Mühazirə VI

**Oksidləşmə-Reduksiya reaksiyaların analitik əhəmiyyəti.**

Bir çox analiz üsulları elektron mübadiləsi ilə müşayət olunan oksidləşmə- reduksiya reaksiyaların istifadə olunmasına əsaslanır. Potensialın təyin edilməsi üçün Nernst-Peters düsturundan istifadə olunur.



E0- standart potensial, R-universal qaz sabiti (8, 314), F-Faradey sabiti (96500), T-mütləq temperatur, T = 2430 + t0C, n-oksidləşmə dərəcəsində iştirak edən elektronların sayı, aok-oksidləşmə formanın fəallığı, ared-reduksiya formanın fəallığıdır. Əyər bu kəmiyyətlərin ədədi qiyməti düsturunda yerinə yazılarsa və natural laqarifmadan onluq laqarifmaya keçsək

Ln = 2,305lg t = 200C göstərsək, onda

E = E0 + 

Əgər yerinə yazsaq, onda 

Yəni, sistemin potensialı standart potensiala bərabər olur. Ola bilər ki, reaksiyada iştirak edən reduksiyaedici-oksidləşdirici cütlərdən biri bərk və ya qaz formasında olsun, belə olduqda Nernst düsturuna yalnız maye fazada olan formanın qatılığı yerləşdirilir. Məsələn: Fe+2/Fe+3 bərk.

 

Cl(qaz) / 2Cl- maye: 

Oksidləşmə-reduksiya ların gedişində ola bilər ki, H+ ionları iştirak etsin. O halda həmin ionların fəallığı və ya molyar qatılığı düsturda öz əksini tapmalıdır. Bunun üçün əvvəlcə oksidləşmə-reduksiya reaksiyaların ion elektron tənliyi tərtib edilir və H+ ionların hansı formalı tərkibində olduğu müəyyənləşdirir.

Məs:  -turşu mühitdə *Mu+2-*ə qədər reduksiya olunur. Bu reaksiyanın elektron-ion tənliyi bu cür tərtib olunur: (burada, H+ də oksidləşdirici formaya aid edilir, çünki elektron qəbul edir)





Burada, H2O-nun qatılığı sabit olduğu üçün yazılmır.

Oksidləşmə-reduksiya yarım reaksiyanın tənliyi tarazlıq sabiti ilə xarakterizə olunur. Məs: oksidləşən forma n sayda elektron qəbul edib, reduksiya formasına keçir.

*Ok + n e → red *

Burada, bu kəmiyyət oksidləşmə formasının elektron fəallığı yəni, onun elktron qəbuletmə qabiliyyətini göstərir. Təcrübədə çox vaxtı elektron-fəallıq əvəzinə onun göstəricisi, yəni pe işlədilir. Ədədi qiymətcə, pe= lg[e] işarə olunur. Bunu nəzərə almaqla tarazlıq sabiti düsturu loqaraifmalasaq:



Bunların hamısının əks qiymətini göstərsək.







 





Əgər 

 

 

 bu Nernst düsturuna oxşardır.

Burada əməliyyat aparsaq:







 



 - bu düstur oksidləşmə-reduksiya yarım reaksiyalarının tarazlıq sabitinin düsturudur.

Bu qayda üzrə, oksidləşmə-reduksiya prosesinin tam reaksiyanın ümumi tarazlıq sabitini hesablamaq olar. Bunun üçün nəzərə almalıyıq ki, ümumi reaksiya iki yarımreaksiyanın cəmidir.

IOK1-1ne →red1

Iired2 →OK2 +ne

Bu formalardan alınır ki, OK1 + red2 →red1 + OK2

Kütlələrin təsiri qanununa görə  bunu müəyyən etmək üçün reaksiyada işlənən maddələrin qatılığı və ya fəallığı məlum olmalıdır. Bu olmadıqda Nernst düsturunun köməyilə tarazlıq sabiti üçün müvafiq düstur çıxarılır. Bunun üçü hər bir oksidləşmə-rduksiya cütünə görə Nernst düsturu tətbiq olunur:









Buradan  -tam oksidləşmə-reduksiyalarının tarazlıq sabitidir. Tarazlıq sabiti 2 cəhətdən əhəmiyyət kəsb edir:

Reaksiyanın istiqamətini müəyyən etməyə imkan verir. Əgər K >1 olarsa, o zaman oksidləşmə-reduksiya soldan sağa, yəni reaksiya məhsullarının alınma istiqamətinə yönəlir. Əgər K <1 olarsa, reaksiya başlanğıc məhsulların istiqamətinə yönəlir, yəni reaksiya getmir.

Məs: 1. 

  

 >>>1-reaksiya məhsulunun alınması istiqamətində gedir.

2. 

 

<<<1

Reaksiya gedir, yəni reagentlərin alınması istiqamətinə yönəlir.

2. Reaksiyanın tam getməsini müəyyən edir. Kimyəvi analizdə tam gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyaların tarazlıq sabiti K böyük olmalıdır. 108-dən . Belə olduqda maddənin 99, 99%-i reaksiya məhlulu şəklində keçir. Əgər K > 108 olarsa  > 108 olmalıdır.

 > 8,  > 8 ∙ 0,059 = 0,48 V

Tutaq ki, oksidləşmə reduksiya reaksiyası bir elektron mübadiləsi ilə gedib.

  > 0,48 V

  > 0,24 V

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına təsir edən amillər:

1) pH 2) temperatur 3) katalizator 4) qatılıq 5) kənar ionlar 6. həlledicinin təbiəti 7) mühitdə rəqib reaksiyaların olması.

pH-ın təsiri. pH-dan asılı olaraq elementin oksidləşmə dərəcəsinin eyni vahid qədər dəyişməsi dəyişən potensialın müxtəlif qiymətlərində baş verir. Məs: bunu Cr3+  ionu misalında göstərək. Turş mühitdə Cr3+ ionu şəklində olar. Əgər  -ionuna keçərsə  

Qələvi mühitdə Cr3+ ionu 2 şəkildə ola bilər:

 

Bu iki misaldan göründüyü kimi, pH-ın ədədi qiyməti artdıqda, yəni qələvi mühitdə OH potensialı azalır, bu da oksidləşmə formasının oksidləşdirici xassəsini azaldır. Turş mühitdə, yəni pH azaldıqda, H+ ionları artdıqda potensial da artır. Buna müvafiq oksidləşmə formasının oksidləşdirici xassəsi də çoxalır, reduksiyaedici formasının reduksiyaedici xassəsi də artır, pH-ı dəyişdikdə, nəinki, potensialın ədədi qiyməti dəyişir, fərqli reaksiyanın məhsulları alınır: Məs: bunu  anionun reduksiya reaksiyasında göstərək.

 (turş mühit)  V

 (neytral mühit)

 V

 (qələvi mühit)

 V

Burada,  anionun pH-dan asılı olaraq reduksiya olunma mexanizmini belə izah etmək olar ki, turş mühitdə reaksiya prosesində iştirak edən praton anionundan O2 -ni tam qoparıb çıxarır və reduksiya tam gedir və Mn+2 alınır. Qələvi mühitdə isə reduksiya prosesi çətinləşir, O2 vermədən başa çatır. Bu misallardan görünür ki, pH oksidləşmə-reduksiya reaksiyanın gedişinə kifayət dərəcədə təsir göstərən amildir. pH-ı dəyişməklə nəinki reaksiyanın sürətini artırmaq olur, hətta reaksiyanın istiqamətini tənzimləmək mümkündür. Bunu 2 misalın qarşılıqlı reaksiyanın timsalında görmək olar.

Cr2O7/2Cr+3 Fe+3/Fe+2 (Cm = 0,1 m/l) reduksiya cütləri arasında gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları pH-dan asılı olaraq müxtəlif istiqamətlərdə gedə bilər. Şərti olaraq reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığın 0,1 mol/l götürək . Cr-un oksidləşmə-reduksiya cütlüyü üçün





 



 

  *1,06 >> 0,77 V*

Deməli, burada Cr2O7  daha qüvvətli oksidləşdiricidir çünki, onun potensialı çoxdur. Onun potensiala malik reduksiya cütü kiçik potensiallı reduksiya cütü üçün oksidləşdiricidir.

 *(pH=6)*

*0,50V <<<0,77 V pH=6 o*lduqda Fe3+ kationu  anionuna nisbətən daha güclü oksidləşdiricidir. Buna görə pH = 6 olduqda reaksiya getmir.

Temperaturun təsiri. Temperatur artdıqca potensial da artır 0,059-bu əmsal t = 250 C temperaturda uyğun gəlir. T=273+25=998K t=300  onda 0,06, t = 200 olarsa, onda 0,058 olar. Temperaturdan asılı olaraq misal artıb azala bilir.

Katalizator- çox güclü amildir. Məs; (NH4)2S2O8. Bu çox zəif oksidləşdiricidir. Buna görə də üçvalentli Cl+3 Cl-→Cl+4

Lakin katalizator kimi Ag+ kationu: Mn+2 -5e →Mn+7 oksidləşdirir.

Qatılıq –Nernst düsturunda belə ifadə olunur: Oksidləşdiricinin qatılığı artdıqca reduksiyaedicinin qatılığı azalanda kəsirin qiyməti çoxalır və potensialın ədədi qiyməti artır. məs:

 : əgər olarsa onda  V olar.

əgər olarsa, onda Nernst düsturundan potensialın ədədi qiyməti

*E=0,77 + 0,59 lg 1000=0,77 +0,063 = 0,77 + 0,18 = 0,95* 

Kənar ionlar – mühitdə olduqda ion qüvvəsi artır. İon qüvvəsinin artması ilə oksidləşmə və reduksiya formasının fəallığı azalır.Bu da reaksiyaya öz mənfi təsirini göstərir.

Həlledicinin təbiəti – reaksiyanın gedişinə belə təsir edir. Bu təsiri onunla izah etmək olar ki, həlledici molekulları reduksiya cütlə solvat əmələ gətirir və onun reaksiyada iştirak etmə qabiliyyətini məhdudlaşdırır. Həlledici dəyişdikdə həm potensial, həm də reaksiyanın xarakteri dəyişir.

Rəqib reaksiyalara, çökmə, komoleksəməgəlmə və ekstraksiyanı göstərmək olar. Bunlar mühitdə olduqda reduksiya cütünün birini reaksiyaya cəlb edir və beləliklə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının istiqamətini məhdudlaşdırır.