

12-MARUZA: GALVANIK ELEMENTLAR. METALLARNING AKTIVLIK QATORI.

Oksidlovchi-qaytaruvchi xossalari bo'yicha hamma moddalarni 3-guruhgaga bo'lish mumkin:

1. Faqat oksidlovchi b?ladigan moddalar.

Bunday moddalar molekulalaridagi oksidlanish darajalarini ?zgartiradigan elementlar yuqori oksidlanish darajasida b?ladilar.

Muhim oksidlovchilar

Element	Yuqori oksidlanish darajasi	Oksidlovchilar va misollar
P.	+5	HNO ₃
Mn	+7	KMnO ₄
Cr	+6	K ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ CrO ₄
Pb	+4	PbO ₂
F	0	F ₂
Bi	+5	KSIO ₃
S	+6	H ₂ SO _{4(konst)}

Yuqori oksidlanish darajasidagi atomlar faqat elektron biriktirib olib, ?zlarining oksidlanish darajalarini pasaytiradilar.

2. Faqat qaytaruvchi b?ladigan moddalar. Bunday moddalar molekulalardagi oksidlanish darajalarini ?zgartiradigan elementlar quyi oksidlanish darajasida bo'ladilar.

Muhim qaytaruvchilar

Element	Quyi oksidlanish darajasi	Qaytaruvchilar
N	-3	NH ₃
S	-2	H ₂ S
Cl, Br, J	-1	HCl, HBr, HJ
P	-3	PH ₃
H	-1	NaH, CaH ₂
Metallar	0	Al, Zn, Mg, Cu, Fe...

Quyi oksidlanish darajasidagi atomlar faqat elektron beradilar va ?zlarining oksidlanish darajalarini oshiradilar.

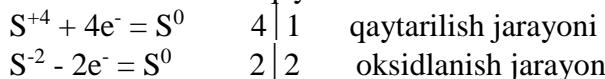
3. Ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi b?lish mumkin b?lgan moddalar (reakstiyaning ikkinchi ishtirokchisiga va reakstiya sharoitiga bog'liq holda).

Element	Quyi oksidlanish darajasi	Qaytaruvchilarga misollar
N	0,+3	N ₂ , HNO ₂
S	0,+4	S, SO ₂ , H ₂ SO ₃
Fe	+2	FeSO ₄ , FeCl ₂ , FeO

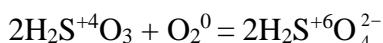
Oraliq oksidlanish darajasidagi atomlar elektron berib yoki elektron qabul qilib, ?zlarining oksidlanish darajalarini yoki oshiradilar yoki pasaytiradilar.

Masalan: H₂S⁺⁴O₃ + 2H₂S⁻² = 3S⁰ + 3H₂O

oksidlovchi qaytaruvchi



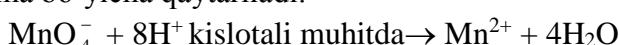
Bu reakstiyada H₂SO₃ oksidlovchi xossasini namoyon qiladi, chunki u ancha kuchli qaytaruvchi H₂S bilan ta'sirlashadi.

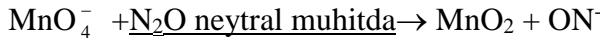
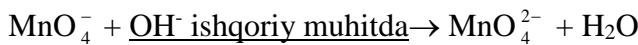


qaytaruvchi oksidlovchi

Oksidlanish – qaytarilish reakstiyalarida muhitning roli.

Oksidlanish - qaytarilish reakstiyalarining borishi va yo'nalishi muhitning yo'liga bog'liq bo'ladi. Masalan: kaliy permanganat oksidlanish – qaytarilish reakstiyalarida eritma muhitiga qarab quyidagi sxema bo'yicha qaytariladi:



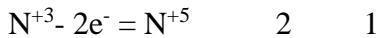
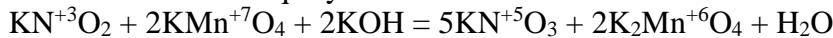


Buni aniq misollarda ko'rib chiqaylik:

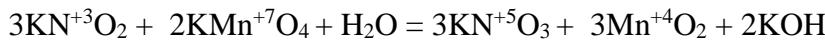
1. Kislotali muhitda



2. Ishqoriy muhitda



3. Neytral muhitda



Oksidlanish - qaytarilish reakstiyalarida eritma muhitini hisobga olish, reakstiyalarning yo'nalishini aniqlashda va ularni to'g'ri echishda muhim ahamiyatga ega.

Nernst tenglamasi. Oksidlanish-qaytarilish reakstiyalarining yo'nalishi.

Eritmadagi moddaning oksidlanish - qaytarilish aktivligini miqdoriy tavsiflash uchun elektrod potenstiali yoki oksidlanish qaytarilish potenstiali (E) dan foydalilanadi. Elektrod potenstialining yuzaga chiqish mohiyati quyidagicha: Agar biror metallni (Me) o'z ioni bo'lган eritmaga tushirsak, metall bilan eritma orasida potenstiallar ayirmasi yuzaga keladi. Bunga elektrod potenstiali deyiladi. $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- = \text{Me}^0$

Elektrod potenstiali metall tabiatiga, eritmadagi metall ionining konstentrasiyasiga (aktivligiga) bog'liq bo'ladi.

Metallning standart elektrod potenstiali deb, ayni metall konstentrasiysi 1gion/l bo'lган o'z ioni eritmasiga tushirilganda va standart vodorod elektrodiga nisbatan o'lchangan potenstialiga aytildi.

Elektrod potenstiali qiymatini oksidlangan va qaytarilgan modda konstentrasiyasi va temperatura orasidagi bog`liqlik Nernst tenglamasi bilan ifodalananadi:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{ok}}{C_{kaü}}$$

E° – standart elektrod potenstiali, R – gazning universal doimiysi, T – absolyut temperatura $^{\circ}\text{K}$, n – oksidlanish – qaytarilish reakstiyalarida ishtirok etadigan elektronlar soni, F – Faradey soni. O'zgarmas qiymatlarni:

$$T = T^{\circ} + t = 298^{\circ}\text{K}, R = 8,31\text{Dj/mol·grad}, F = 96500 \text{ Kl} \text{ va } \ln = 2,3 \lg \text{o'rniqa qo'yib: } \frac{8,31,298,2,3}{96500} = 0,059$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{ok}}{C_{kaü}}$$

Bu tenglamaga Nernst tenglamasi deyiladi va oksidlanish – qaytarilish sistemasida real potenstiallarni aniqlashda foydalilanadi.

Metallarni, ularning standart elektrod potenstiali ortib borishi tartibida joylashtirib, metallarni elektrokimyoiy kuchlanish katorini olamiz:

Li, Rb, Ba, Cs, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au ...

Kuchlanishlar qatori metallarning kimyoviy aktivligini tavsiflaydi:

1. Kuchlanishlar qatorida metall qanchalik chapda tursa, u shunchalik kimyoviy aktiv, shunchalik oson oksidlanadi va o'z ionlaridan qiyinroq qaytariladi.

2. Bu qatordagi suvni parchalamaydigan har bir metall o'zidan keyingi metallarni ularning tuzlari eritmasidan siqib chiqarsada (qaytariladi).

3. Vodoroddan chapda joylashgan har bir metall suyultirilgan kislotalarda vodorodni siqib chikaradi.

4. Kuchlanishlar qatorida berilgan ikki metall bir – biridan qanchalik uzoqda joylashgan bo'lsa, ulardan tuzilgan bimetallik galvanik elementning EYuKi shunchalik katta bo'ladi.

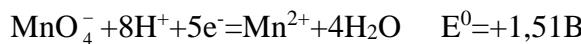
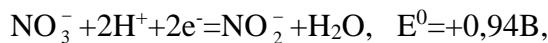
Oksidlanish - qaytarilish reakstiyalari amalda keng qo'llaniladi. Shuning uchun jarayon qaysi y?nalishda boradi, umuman ayni reakstiya berilgan sharoitda boradimi yoki y?qmi ekanligini bilish juda muhimdir.

Har bir oksidlanish - qaytarilish elektrod reakstiyalari faqat elektrod va unga muvofiq tuzi eritmasi bilan ajralgan chegaralargina boradi. Har bir oksidlanish va qaytarilish jarayonlarida ionlar ishtirokida boradigan oksidlanish - qaytarilish eanjirini tuzish mumkin, bunda elektrodlar - platinali yoki grafitli ?zgarmaydi, oksidlanish - qaytarilish maxsulotlari eritmada qoladi, elektrodlarda ajralib chiqmaydi.

Kaliy permanganatni natriy nitrit bilan qaytarilish reakstiyasi misolida k?raylik. Quyidagi galvanik elementni tuzamiz:

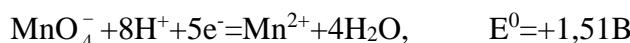


Elektrodlardagi elektrod jarayonlari:

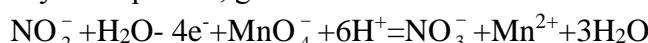


Bu galvanik elementda NaNO_2 eritmasida b?lgan elektrod potenstiali kam, shuning uchun zanjir tutashtirilganda jarayon elektronni chiqishi bilan boradigan elektroddagi reakstiya tomon boradi: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$, $E^0 = -0,94\text{B}$

$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ elektrodda elektronlarni biriktirib olish reakstiyasi boradi :



Bitta o‘z-o‘zidan boradigan elektrod reakstiyasini va uningta’sirida boradigan ikkinchi elektrod reakstiyasini qo’shib, galvanik elementda ?z-?zidan boradigan umumiyl reakstiya tenglamasini yozamiz:

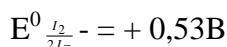
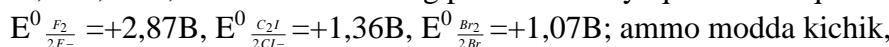


1 va 2 elektrod potenstiallarni qo’shib elementni EYuKni topamiz: $EYuK = -0,94 + 1,51 = +0,57$. EYuK ning musbat qiymati umuman reakstiyani ?tish imkonini tasdiqlaydi.

Oksidlanish-qaytarilish potenstiallarini qiymatiga qarab, reakstiyalarning yo‘nalishi aniqlanadi. Reakstiyaning yo‘nalishi bir elektroddan ikkinchi elektrodga elektronlarning o‘z-o‘zidan o‘tishi bilan aniqlanadi. Yuqoridagi misolimizda reakstiya chapdan ?ngga boradi.

Ko‘pchilik hollarda suvli eritmada 2 moddaning o‘zaro birikishi aniqlash muhimdir.

Masalan, galogenlar ta’sirida Fe^{2+} -ni Fe^{3+} ga ?tkazish mumkinmi? Temir uchun $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ $E^0 = +0,77\text{B}$, ftor, xlor va bromlarning potenstiallari yuqori muvofiq ravishda:



Potenstial qiymatlari yuqori bo’lgan reakstiyalarnigina o‘tish imkoniyati bor, masalan xlor bilan:

$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$, $E^0 = +1,36\text{B}$. Bu sharoitda temir uchun faqat teskari reakstiyani imkoniyati bor, ya’ni: $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$, $E^0 = -0,7\text{B}$.

O‘z-o‘zidan boradigan umumiyl reakstiya tenglamasi:

$\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+}$ bo’ladi. Uni tavsiflaydigan EYuK = $1,36 - 0,77 = 0,59\text{V}$. EYuKning musbat qiymati oksidlanish qaytarilish reakstiyasining umuman borishidan dalolat beradi. Shunday qilib ftor, xlor, brom Fe^{2+} ni Fe^{3+} ga aylantira oladi. Iodda uning potenstiali kichik bo’lgani uchun bunday reakstiya bormaydi. Iod bilan aksincha teskari reakstiya:

