СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ SATBAYEV UNIVERSITY

Редокс-реакциялар және редоксиметриялық әдістер.

Дәріс оқытушысы:
PhD, қауымд. профессор
Оңалбек Дамира Дүйсембекқызы
damira.onalbek@gmail.com

Тотығу – тотықсыздану реакциялары

ТТР – бұл әрекеттесуші заттарды құрайтын атомдардың тотығу дәрежесінің өзгеруімен жүретін реакциялар.

Тотығу дәрежесі - бұл зат иондарынан тұратын болжамға негізделген молекуладағы атомның шартты заряды.

Тотығу дәрежесі, кез келген мәнді қабылдай алады: бүтін, бөлшек, оң, теріс:

$K_2^{+1}O^{-2}$ $Na_2^{+1}O_2^{-1}$

$KO_3^{-1/3}$ $F_2^{-1}O^{+2}$

ТТР түрлері:

1.Молекулааралық ТТР - тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш, әртүрлі заттар:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

Молекулааралық ТТР сызбанұсқасы:

$$\text{Тот-ш}_1 + \text{Тот-з-ш}_2 \rightarrow \text{Тот-ш}_2 + \text{Тот-з-ш}_1$$

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Тот-ш}_1 / \text{Тот-з-ш}_1 \\ \text{Тот-ш}_2 / \text{Тот-з-ш}_2\end{array}\right. \text{ жұптар}$$

Мысалы:

$MnO_2 + 4\ HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\ H_2O$

т-ш$_1$ Т-з-ш$_2$ Т-з-ш$_1$ Т-ш$_2$

Жұптар:

MnO_2 / Mn^{2+}

Cl_2 / 2 Cl^-

2. *Молекулаішілік ТТР - тотықтырғыш атом және тотықсыздандырғыш атом бір заттың бөлігі болып табылады*

$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

3. *Диспропорциялық реакциялар – бір химиялық элемент атомы әрі тотықтырғыш, әрі тотықсыздандырғыш болып табылады*

$$3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Егер ТТР сулы ерітіндіде пайда болса, онда әрбір конъюгаттық жұптың сипаттамасы тотығу-тотықсыздану потенциалы (ТТР), $\varphi_{т\text{-}ш/т\text{-}з\text{-}ш}$,В

Анықтамалық әдебиеттер стандартты ТТП береді($\varphi^0_{т\text{-}ш/т\text{-}з\text{-}ш}$).

– 3 пен + 3 В аралығында стандартты ТТП мәндері өзгереді

$$\varphi^0 (Li^+ / Li) = -3{,}045\ В$$

$$\varphi^0 (F_2 / 2F^-) = +2{,}87\ В$$

ТТП неғұрлым төмен болса, соғұрлым тотықсыздандырғыш күштірек және байланысты тотықтырғыш әлсіз болады.

Li – ең күшті тотықсыздандырғыш,

Li^+ – ең әлсіз тотырғыш

ТТП неғұрлым жоғары болса, соғұрлым тотықтырғыш күштірек және онымен байланысты тотықсыздандырғыш әлсіз болады.

F_2 –ең күшті тотықтырғыш,

F^- – ең әлсіз тотықсыздандырғыш

ТТП біле отырып, тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштардың күшін салыстыруға болады :

$\varphi^0 (MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1{,}51$ В

$\varphi^0 (MnO_4^- / MnO_2) = 0{,}60$ В

$\varphi^0 (MnO_4^- / MnO_4^{2-}) = 0{,}56$ В

Тотығу белсенділігі нің төмендеуі $KMnO_4$

Тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштардың күші мыналарға байланысты:

- **табиғаты,**
- **концентрация,**
- **температура,**
- **кейде pH.**

Температура мен концентрацияның заттардың ТТ қасиеттеріне әсері Нернст теңдеуі (1889) арқылы сипатталады:

$$\varphi_{\text{т-ш/т-з-ш}} = \varphi^{0}_{\text{т-ш/т-з-ш}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Т-ш}]}{[\text{Т-з-ш}]}$$

Мұндағы n – берілген немесе қабылданған электрондар саны,
F –Фарадей саны, тұрақты шама 96500 Кл/моль

Неміс физигі және химигі, Берлин университетінің профессоры, 1920 жылғы Нобель сыйлығының лауреаты. Оның негізгі еңбектері ерітінділер теориясы мен химиялық кинетикаға арналған. Гальваникалық элементтер теориясын жасады, термодинамиканың үшінші заңын тұжырымдады



В.Ф.Нернст

1864-1941

T = 298 K кезде

$$2{,}3\frac{RT}{F} = 0{,}0592$$

Осыған байланысты

$$\varphi_{\text{т-ш/т-з-ш}} = \varphi^{0}_{\text{т-ш/т-з-ш}} + \frac{0{,}0592}{n} \lg \frac{[\text{Т-ш}]}{[\text{Т-з-ш}]}$$

Мысалы:

$$\underbrace{MnO_4^- + 8H^+}_{\text{Тотыққан форма}} + 5\,\bar{e} \rightarrow \underbrace{Mn^{2+} + 4H_2O}_{\text{Тотықсызданған форма}}$$

$$\phi = \phi^0 + \frac{0{,}0592}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}][H_2O]^4}$$

ТТР сипаттамасы оның электр қозғаушы күші (ЭҚК немесе Е), В

$$E = \varphi_{т\text{-}ш1/т\text{-}з\text{-}ш1} - \varphi_{т\text{-}ш2/т\text{-}з\text{-}ш2}$$

Мысалы:

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$

Т-ш1 Т-з-ш2

$$MnSO_4 + O_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Т-з-ш1 Т-ш2

$$\varphi^0\ MnO_4^- / Mn^{2+} = 1{,}51\ В$$

$$\varphi^0\ O_2 / H_2O_2 = 0{,}68\ В$$

$$E^0 = 1{,}51 - 0{,}68 = 0{,}83\ В$$

ТТ реакциясының электр қозғаушы күшін есептеу арқылы оның табиғатын анықтауға болады (өздігінен немесе өздігінен жүрмейтін). Ол үшін э.қ.к пен $\Delta_r G$. арасындағы қатынасты орнату қажет

$$\begin{cases} A_{эл} = nFE \\ A_{эл} = -\Delta_r G \end{cases}$$

$$\Delta_r G = -nFE$$

→ **Егер $E > 0, \Delta_r G < 0$ реакция өздігінен жүреді;**

→ **Егер $E < 0, \Delta_r G > 0$ реакция өздігінен жүрмейді.**

Көптеген ТТР қайтымды, сондықтан олардың маңызды сипаттамасы тепе-теңдік константасы (K) болып табылады:

$$\begin{cases} \Delta_r G^0 = -RT\ln K \\ \Delta_r G^0 = -nFE^0 \end{cases}$$

$$nFE^0 = RT\ln K$$

$$\ln K = \frac{nFE^0}{RT}$$

$$K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$$

Егер T = 298К

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,0592}}$$

Биохимиялық реакциялардың көпшілігі тотығу-тотықсыздану болып табылады. Олар денеде маңызды рөл атқарады, екі маңызды қызмет атқарады.

- **1) пластикалық** – күрделі органикалық молекулалардың синтезі;
- **2) энергиялық** – күрделі жоғары молекулалық заттардың (көмірсулар, майлар және ақуыздар) тотығуы кезінде энергияның бөлінуі.



Денені энергиямен қамтамасыз ету 99% ондағы ТТ процестерінің пайда болуымен қамтамасыз етіледі. Оның ішінде көмірсулар мен майлардың тотығуы кезінде барлық энергияның 90%, ал ақуыздардың тотығуы кезінде тек 10% бөлінеді.

Бірқатар препараттардың фармакологиялық әсері олардың ТТ қасиеттеріне негізделген. Тотықтырғыштардың бактерицидтік қасиеттері бар екені белгілі: I_2, H_2O_2, O_3, $KMnO_4$, HNO_3.

$Na_2S_2O_3$ – ауыр металдармен және хлормен улану үшін қолданылатын әмбебап антидот:

$$Pb(CH_3COOH)_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow PbS + Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

$$Cl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\,HCl + S + Na_2SO_4$$

Тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері (редоксметрия) – тотығу-тотықсыздану реакцияларға негізделген, яғни

$$Red_1 + Ox_2 = Ox_1 + Red_2$$

Редокс- әдістердің жіктелуі:

- *Титранттың мінездемесі бойынша:*

Оксидиметрия – титрант ретінде тотықтырғыш ерітінділері қолданылады; *Редуктометрия* - титрант ретінде тотықсыздандырғыш ерітінділері қолданылады.

Анықталатын затпен әрекеттесетін реагенттің табиғаты бойынша (кесте)

Тотығу-тотықсыздану титрлеудің түрлері: тура, кері, жанама.

$$M(^1/_zA) = M(A)/z; \quad c(^1/_zA) = zc(A),$$

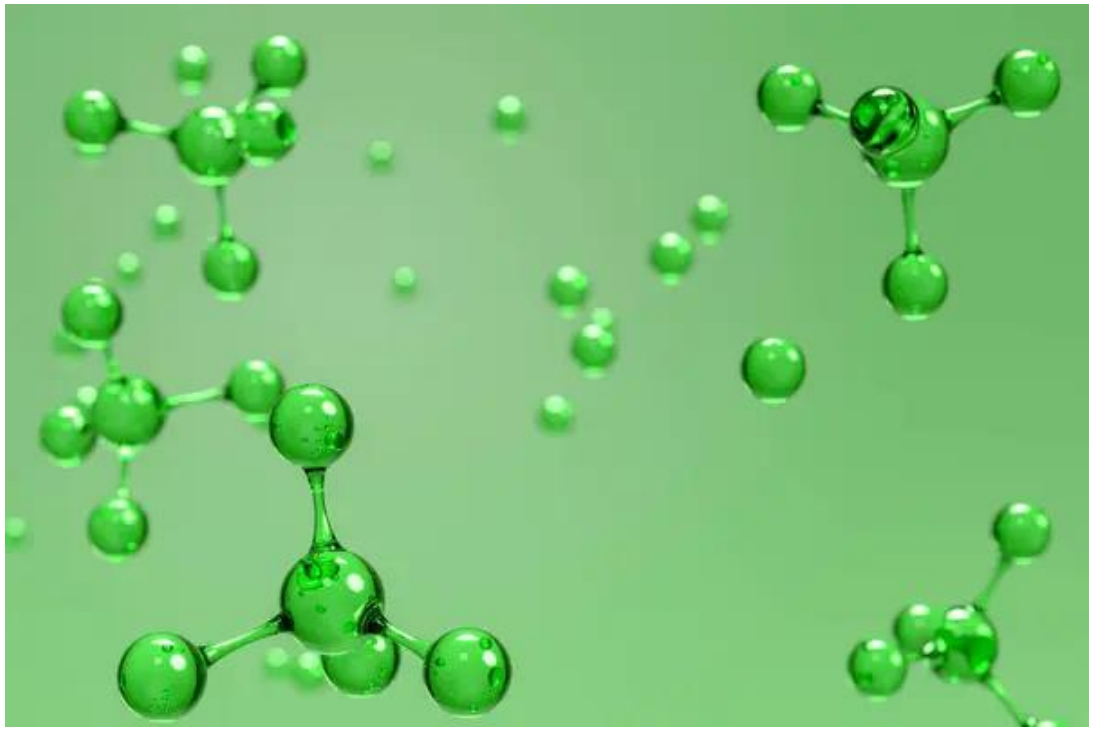
Мұндағы M(A) және c(A) – А заттың мольдік массасы мен мольдік концентрациясы

Тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері

Әдістің аталуы	Стандартты ерітінді (титрант)	Титрант жүйесінің жартылай реакциясы	E^0, В	Әдістің ерекшеліктері	
Перманганатометрия	$KMnO_4$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	1,51 1,69 0,60	Индикаторсыз әдіс, pH-тың кең аралығында қолданады	
Броматометрия	$KBrO_3$	$BrO3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	1,52	Индикатор – метил-сары-қызғылт Күштіқышқыл ортада жүргізеді	
Цериметрия	$Ce(SO_4)_2$	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	1,44	Индикатор - ферроин. Күшті қышқыл ортада жүргізеді	
Бихроматометрия	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 2H_2O$	1,33	Индикатор - дифениламин. Күшті қышқыл ортада жүргізеді	
Нитритометрия	$NaNO_2$	$NO2^- + 2H^+ + e^- = NO + H_2O$	1,20	Сыртқы индикатор - иодид-крахмал қағазы. Әлсіз қышқыл ортада жүргізеді	
Иодиметрия	I_2	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,54	Индикатор - крахмал	
Титанометрия	$TiCl_3$	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ti^{3+} + H^2O$	0,1	Индикатор – метилен көгі. Қышқыл ортада жүргізеді	
Иодометрия	$Na_2S_2O_3$	$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0,09	Индикатор - крахмал. Қосымша реагент - KI. Әлсіз қышқыл немесе бейтарап ортада жүргізеді.	

Реакцияларға қойылатын талаптар:

- Реакциялар аяғына дейін жүру керек ($К_{т/т}$);
- Реакциялар жоғары жылдамдықпен жүру керек;
- Реакциялар стехиометриялық болу керек;
- Бөгде реакциялар жүрмеу керек;
- Құрамы белгілі қосылыстар түзілуі керек;
- Титрлеудің соңғы нүктесі индикатормен немесе индикаторсыз *дәл* және *анық* анықталуы тиіс



Тотығу-тотықсыздану титрлеудің индикаторлары

- Тотығу-тотықсыздану реакцияға қатысатын *индикаторлар* (мысалы, KMnO4 ерітіндісі);
- Тотықтырғыш немесе тотықсыздандырғышпен спецификалық реакцияға қатысатын және түсті қосылыстар түзетін қосылыстар (*спецификалық индикаторлар*, мысалы, крахмал ерітіндісі);
- *Редокс индикаторлар* – жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалына байланысты өзінің түсін өзгертетін заттар.

Қайтымды индикаторлар
-э.н. (немесе э.н. аймағында) жүйенің белгілі потенциалында өзінің түсін қайтымды өзгертетін және бұзылмайтын заттар (дифениламин, ферроин, фенилантранил қышқылы, т.б.)

Қайтымсыз индикаторлар *– э.н. (немесе э.н аймағында) жүйенің белгілі потенциалында өзінің түсін қайтымсыз және бұзылатын заттар (метилсары, метилқызғылт, бейтарап қызыл, т.б.)*

Қайтымды редокс-индикаторлар

Индикатордың *тотыққан* және *тотықсызданған* формалары әртүрлі түсті болады және ерітіндінің белгілі потенциал шамасында түсі өзгеруі байқалады.

$$\mathbf{Ind_{Ox} + ne = Ind_{Red}} \qquad E = E^0 + \frac{0.058}{n} lg \frac{[Ind]_{Ox}}{[Ind]_{Red}}$$

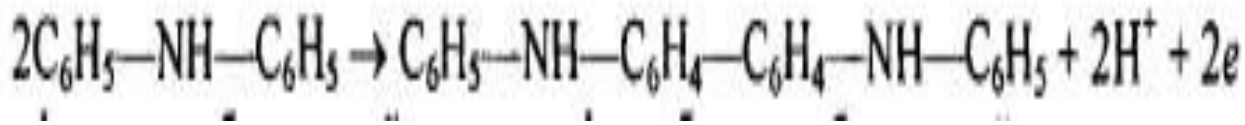
$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{[Ind]_{Ox}}{[Ind]_{Red}} = \dfrac{1}{10} \\ \dfrac{[Ind]_{Ox}}{[Ind]_{Red}} = \dfrac{10}{1} \end{array}\right\} \quad \Delta E = E^0 \pm \frac{0.058}{n}$$

Тотығу-тотықсыздану индикаторлар

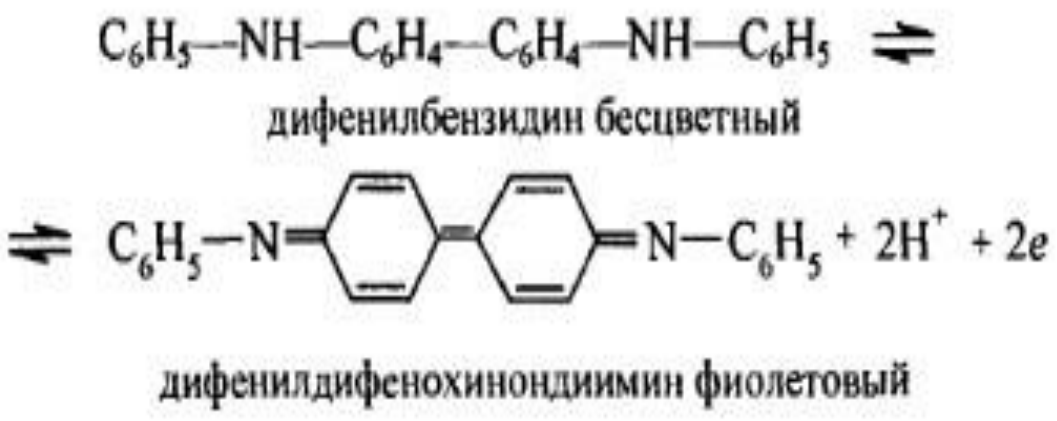
Индикатор	Түсі		Стандартты потенциал E^0, В $[H^+]$=1 моль/л
	Тотыққын түрі	Тотықсызданған түрі	
Дифениламин	көк	түссіз	+0,76
Фенилантранил қышқылы	күлгін-қызыл	түссіз	+1,08
Метиленді көк	көк	түссіз	+0,53
2,3Дифениламин карбон қышқылы	күлгін	түссіз	+1,26
Ферроин	Ашық көк	қызыл	+1,06
Дифениламиназо сульфон қышқылы	Қызыл-күлгін	түссіз	+0,84

- **Дифениламин**

$C_6H_5 – NH – C_6H_5$ (қайтымды редокс-индикатор)



дифениламин түссіз — дифенилбензидин түссіз (қайтымсыз реакция)

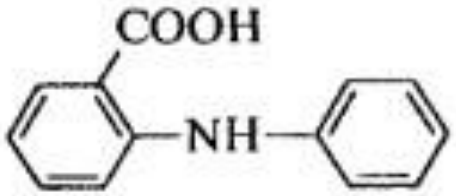


$$\Delta E = (0.76 \mp 0.0295)\text{B}$$

E <0.73 В – индикатор түссіз
E>0.79 – индикатор көк түсті

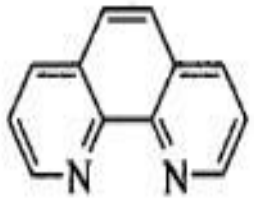
Фенилантранил қышқылы

$$\Delta E = (1,08 \mp 0.058)\text{В}$$



Ферроин (Fe(II) +ортофенантролинмен комплекс)

$$[FeL_3]^{3+} + e = [FeL_3]^{2+}$$



Тотыққан форма
(ашық көк)

Тотықсызданған форма
(қызыл)

$$\Delta E = (1,06 \mp 0.058)\text{В}$$

Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығын тұрғызу

100.0 мл 0,1 моль/л Fe(II) ерітіндісін 0,1 моль/л $Ce(SO_4)_2$ ерітіндісімен титрлейміз.

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

$$E_1 = E_1^0 + 0.058lg\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \qquad E_2 = E_2^0 + 0.058lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_1^0 = 1.44\text{В} \qquad E_2^0 = 0,77\text{В}$$

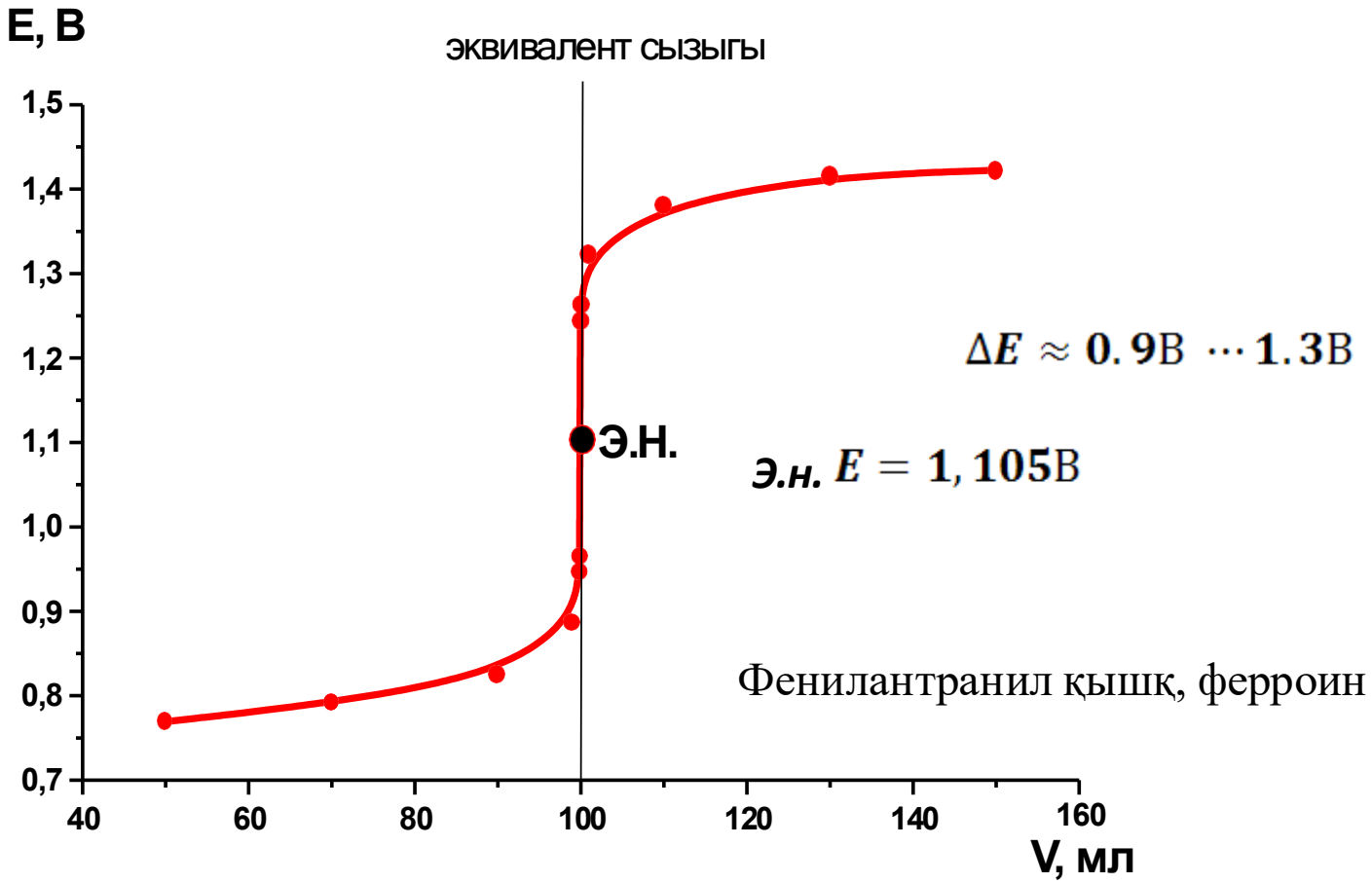
Титрлеу барысында редокс-потенциалды келесі нүктелерде есептейміз:

1) Э.Н. дейін
2) Э.Н.
3) Э.Н. кейін

Fe(II) церий сульфат ерітіндісімен титрлеген кезде редокс-потенциады есептеу нәтижелері

V(T), мл	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$	$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$	E, В
50	1	—	0,770
70	2,33	—	0,792
90	9	—	0,826
99	99	—	0,888
99,90	999	—	0,947
99,95	1999	—	0,965
100	—	—	1,105
100,05	—	0,0005	1,245
100,10	—	0,001	1,263
101	—	0,01	1,322
110	—	0,10	1,381
130	—	0,30	1,415
150	—	0,50	1,422

13



Fe(II) церий (IV) сульфат ерітіндісімен титрленген кезде теориялық титрлеу қисығы

Қорытынды:

1) Егер тотығу-тотықсыздану реакцияда сутек-иондары мен гидроксид-иондары қатыспаса, Э.Н. редокс-потенциал келесі формула бойынша есептеледі:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

2) *Тотығу-тотықсыздану қисығының эквивалентті бөлегіне келесі факторлар әсер етеді:*

- тотығу-тотықсыздану реакцияға қатысатын жұптардың реалды тотығу-тотықсыздану потенциалдары;
- Редокс-жұптардың тотыққан және тотықсызданған формаларының концентрациясы;
- Ерітіндінің pH;
- Температура;
- Ерітіндінің иондық күші.

НАЗАРЛАРЫҢЫЗҒА РАХМЕТ!