

**Міністерство охорони здоров'я України**  
**Запорізький державний медичний університет**

*Кафедра токсикологічної та неорганічної хімії*



# **ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ**

*Навчальний посібник*

Для викладачів та студентів фармацевтичного факультету

**Запоріжжя 2014**

*Затверджено на засіданні кафедри токсикологічної і неорганічної хімії,  
протокол № 6 від 10 січня 2014 року.*

*Розглянуто та затверджено цикловою методичною комісією з  
фармацевтичних дисциплін, протокол № 5 від 23 січня 2014 року.*

*Затверджено на засіданні Центральної методичної ради ЗДМУ,  
протокол №1 від 25 вересня 2014 року.*

**Авторський колектив:**

Василега-Дерибас М. Д., Панасенко О. І., Буряк В. П., Парченко В. В.,  
Кремзер О. А., Мельник І. В., Постол Н. А., Куліш С. М., Гоцуля А. С.,  
Щербина Р. О., Сафонов А.А., Саліонов В.О.

**Рецензенти:**

**Романенко М. І.** доктор фармацевтичних наук, професор кафедри біохімії  
та лабораторної діагностики Запорізького державного медичного  
університету,

**Книш Є. Г.** доктор фармацевтичних наук, професор,  
завідувач кафедри управління і економіки фармації, медичного і  
фармацевтичного правознавства Запорізького державного медичного  
університету.

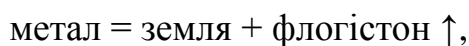
**Окисно-відновні реакції** : навч. посіб. для викладачів та  
студентів фармац. ф-ту / М. Д. Василега-Дерибас [та ін.]. – Запоріжжя  
: [ЗДМУ], 2014. – 176 с.

## ДО ІСТОРІЇ ВЧЕННЯ ПРО ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ

З окислювально-відновними перетвореннями і передусім процесом горіння, людина познайомилась ще в сиву давнину. Пізніше — в епоху бронзи та заліза — «хімічний» вогонь використовують не лише для обігрівання житла і приготування їжі, а й для виплавлення металів з руд та їх обробки — кування і гартування. Тоді ж стали відомі і процеси корозії бронзових та залізних виробів.

Так, крок за кроком, нагромаджувався практичний досвід використання окислювально-відновних перетворень. Чимало їх було відкрито ще алхіміками.

Переворот у поглядах щодо природи окислювально-відновних перетворень і насамперед процесів горіння, обпалювання руді металів зробили представники флогістонної хімії (у працях Й. Бехера, Г.Е. Шталя і їх послідовників — К. В. Шеєле, Дж. Прістлі, Г. Кавендіша та ін.). Згідно з поглядами флогістиків під час горіння речовин звільнюється невловима вогняна матерія — «флогістон». Потім метали та інші горючі тіла перетворюються на «землі» із збільшеною масою. Горіння, на їх думку, було процесом розкладу:



а виплавлення металу з руди («землі») шляхом відновлення останньої деревним вугіллям у розжареній печі — процесом сполучення зі зменшенням маси:



Вільний водень флогістики вважали чистим флогістоном, бо, згораючи, він не утворює «землі», а деревне вугілля — майже чистим флогістоном, оскільки після свого "згорання лишало трохи попелу, тобто «землі». Дж. Прістлі назвав добутий ним кисень «дефлогістованим повітрям». Він вважав, що горючі речовини енергійно згорають у ньому, віддаючи свій флогістон цьому цілком позбавленому вогняної матерії газу. З цієї причини К.В. Шеєле вперше добутий ним вільний хлор назвав «дефлогістованою мурієвою кислотою», тобто соляною кислотою, у якій відняли водень.

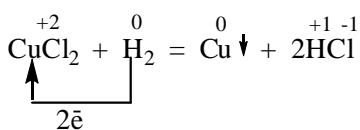
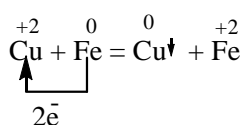
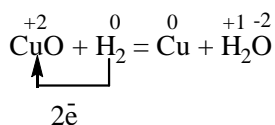
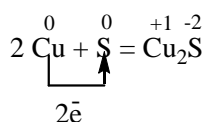
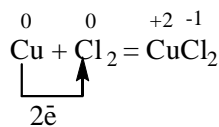
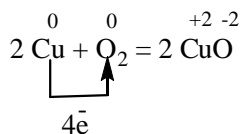
Флогістики нехтували фактом, що в результаті горіння або, наприклад, окислення металу маса тіла, яке горить, збільшується. М. В. Ломоносов, формулюючи принцип збереження речовини, виступав як супротивник флогістичного пояснення горіння.

Хоч теорію флогістону роздирали внутрішні протиріччя, зокрема, припущення про від'ємну масу «вогняної матерії», все ж це вчення заповонило уми хіміків XVII—XVIII ст., оскільки містило в собі раціональне зерно наукової істини. На думку Б. В. Некрасова, таким зерном була глибоко прихована в цій теорії і ще невідома на той час електронна природа окислювально-відновних процесів. Якщо під флогістоном розуміти саме електрони, то ця теорія набуває стрункої логічної довершеності. За висловом Ф. Енгельса, «хімія... звільнилась від алхімії за допомогою флогістонної теорії».

Нищівного удару вченню про флогістон завдав видатний французький хімік А. Лавуазьє, встановивши кількісний склад повітря і розпізнавши у «вогняному повітрі» Шеєле і «дефлогістованому повітрі» Прістлі нову просту речовину — кисень. Він уперше пояснив процеси горіння і дихання взаємодією речовин з киснем, яка протікає із вивільненням енергії. Лавуазьє зробив революційний переворот у науці, а саме — «...поставив на ноги всю хімію, яка в своїй флогістонній формі стояла на голові».

Отже, після відкриття кисню і виявлення його ролі у хімічних перетвореннях цей елемент, за влучним висловом І.Я. Берцеліуса, став «віссю, навколо якої оберталася вся хімія». Тому й не дивно, що наприкінці XVIII — на початку XIX ст. під окисленням розуміли процес утворення оксидів, або у ширшому розумінні — взаємодію речовин з киснем. Обернений процес, тобто збіднення хімічних сполук на кисень, називали відкисленням або відновленням. Але вже в першій чверті XIX ст. було відкрито галогени. Хіміки почали вивчати взаємодію галогенів з різними речовинами, вони синтезували і дослідили велику кількість сполук цих елементів. Сталося так, що хімія галогенів якоюсь мірою відсунула хімію кисню та кисневих сполук на задній план. Разом з тим

виявилось, що галогени, а також сірка, реагують з металами й воднем так, як кисень:

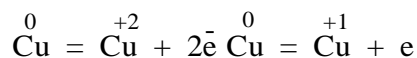


Розглянувши електронні переходи, бачимо, що реакції взаємодії міді з хлором і сіркою за своїм характером нічим не відрізняються від сполучення міді з киснем. А витіснення міді залізом з розчинів її солей нагадує взаємодію водню з оксидом міді (II).

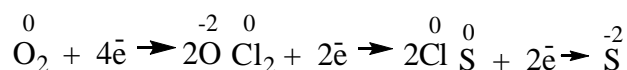
Відкриття Д. І. Менделєєвим періодичного закону, створення теорій будови атома та електронної природи хімічного зв'язку розкрили істинну суть окислювально-відновних реакцій. У світ нових відкриттів і здобутків науки стало очевидним, що окислення й відновлення є двома взаємозв'язаними і взаємозумовленими протилежностями, двома сторонами єдиного процесу окислення-відновлення. Ось чому такі реакції називаються окислювально-відновними. Такі перетворення речовин є яскравим виявом одного з основних законів діалектики - закону боротьби і єдності протилежностей.

Звернемося, до згаданих вище реакцій міді з киснем, хлором та сіркою. За теорією будови атома *відновник*— це атом або іон елемента, який у процесі реакції віддає певну кількість електронів і сам при цьому окислюється, підвищуючи свій ступінь окислення. Таким чином, процес втрати і одночасної віддачі електронів атомом чи іоном будь-якого елемента називається

окисленням. У наведених реакціях відновником є металічна мідь, а точніше — атоми міді, які окислюються:



З погляду електронної теорії *окисником* є відповідно атом чи іон елемента, що приєднує електрони, тобто відновлюється, знижуючи свій ступінь окислення. Процес приєднання електронів атомом або іоном елемента називають *відновленням*. У реакціях взаємодії металічної міді з киснем, хлором і сіркою окисниками є нейтральні атоми останніх, які в процесі реакції відновлюються:



Отже, у процесі окислювально-відновних перетворень відновник *окислюється*, а окисник *відновлюється*.

Пріоритет уведення в хімію уявлень про електронну природу окислювально-відновних процесів належить вітчизняним ученим— С.В. Даїну, Г.В. Даїну, Л. В. Писаржевському, Я. І. Михайленку та ін. Ще у 1905—14 рр. вони розглядали хімічні перетворення з погляду будови електронних оболонок атомів і молекул. Вперше була сформульована теорія, за якою окислювально-відновні реакції вважалися процесами перенесення електронів від одних атомів до інших.

Проте слід пам'ятати, що окислення-відновлення не завжди можна розглядати як процес повної віддачі і повного приєднання електронів. Сучасними фізичними методами дослідження, наприклад рентгеноспектральним, електронного та ядерного магнітних резонансів, встановлено, що під час окислення-відновлення найчастіше відбувається не повне перенесення електронів, а перерозподіл електронної густини. Внаслідок зміщення її від одних атомів до інших електронний стан речовин змінюється, утворюються нові сполуки з притаманними їм будовою, фізичними та

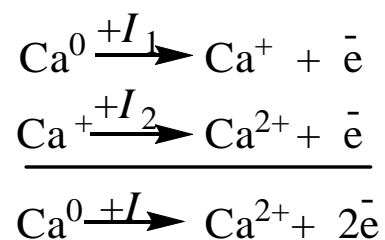
хімічними властивостями. Але для складання рівнянь окислювально-відновних реакцій тип зв'язку не має істотного значення. Саме тому окислення й відновлення розглядають для спрощення як процеси віддачі і приєднання електронів.

## **Електронна будова хімічних елементів. Найважливіші характеристики атомів у сполуках**

Кожний хімічний елемент характеризують такі фізичні величини, як потенціал іонізації та енергія спорідненості до електрона. *Потенціал іонізації* - найменша напруга електричного поля, при якій атоми послідовно відщеплюють свої електрони і перетворюються на позитивно заряджені іони. Очевидно, чим менший у атома іонізаційний потенціал, тим легше втрачає він електрон. Метали мають малі значення іонізаційних потенціалів, неметали — досить великі. Найнижчі іонізаційні потенціали у лужних металів, найвищі - у галогенів і благородних газів. Іонізаційний потенціал відривання першого електрона (перший іонізаційний потенціал  $I_1$ ) у будь-якого елемента найменший, оскільки електрон відривається від електронейтрального атома. Відірвати другий, третій і кожний наступний електрони стає все важче і важче у зв'язку із зростанням додатного заряду іона. Через це

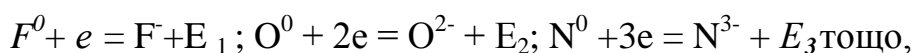
$$I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots i \text{ т.д.}$$

Під потенціалом іонізації ( $I$ ) розуміють *енергію іонізації*, тобто роботу, здійснену для відривання відповідно першого, другого і т. д. електронів від електронейтрального чи зарядженого атома (іона) *елемента*, виражену в кДж/*моль* або еВ/ атом:



де  $I_1, I_2$  — перша і друга енергії іонізації,  $I$  — сумарна енергія іонізації, а отже,  $I = I_1 + I_2$ .

Нейтральні атоми багатьох елементів, переважно неметалів і напівпровідників (металоїдів) здатні приєднувати електрони з утворенням негативно заряджених іонів — аніонів. Енергія, що вивільнюється або поглинається при цьому, називається *енергією спорідненості до електрона*, або *енергією електроспорідненості*, вираженою в кДж/моль чи еВ/атом :



де  $E_1, E_2, E_3$  — енергії спорідненості до електрона, що вивільняються при утворенні відповідно фторид-, оксид- та нітрид-іонів.

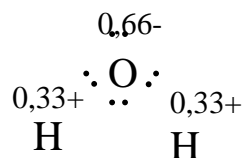
Величини енергій спорідненості до електрона у неметалів значно вищі, ніж у металів.

Потенціал (енергія) іонізації та енергія спорідненості до електрона значною мірою визначають, відповідно, відновну та окислювальну здатність атома елемента.

Хімічні елементи характеризує ще одне поняття — електронегативність. *Електронегативність* — це умовна величина, що вказує на здатність атома чи іона елемента у молекулі або кристалі сполуки набувати певного негативного або позитивного заряду внаслідок електронної взаємодії з іншими атомами чи іонами. Такий справжній (реальний) заряд атомів елементів у хімічних сполуках називають *ефективним зарядом*.

Зокрема, у молекулі води  $H_2O$  атом кисню більш електронегативний, ніж атом водню. Через це спільні ковалентні пари, що зв'язують атоми кисню і водню (тобто електронна густина цих зв'язків) перерозподіляються так, що біля атома кисню електронна хмара стає густішою, а біля кожного атома водню — розрідженою. Завдяки цьому кисень набуває дробного негативного заряду — 0,66, а кожний з двох атомів водню — дробного позитивного заряду +0,33:





Отже, хімічні зв'язки Н—О у молекулі води є комбінованими — іонно-ковалентними, причому частка їх іонності становить 33 %.

У молекулі хлороводню НСl зв'язок між атомами водню і хлору, як і в молекулі води Н<sub>2</sub>О, ковалентний із значною часткою полярності. Ефективні заряди атомів водню й хлору становлять відповідно 0,17+ і 0,17— (Н<sup>0,17+</sup>Сl<sup>0,17-</sup>). Таким чином, ковалентний зв'язок Н—Сl на 17% іонний.

Раніше вважали, що хлорид натрію — це сполука з чисто іонним зв'язком, утворена катіонами Na<sup>+</sup> і аніонами Сl<sup>-</sup> з відповідними зарядами цих іонів +1 та -1. Проте сучасними методами дослідження встановлено, що внаслідок хвильових властивостей електронів густина електронної хмари між іонами Na<sup>+</sup> і Сl<sup>-</sup> не дорівнює нулю, а ефективні заряди цих іонів відповідно 0,85+ та 0,85- (Na<sup>0,85+</sup>Сl<sup>0,85-</sup>).

Це означає, що зв'язок між іонами в кристалічній решітці NaСl на 85 % іонний, а на 15 % — ковалентний.

Таким чином, сполук з одним (чистим) типом хімічного зв'язку, за винятком рідкісних випадків (Н<sub>2</sub>, алмаз, Кl тощо), не буває. Як правило, у хімічних сполуках-складних і навіть простих речовинах існує змішаний (комбінований) зв'язок.

Тип хімічного зв'язку залежить від багатьох параметрів та властивостей атомів елементів і значною мірою, зокрема, від різниці величин електронегативностей елементів, що утворюють між собою хімічну сполуку. Американський фізико-хімік Р.С. Маллікен вважає, що мірою електронегативності (X) будь-якого елемента може бути півсума першого потенціалу (першої енергії) іонізації (I<sub>1</sub>) та його енергії електроспорідненості (E): X = 1/2 (I<sub>1</sub> + E)

Як видно з формули, чим більші в атома елемента потенціал іонізації і енергія

електроспорідненості, тим вища і його електронегативність (фтор, кисень, азот, хлор) і навпаки (лужні та лужноземельні метали).

Проте користуватись абсолютними значеннями електронегативностей елементів за формулою Р. С. Маллікена незручно. Крім того, виміряти точне значення електронегативності неможливо. Саме тому американський вчений Л. Полінг запропонував шкалу відносних значень електронегативності елементів. За еталон учений взяв електронегативність літію, яка умовно рівна одиниці.

Виходячи з умовної електронегативності літію  $X_{Li} = 1$ , розраховують, електронегативності елементів. Зокрема,

### *Електронегативності деяких елементів (за Л.Полінгом)*

Н						
2,1						
	LiBeB		C	N	O	F
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
	Na	Mg	Al	Si	P	S
	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5
	K	Ca		Ge	As	Se
	0,8	1,0		1,8	2,0	2,4
	Rb	Sr		Sn	Sb	Te
	0,8	1,0		1,7	1,8	2,1
	Cs	Ba				
	0,7	0,9				

розрахунок електронегативності водню з його  $I^H_I = 13,599$  eВ і  $E^H = 0,754$  eВ (для літію  $I^{Li}_I = 5,392$  eВ і  $E^{Li} = 0,59$  eВ) можна здійснити так:

$$X_H = \frac{I_1^H + E_H}{\underbrace{I_1^i + E^{Li}}_{X_{Li} = 1}} = \frac{13,599 + 0,754}{5,392 + 0,590} = \frac{14,345}{5,982} = 2,4$$

Розраховане значення електронегативності для водню  $X_H = 2,4$  дещо відрізняється від вище наведених даних (за Л. Полінгом). Це пояснюється тим,

що елементу не можна приписати якусь одну сталу електронкегативність. Вона залежить від багатьох факторів і передусім від валентного стану елемента, величини іонного чи ковалентного радіуса його атома, типу сполуки тощо. Електронегативність пояснює природу хімічного зв'язку, а отже, властивостей сполук.

На основі уявлень про змінну електронегативність елементів вчені розробили методи розрахунку ефективних зарядів на атомах у кристалах і молекулах будь-яких сполук (табл.1). Результати таких розрахунків узгоджуються з величинами цих самих зарядів, визначених експериментально.

Таблиця 1

**Ефективні заряди та ступені окислення атомів деяких хімічних елементів у їх сполуках**

Ефективні заряди	Ступені окислення
$H_2^{0,33+} O^{0,66-}$	$H_2O$ +1 -2
$H^{0,17+} Cl^{0,17-}$	+1 -1 HCl
$Na^{0,85+} Cl^{0,85-}$	+1 -1 NaCl
$K^{1+} I^{1-}$	+1-1 KI
$KI^{0,9+} O_3$	+5 KIO <sub>3</sub>
$KI^{1,4+} O_4$	+7 KIO <sub>4</sub>
$KMn^{0,3+} O_4$	+7 KMnO <sub>4</sub>
$Co^{1,2+} (NO_3)_2$	+2 Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$K_4[Fe^{1+} (CN)_6]$	+2 K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
$[Fe^{2+} (OH_2)_6]^{3+}$	+3 [Fe(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>

При визначенні ступенів окислення елементів у хімічних сполуках

виходять з їх електронегативностей. *Ступінь окислення* елемента — це умовний заряд його атома у молекулі чи кристалі, якщо припустити, що вони складаються тільки з елементарних катіонів та аніонів, наприклад  $(\text{H}^{1+})_2\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+\text{C}^{2+}\text{N}^{3-}$ ,  $\text{Cs}^{1+}\text{Cl}^{17+}(\text{O}^{2-})_4$ ,  $(\text{C}^{1-})_2(\text{H}^{1+})_2$  тощо. Ступінь окислення називають ще окислювальним числом і позначають цифрою з відповідним знаком над символом хімічного елемента:  $\text{Os}^{+8}$ ,  $\text{Re}^{+7}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Au}^{+5}$ ,  $\text{S}^{+4}$ ,  $\text{Cl}^{+3}$ ,  $\text{N}^{+2}$ ,  $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{I}^{-1}$ ,  $\text{C}^0$ ,  $\text{Si}^{-4}$ .

Уведення поняття ступеня окислення значно полегшує розуміння суті окислювально-відновних процесів і розрахунок коефіцієнтів у досить складних рівняннях цих реакцій. У молекулярних сполуках типу  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  іони відсутні, проте можна з повним правом говорити про ступені окислення елементів у цих та подібних сполуках. Ступінь окислення елемента з більшою електронегативністю позначають числом із знаком мінус, тоді другий елемент з меншою електронегативністю матиме додатній ступінь окислення. Так, фтор - найактивніший неметал, його електронегативність найвища. Завдяки особливостям своєї електронної структури (про це йтиметься нижче) він у всіх сполуках має лише один ступінь окислення, а саме -1. Кисень має переважно ступінь окислення -2 (у перокссполуках -1); тільки у сполуках з фтором його ступінь окислення +2 (у фториді кисню (II)  $\text{OF}_2$ ) та +1 (у дифториді диоксигену  $\text{O}_2\text{F}_2$ ). Лужні метали завжди виявляють ступінь окислення +1, лужноземельні переважно +2, алюміній +3 тощо.

Виходячи з того, що молекули й кристали звичайних сполук електронейтральні, можна визначати знак і величину ступеня окислення різних елементів. Наприклад, щоб обчислити ступінь окислення заліза у сполуці  $\text{BaFeO}_4$ , коли ступені окислення барію та кисню відомі, потрібно скласти просте алгебраїчне рівняння. При цьому слід враховувати, що сумарний заряд усіх атомів у молекулі чи кристалі дорівнює нулю:  $(+2) + x + (-2) \cdot 4 = 0$ , а отже,  $+2 + x - 8 = 0$ , звідки  $x = +8 - 2 = +6$ . Таким чином, ступінь окислення заліза у фераті барію  $\text{BaFeO}_4$  + 6.

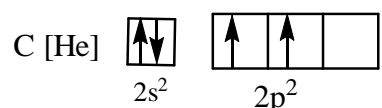
Не варто змішувати поняття справжнього (реального), або ефективного,

заряду атома елемента в молекулі чи кристалі сполуки з уявним і навіть фіктивним зарядом - ступенем окислення, хоч іноді вони можуть і збігатися (табл.1).

Щоб глибше зрозуміти зв'язок між ефективним зарядом і ступенем окислення з одного боку і валентністю атома елемента — з другого та відмінність між ними, потрібно розглянути електронні конфігурації атомів деяких елементів у нормальному збудженому та іонізованому станах (наприклад вуглецю, азоту, кисню, сірки, хрому тощо). Цікаво також простежити залежність окислювально-відновних властивостей деяких їхніх сполук від електронної будови цих сполук і особливо від типу хімічного зв'язку.

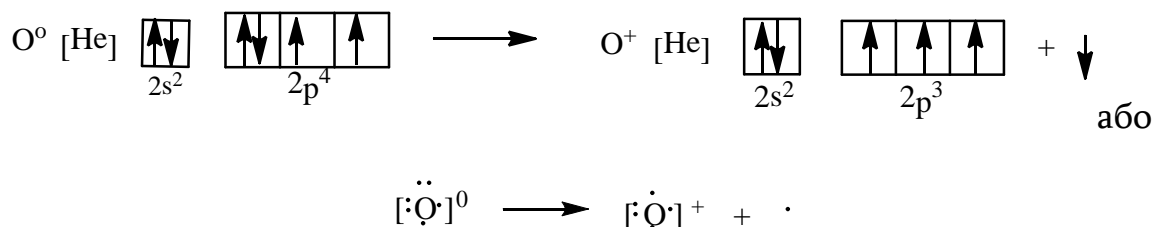
Розглянемо поняття валентності — однієї з найважливіших хімічних характеристик елемента. *Валентність* — це здатність атома хімічного елемента утворювати певну кількість зв'язків (іонних, ковалентних, донорно-акцепторних та ін.) з атомами одного й того самого елемента або різних елементів. Пояснимо це на прикладах.

Розглянемо електронну конфігурацію атома вуглецю, оскільки він утворює найбільшу кількість найрізноманітніших сполук. У нормальному стані атом вуглецю має два неспарені електрони:

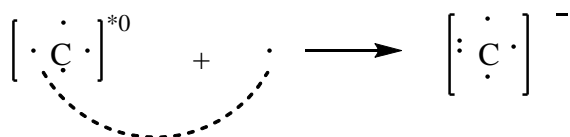
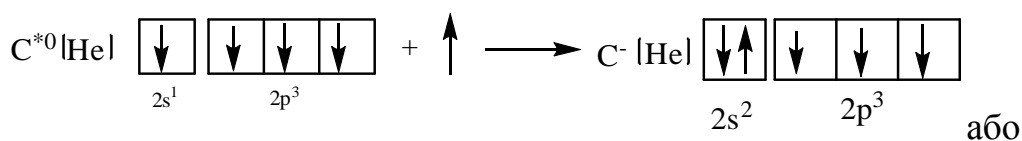


Але такий незбуджений вуглець не утворює сполук, у яких би він був двовалентним, тобто з'єднувався б з атомами вуглецю чи інших елементів лише двома ковалентними парами: C=O або Cl—C—Cl.

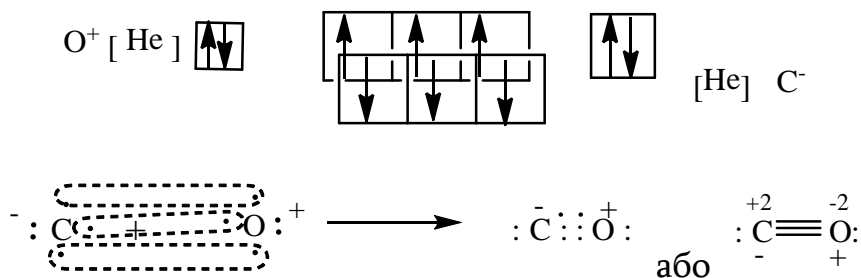
Як виникає молекула такого активного відновника, як оксид вуглецю (II) (чадний газ) CO? За методом валентних зв'язків його утворення можна пояснити так. При високій температурі атом кисню іонізується шляхом розпаровування  $2p^2_x$ - електронної пари і втрати одного електрона. Він стає однозарядним катіоном O<sup>+</sup> з електронною конфігурацією атома азоту:



Незбуджений атом вуглецю забирає цей втрачений киснем електрон і, приєднуючи його, стає однозарядним аніоном  $\text{C}^-$ , який також має електронну конфігурацію азоту:



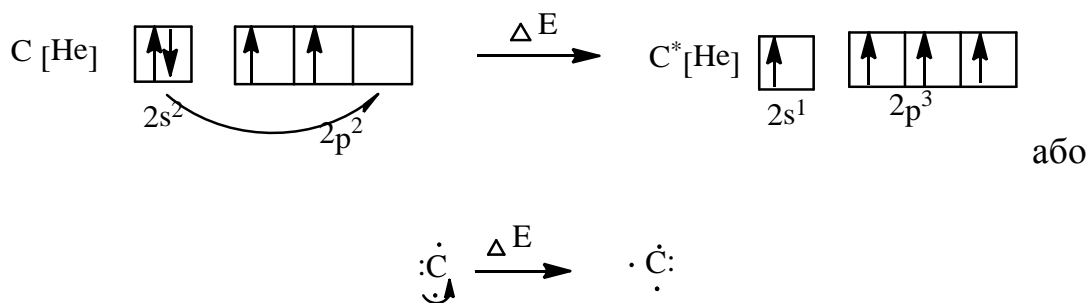
Поряд з цим виникають три ковалентні зв'язки шляхом взаємного перекривання  $2p_x$ -,  $2p_y$ - і  $2p_z$ -електронних хмар неспарених електронів вуглецю і кисню:



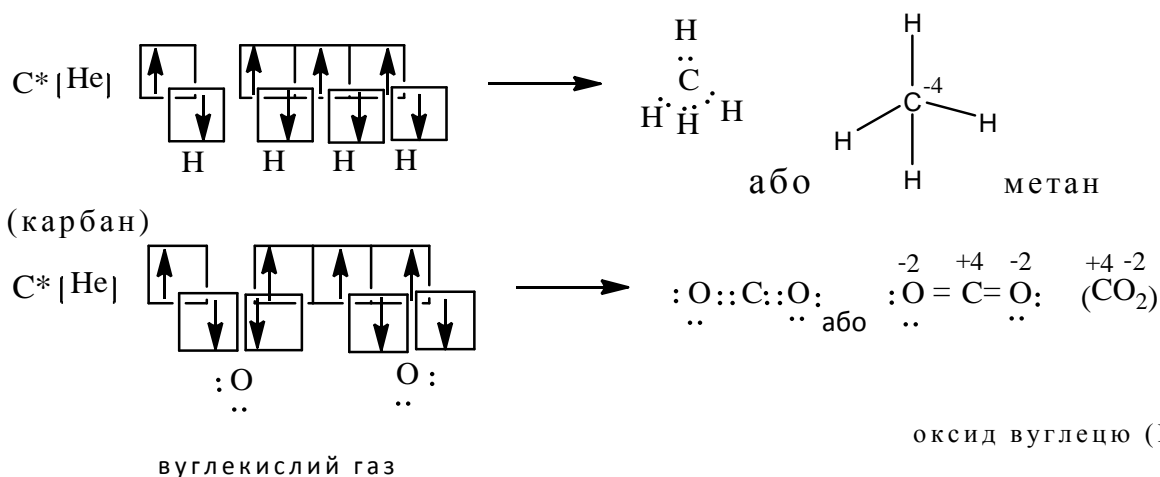
Як видно з електронної структури молекули CO, атоми вуглецю і кисню з'єднані у ній трьома ковалентними і одним іонним зв'язком. Отже, вуглець і кисень у цій сполуці чотиривалентні, хоч формальні ступені їх окислення становлять відповідно +2 і -2 (CO). Тому чадний газ називають оксидом вуглецю (II).

Сполуки чотиріковалентного вуглецю утворюються інакше. Від

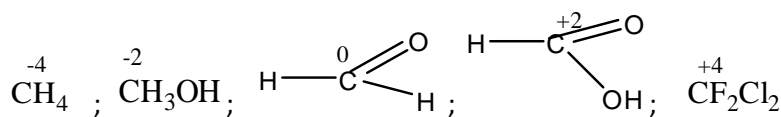
нагрівання, дії електричних розрядів, світла вуглецевий атом збуджується. При цьому  $2s^2$ -електронна пара розпаровується і неспарений електрон переноситься на підрівень з вищою енергією, займаючи вакантну (незайняту)  $2p_z$ -орбіталь:



Збуджений вуглець з чотирма неспареними електронами вже здатний утворювати 4 ковалентні пари (зв'язки) як з атомами самого вуглецю (алмаз, карбін, полікумулен), так із атомами решти хімічних елементів, наприклад водню і кисню:

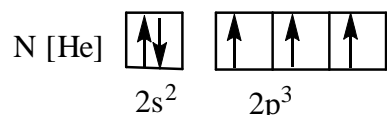


В органічних сполуках вуглець чотириковалентний, тобто утворює 4 ковалентні зв'язки, але ступені окислення його в цих сполуках різні:

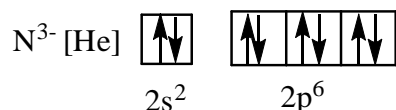


Азот утворює багато важливих відновників і окисників. Розглянемо електронну будову деяких з них.

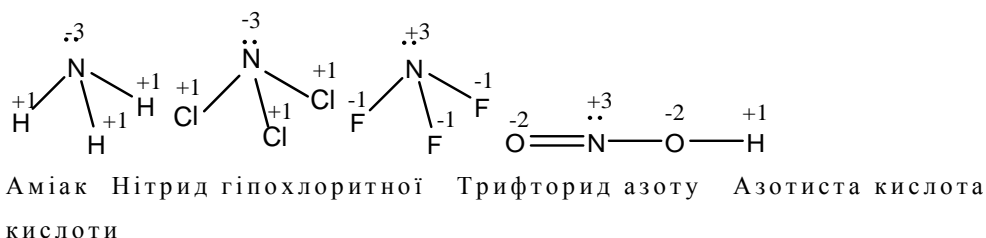
У нормальному стані атом азоту має таку електронну конфігурацію:



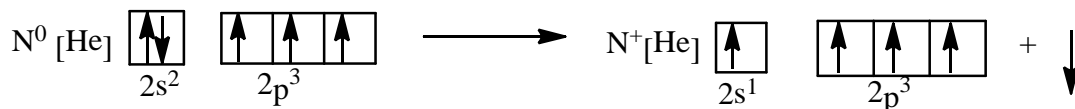
Забираючи електрони у дуже активних металів, наприклад у літію, вже за звичайних умов:  $6 \text{Li} + \text{N}_2 = 2 \text{Li}_3^+ \text{N}^{3-}$  (нітрид літію), він утворює нітрид-іон із завершеною електронною конфігурацією благородного газу неону:



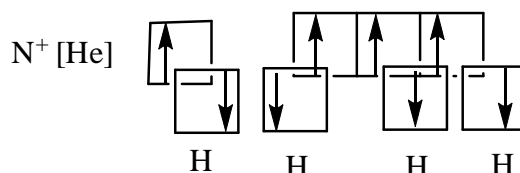
Маючи 3 неспарені електрони, атом азоту може утворювати 3 ковалентні зв'язки з атомами водню, кисню, галогенів тощо:



Під дією високої температури, електричних розрядів або радіації азот може іонізуватись:



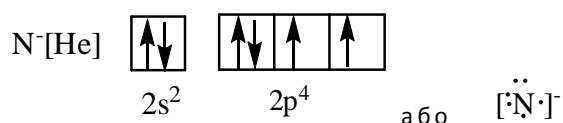
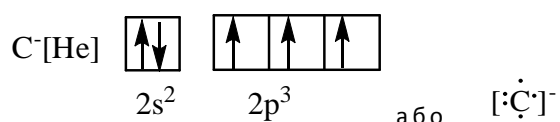
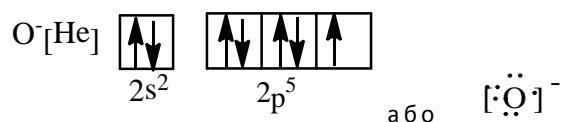
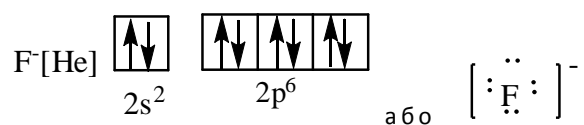
Такий катіон азоту, маючи вже 4 неспарені електрони, може утворити 4 ковалентні зв'язки з атомами водню, фтору, кисню азоту, вуглецю тощо:



$[\text{NH}_4]^+$ -катіон амонію має відновні властивості, тому що азот перебуває у ньому в найнижчому ступені окислення -3. Аналогічний за будовою  $[\text{NF}_4]^+$ -катіонтетрафторамонію — міститься в солі  $(\text{NF}_4)_2[\text{SnF}_6]$ . Це енергійний окисник, оскільки азот проявляє у ньому свій найвищий ступінь окислення

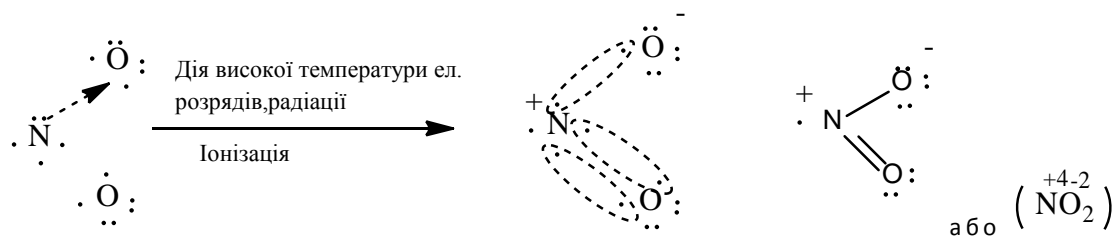


+5. Вільний електрон, втрачений атомом азоту при іонізації, може приєднуватись атомами фтору, кисню, вуглецю, іншим атомом азоту зутворенням відповідних однозарядних аніонів:



Такі іонізовані атоми, крім  $\text{F}^-$ -іону, завдяки наявності неспарених електронів, здатні утворити певну кількість ковалентних зв'язків з іншими атомами ( $\ddot{\text{O}}-\cdot$ ,  $\ddot{\text{C}}\equiv\cdot$ ,  $\ddot{\text{N}}=\cdot$  тощо).

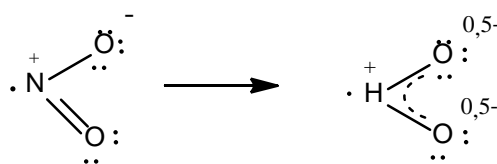
Пояснимо електронний механізм утворення молекули червоно-бурого газу – оксиду азоту(IV).



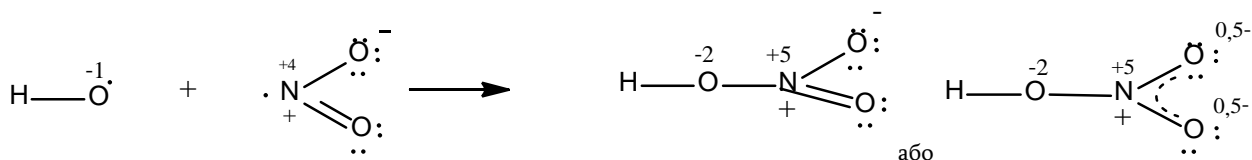
Як видно з наведеної структурної формули, оксид азоту(IV) сполучається з двома атомами кисню трьома ковалентними зв'язками і одним іонним. Отже,

атом азоту у цій молекулі-радикалі чотиривалентний із ступенем окислення +4.

Насправді електронна будова оксиду азоту (IV) значно складніша. Розглянемо її утворення. Одна з ковалентних пар подвійного зв'язку N=O, що була двоцентровою (оберталась у полі притягання двох ядер N—O), рівномірно розподіляється між трьома атомами O—N—O. Обертаючись у полі притягання їх ядер, вона стає трицентровою. Внаслідок такого перерозподілу електронної густини від цілого негативного заряду на одному з атомів кисню залишається його половина (0,5-), а інша половина заряду переноситься на другий кисневий атом. Це реальна, або резонансна структура оксиду азоту (IV):

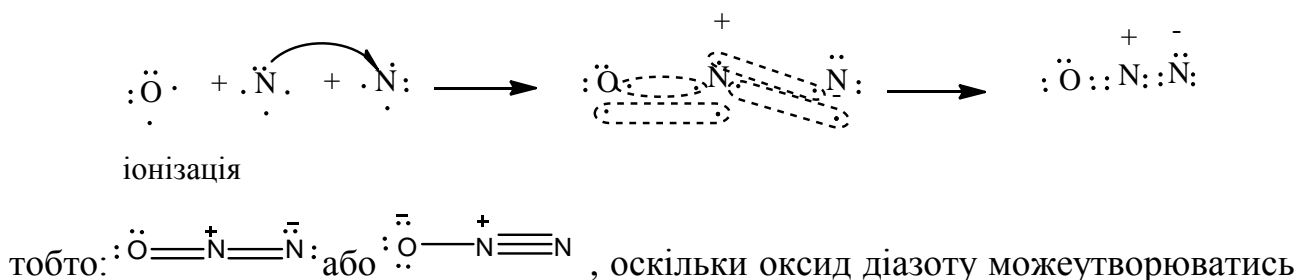


Як уже згадувалось вище, молекула  $\cdot\text{NO}_2$  є одночасно і радикалом, чим пояснюється висока окислювально-відновна здатність цієї сполуки. Вона легко реагує з іншим надзвичайно активним гідроксил-радикалом і утворює азотну кислоту:

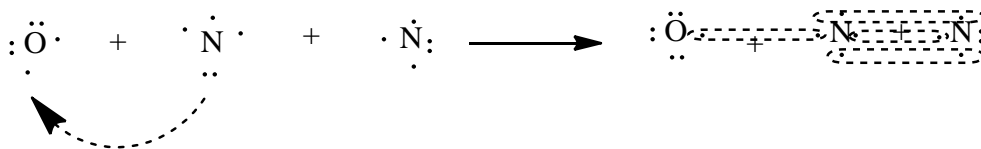


З наведеної структури  $\text{HNO}_3$  видно, що азот у її молекулі сполучений з трьома атомами кисню чотирма ковалентними і одним іонним зв'язками. Він п'ятивалентний і перебуває у своєму ступені окислення +5. Цим і пояснюється енергійна окислювальна природа азотної кислоти.

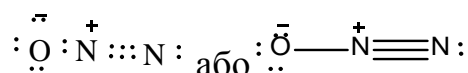
Подібно до оксиду азоту (IV) утворюється і інший окисник — оксид діазоту, що має лінійну структуру:



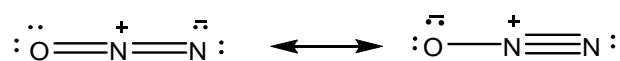
і за таким електронним механізмом:



іонізація

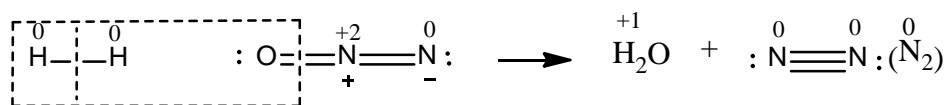


Насправді реальна електронна будова молекули веселящого газу  $\text{N}_2\text{O}$  є комбінованою (резонансною) двох крайніх розглянутих структур, а саме:



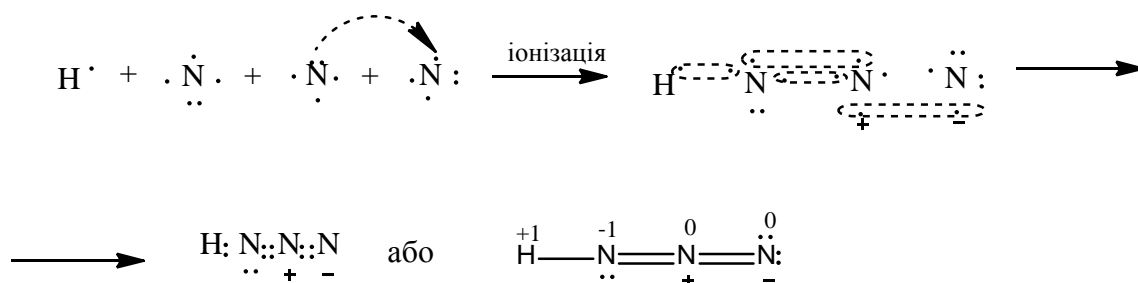
У цій сполучці атоми одного й того самого елемента (у даному разі азоту) послідовно сполучені між собою. В усіх подібних випадках при визначенні ступенів окислення елементів хімічні зв'язки між ними до уваги не беруть, припускаючи, що між однаковими атомами ковалентні пари не зміщуються (A : A; B :: B; C :: C).

Ступені окислення цих елементів обчислюють, зіставляючи їх електронегативності з електронегативностями тих елементів, з якими вони сполучені у молекулах або кристалах. Отже, атом азоту у  $\text{N}_2\text{O}$ , який безпосередньо з'єднаний з киснем, має ступінь окислення +2, а інший — формальний ступінь окислення 0. Сильні окислювальні властивості оксиду діазоту (як  $\text{HNO}_3$  і  $[\text{NF}_4]^+$ ) пояснюють наявність у ньому п'ятивалентного азоту. Висока окислювальна здатність  $\text{N}_2\text{O}$  (відновну він майже не проявляє, незважаючи на порівняно низький ступінь окислення п'ятивалентного азоту +2) обумовлена ще й тим, що у процесі його відновлення утворюється молекула надзвичайно стійкої сполуки — молекулярного азоту. Це спостерігаємо, зокрема, на прикладі реакції вибуху суміші водню та оксиду діазоту:

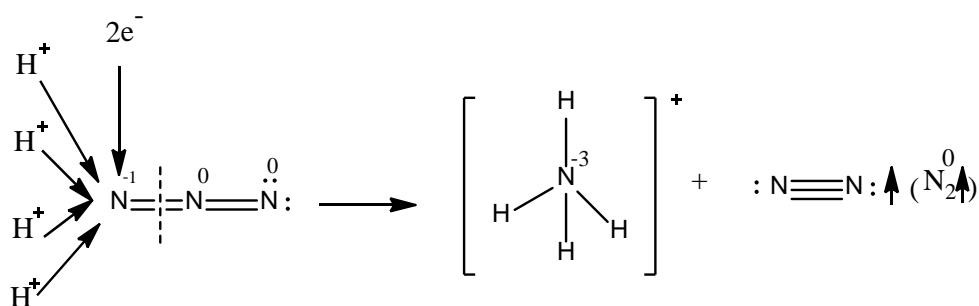


Нерідко п'ятивалентному  $N^{+2}$  і тривалентному  $N^0$  атомам азоту у  $N_2O$  неправильно приписують однаковий ступінь окислення +1, тобто їх середнє значення. Такий ступінь окислення азоту мав би відповідати симетричній структурі  $N^{+1}-O^{-2}-N^{+1}$ , подібній до оксиду дихлору  $^{+1}Cl-O^{-2}-Cl^{+1}$ , але оксиду азоту такої будови добути не вдається. Проте при розрахунках коефіцієнтів у рівняннях окислювально-відновних реакцій за участю  $N_2O$  не має значення, які ступені окислення приймати для обох атомів азоту (+2; 0) чи (+1; +1).

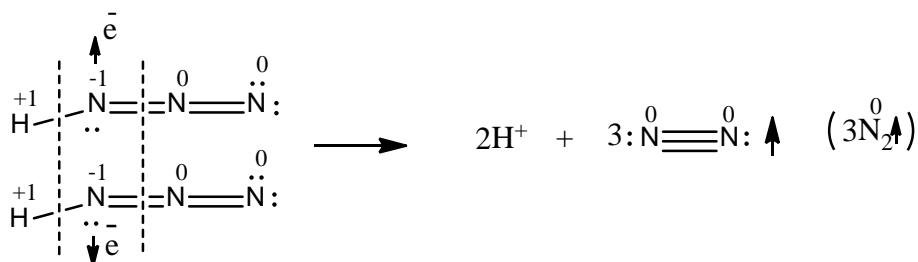
Розглянемо з погляду окислювально-відновних перетворень електронну будову азидоводню (азидоводневої кислоти)  $HN_3$ :



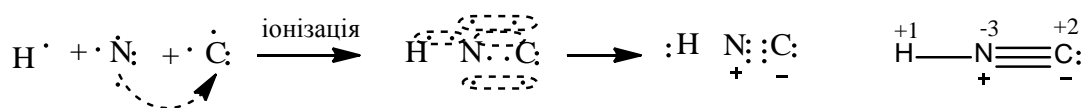
У цій структурі є п'ятивалентний атом азоту. Через це азидоводнева кислота наближається за окислювальною активністю до азотної кислоти, незважаючи на те, що атоми азоту в  $NH_3$  перебувають не в найвищому, а в проміжних ступенях окислення (-1 та 0). У такому разі енергійну окислювальну функцію азидоводневої кислоти можна пояснити легкістю, з якою атом азоту, сполучений з воднем, відновлюється у кислому середовищі, забираючи 2 електрони у відновника і утворюючи катіон амонію  $NH_4^+$ . Решта - два іонізовані атоми азоту з формальними ступенями окислення 0 - виділяються у вигляді молекулярного (вільного) азоту:



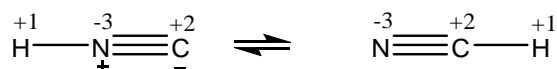
Енергійніші за азидну кислоту окисники окислюють її до молекулярного азоту за схемою:



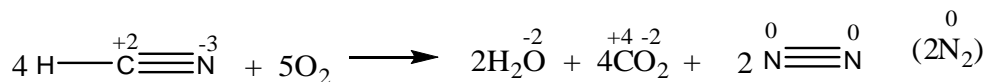
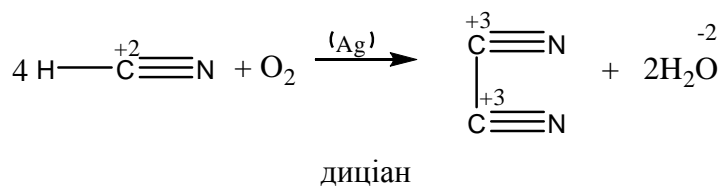
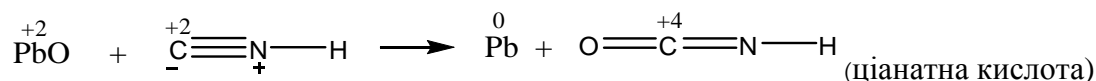
Механізм утворення електронної структури активного відновника – ціановодню(ціанідної кислоти) HNC можна зобразити так :



У цій структурі теж п'ятивалентний атом азоту, який перебуває у найнижчому ступені окислення -3 (як і у NH<sub>3</sub> або NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Такий азот може тільки віддавати електрони, тобто бути відновником. Крім того, вуглець у двох ізомерах ціановодню

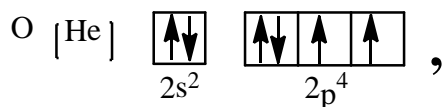


має формальний ступінь окислення +2, як і в CO, а отже, проявляє також відновні властивості. Цікаво, що в окислювально-відновних реакціях за участю HCN(HNC) передусім окислюється саме C<sup>+2</sup> і тільки при повному окисненні сполуки також і N<sup>-3</sup>:

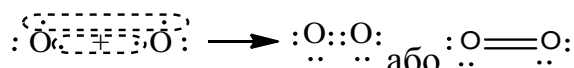


Одними з важливих окисників є молекулярний кисень та озон.

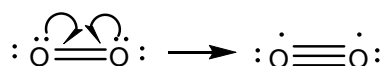
Оскільки у атома кисню у нормальному стані 2 неспарених електрони,



то можна було б припустити, що двоатомна киснева молекула виникає внаслідок перекривання електронних хмар двох неспарених електронів одного атома кисню з електронними хмарами другого атома кисню:



Однак у процесі досліджень встановлено, що такі молекули з подвійним зв'язком між кисневими атомами існують лише при високих температурах. Твердий, рідкий і газоподібний кисень при порівняно невисоких температурах втягується у магнітне поле, а це вказує на те, що у його молекулах є неспарені електрони із взаємно некомпенсованими магнітними (спіновими) моментами. Таке його проникнення у магнітне поле досягається завдяки розпаровуванню однієї з двох неподілених пар у кожному кисневому атомі молекули  $\text{O}_2$  і утворенню ще одного ковалентного зв'язку  $\text{O}=\text{O}$ :



Як бачимо, у молекулі звичайного «магнітного» кисню кожний атом тривалентний, хоч і має формальний ступінь окислення 0.

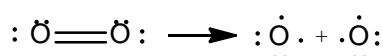
З такою оригінальною будовою молекули кисню вчені пов'язують залежність частоти виникнення пожеж на Землі від активності Сонця. Як відомо, під час вибухів протуберанців наше світило виділяє у навколишній простір заряджені частинки - електрони, протони та іони, які, досягаючи іоносфери Землі, викликають появу магнітних бур. У цей час кількість пожеж на планеті внаслідок samozаймання горючих матеріалів (вугілля, торфу, деревини, пластмас, нафтопродуктів тощо) різко збільшується. Із зростанням напруженості магнітного поля молекули-«магнітики»  $\text{O}_2$ , орієнтуючись уздовж його силових ліній, уповільнюють свій хаотичний рух. Це зумовлює зниження активності кисню і утруднює samozаймання різноманітних горючих матеріалів

на повітрі.

У період «спокійного» Сонця, коли напруженість магнітного поля на Землі різко падає, молекули кисню одержують більше число ступенів свободи і рухаються у повітрі набагато хаотичніше і швидше. Саме тому молекули кисню, які мають енергію активації, можуть спричинювати пожежі лісових масивів, торфовищ, самозаймання матеріалів на складах і сховищах тощо.

Озон - алотропна модифікація кисню - має своєрідну електронну будову та цікаві властивості. Цей запашний синій газ найчастіше добувають фізичними або електрохімічними методами: дією тихих електричних розрядів на звичайний кисень  $O_2$  в озонаторах, опромінюванням рідкого кисню  $\gamma$ -променями радіоактивного ізотопу  $^{60}Co$ , електролізом водних розчинів  $H_2SO_4$  або  $HClO_4$  на аноді тощо.

Під дією електричних розрядів або радіації молекули кисню розпадаються на окремі атоми:



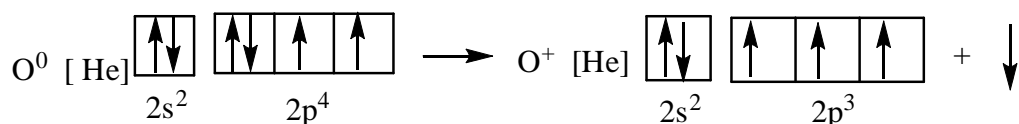
Атомарний кисень надзвичайно активний, реагуючи з молекулярним киснем, утворює озон:  $O_2 + O \longrightarrow O_3$

У процесі електролізу водних розчинів  $H_2SO_4$  або  $HClO_4$  на платиновому аноді виникає атомарний кисень, який утворює 2 сполуки — звичайний кисень і озон:  $O + O \longrightarrow O_2$ ;  $O_2 + O \longrightarrow O_3$

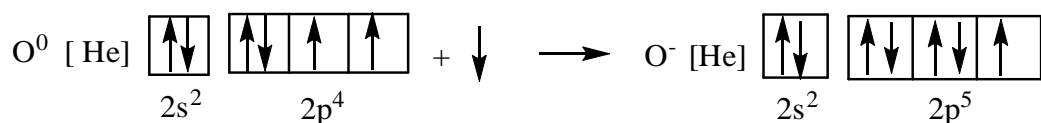
У такій газовій суміші (озонованому кисні) вміст  $O_3$  може досягати 12 % за об'ємом.

Механізм формування електронної структури озону нагадує розглянуте нами утворення молекули оксиду азоту (IV).

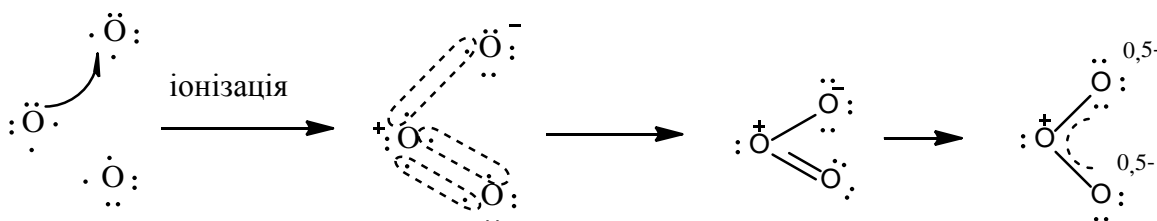
Під впливом енергетичних факторів атомарний кисень, втрачаючи електрон, стає катіоном  $O^+$  з електронною конфігурацією азоту:



Інший атом кисню забирає цей електрон і стає аніоном  $O^-$  з електронною оболонкою атома фтору:

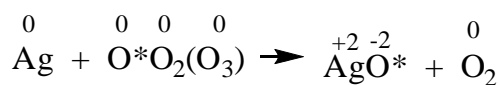


За рахунок наступного утворення системи з одного іонного і трьох ковалентних зв'язків виникає нова хімічна сполука кисню - триатомна молекула озону  $O_3$ :

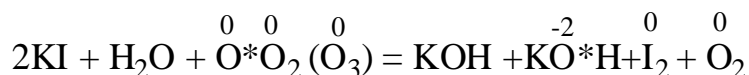


Середній атом кисню у цій системі хімічних зв'язків чотиривалентний, бо саме він сполучений з двома крайніми атомами кисню одним іонним і трьома ковалентними зв'язками. Таким чином, озон можна вважати оксидом кисню (IV), хоч ступені окислення всіх атомів кисню у ньому формально дорівнюють нулю ( $O^0 O^0_2$ ).

Атом чотиривалентного кисню у молекулі озону (позначимо його символом із зірочкою) — надзвичайно енергійний окисник; він першим вступає у окислювально-відновні перетворення, приєднуючись до атомів інших елементів. Наприклад, з металічним сріблом він реагує за звичайних умов:



Йодокрохмальна реакція для виявлення озону в повітрі проходить так:

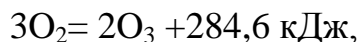


Завдяки наявності такого активного кисневого атома озон є сильнодіючим хімічним мутагеном (спричинює глибокіспадкові зміни у генах), руйнує еритроцити і спричиняє змертвіння серцевого м'яза навіть при вдиханні повітря з мізерним вмістом  $O_3$  ( $>0,00001$  % об'єму).

При перетворенні звичайного кисню в озон вбирається велика

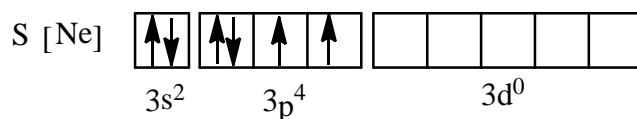


кількість енергії:

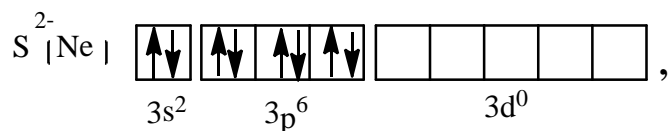


тобто 142,3 кДж на 1 моль утворюваного озону. Через це ці міцні зв'язки у його молекулі мають великий запас енергії, а тому дуже перенапружені і нестійкі. Так, 100 %-ний газоподібний озон може вибухати вже від подуву на нього! Під час вибуху 1 моль  $\text{O}_3$  вивільнює 142,3 кДж енергії. Детонує також і рідкий озон навіть при переливанні його з однієї посудини в іншу. Тому фахівці-ракетники застосовують зріджений озон як потужний окисник ракетного пального не у чистому вигляді, а в сумішах з рідким киснем (до 24%  $\text{O}_3$  за масою та фтором (до 60 % за масою), які є невибуховими речовинами.

Розглянемо електронні конфігурації сірки у її нормальному та збудженому станах. Так, нормальний атом сірки має 2 неспарені електрони:

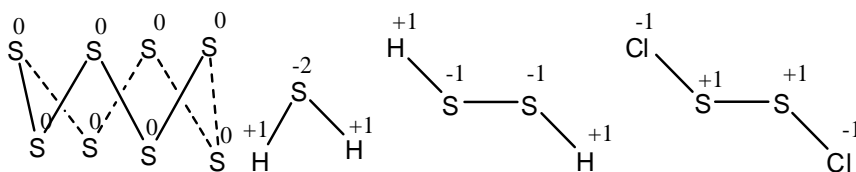


і до завершення 3p-підоболонки йому не вистачає двох електронів, які він може відбирати у активних металів з утворенням сульфід-іона:

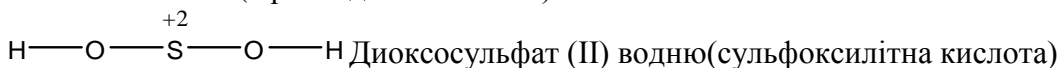


що має електронну оболонку аргону і поводить себе в окислювально-відновлених реакціях як активний відновник.

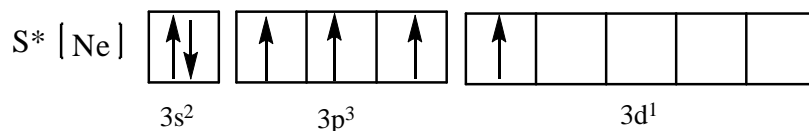
Найчастіше незбуджений атом сірки утворює 2 ковалентні зв'язки з атомами сірки та іншими елементами. При цьому виникають такі хімічні сполуки двоковалентної сірки:



октасіркасірководень      дисульфан      дихлорид сірки  
(сірководнева кислота)



При збудженні атома сірки  $3p^2$ -електронна пара розпаровується і один з її електронів переходить на вільний  $3d$ -підрівень, займаючи одну з його п'яти вакантних орбіталей

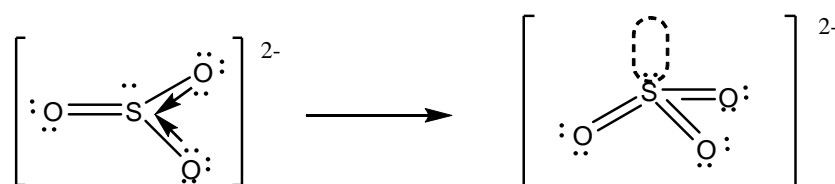


Така збуджена сірка з чотирма неспареними електронами здатна утворювати 4 ковалентні зв'язки, зокрема з атомами фтору чи кисню:



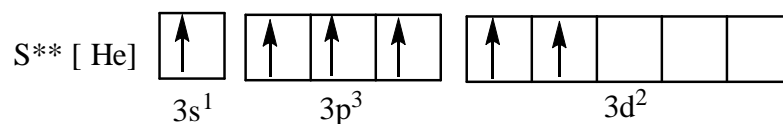
Сполуки чотириковалентної сірки найчастіше поводять себе як активні відновники.

У сульфит-іоні  $SO_3^{2-}$  атом сірки переходить з чотиривалентного у шестиковалентний стан завдяки тому, що 2 кисневі атоми, від яких відщепились катіони водню  $H^+$ , стають донорами електронів, посилаючи кожний по одній із своїх трьох неподілених пар на вакантні орбіталі  $3d$ -підрівня:

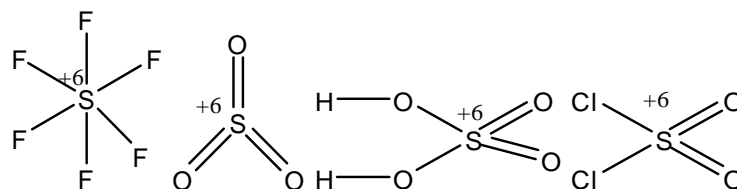


Проте і тут ступінь окислення сульфитної сірки залишається незмінним +4.

При подальшому збудженні раніше збудженого атома сірки розпаровується його  $3s^2$ -електронна пара, і один з її електронів «переселяється» на вакантну орбіталь  $3d$ -підрівня:

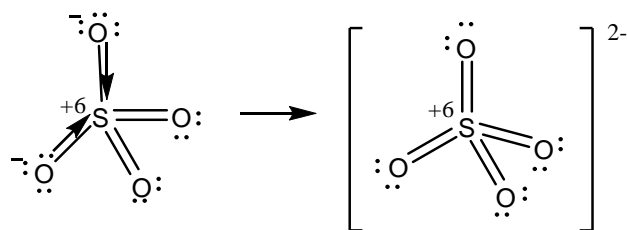


Отже, двічі збуджена сірка має вже 6 неспарених електронів, тому утворює з фтором, киснем, сіркою, хлором, воднем 6 ковалентних зв'язків:

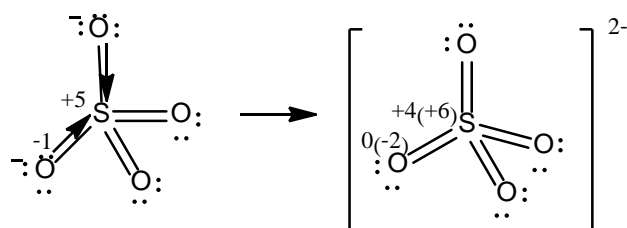


Фторид сірки (VI) Оксид сірки(VI) Сірчана кислота Діоксид-дихлорид сірки  
(Гексафторид сірки) (Триоксид сірки) (Сульфурилхлорид)

У сполуках шестиковалентної сірки ступінь окислення її може бути різним, причому шестиковалентна сірка із ступенем окислення +6 (сульфатна сірка) завжди виступає окисником. Шестиковалентна сірка із ступенями окислення нижчими за +6 (+5, +4, +3) найчастіше проявляє відновні властивості. Завдяки утворенню двох додаткових ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом сульфатна сірка S<sup>+6</sup>, зокрема у сульфат-іоні може мати і вищу валентність за 6, а саме 8:



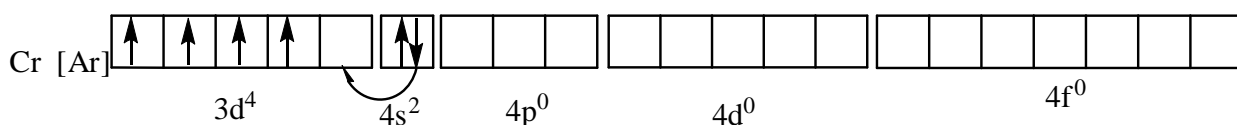
Так само стає восьмивалентним також центральний атом сірки в тіосульфат-іоні:



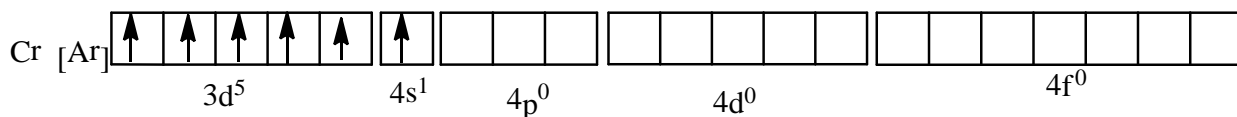
Розглянемо розрахунок ступенів окислення обох атомів сірки у тіосірчаній кислоті H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та її аніоні S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Раніше вже зазначалось, що при

розрахунку ступенів окислення елементів хімічні зв'язки між однаковими атомами до уваги не беруться. Припускаючи, що електрони і передусім спільні ковалентні пари між ними не зміщуються, можна вважати, що ступені окислення атомів сірки у  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  та її аніоні рівні відповідно (-1 і +5) або (0 і +4). З іншого боку, на відміну від сполук типу  $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$ , обидва атоми сірки тут нерівноцінні, а отже, спільні ковалентні пари зміщуватимуться від крайнього атома до центрального атома S. Електронегативність атома кисню вища, ніж сірки. Цим і пояснюється безпосередній вплив трьох атомів кисню на центральний атом сірки. Виходячи з цього, можна ступені окислення обох атомів сірки прийняти рівними відповідно (-2 і +6). При розрахунку коефіцієнтів у рівняннях окислювально-відновних реакцій за участю  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  іона будь-яке з припущень буде правильним.

Розглянемо електронну конфігурацію атома хрому:

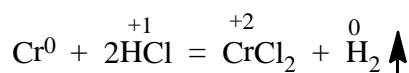


Згідно з правилом Гунда, атом елемента буде енергетично стійким, тобто матиме мінімум енергії лише тоді, коли його  $p$ - $d$ - $f$ -підоболонки електрони заселять наполовину ( $p^3$ ,  $d^5$ ,  $f^7$  і т.д.) або повністю ( $p^6$ ,  $d^{10}$ ,  $f^{14}$  і т.д.). Враховуючи це, найдена електронна конфігурація атома хрому є нестійкою, оскільки має надлишок енергії. Саме тому  $4s^2$ -електронна пара хрому розпаровується і один з її електронів «провалюється» на ближчу до ядра  $3d$ -підоболонку, яка таким чином стає «заселеною» наполовину

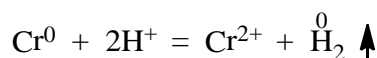


і дещо стабілізується. Електрон, який «провалився» на  $3d$ -підрівень, закріплюється там ще не досить міцно, а тому легко втрачається разом з  $4s$ -електроном. Їх забирає навіть такий слабкий окисник, як катіон водню  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), зокрема при розчиненні металічного хрому у соляній чи розведений

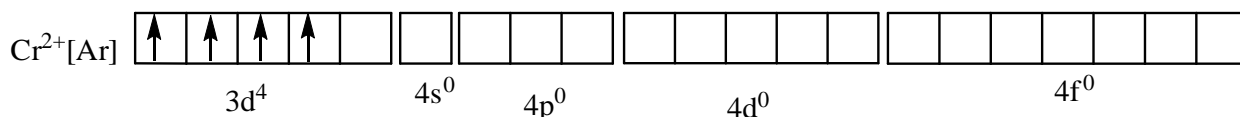
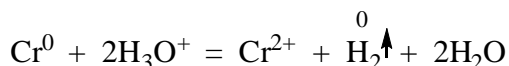
сірчаній кислотах:



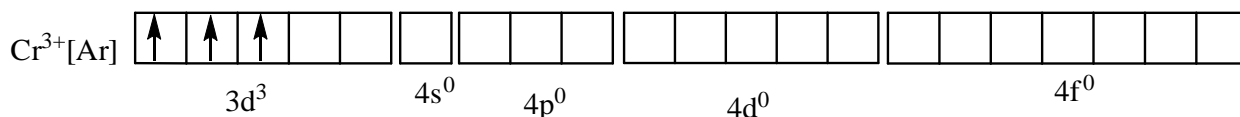
або в іонній формі



або



Катіон  $\text{Cr}^{2+}$  утворює червоний оксид хрому (II)  $\text{CrO}$ , жовтий гідроксид хрому(II)  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  і солі голубого кольору -  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та ін. Хімічний зв'язок у оксиді та гідроксиді хрому (II) іонний ( $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{2-}$ ;  $\text{Cr}^{2+}(\text{OH})_2$ ), завдяки чому вони мають основний характер. Усі сполуки хрому(II) надзвичайно енергійні відновники, тому що двічі іонізований атом хрому легко віддає і третій електрон:  $\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + e^-$



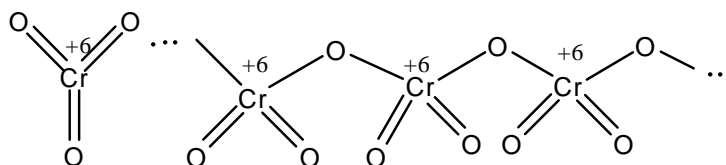
Цей катіон утворює зелений оксид хрому (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , сіро-синюватий гідроксид хрому (III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  та зелені і фіолетові солі -  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  тощо. Хімічний зв'язок у  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  між хромом і киснем переважно іонний, з помітною часткою ковалентності. Внаслідок цього зазначені сполуки у кислотно-основних перетвореннях проявляють амфотерні властивості, хоч основний характер у них виражений краще, ніж кислотний. В окислювально-відновних реакціях сполуки хрому (III) поведуть себе як слабкі окисники і відновники.

Справді, відірвати четвертий електрон від тризарядного катіона дуже важко, хоч це ще й можливо. Тому в сполуках чотиривалентного хрому, наприклад  $\text{CrO}_2$ , атом хрому віддає свої електрони, частково підключаючи їх до утворення ковалентних зв'язків з неспареними електронами атомів кисню.

Отже, у сполуках  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrCl}_4$  зв'язки  $\overset{\alpha^+}{\text{Cr}} \equiv \overset{\alpha^-}{\text{O}}$  чи  $\overset{\alpha^+}{\text{Cr}} - \overset{\alpha^-}{\text{Cl}}$

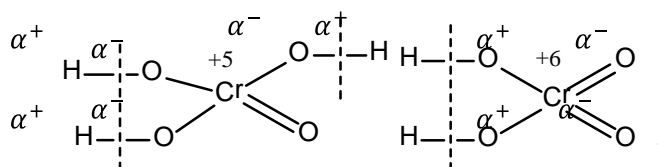
будуть змішаними - ковалентно-іонними із значно більшою часткою ковалентності, ніж у подібних сполуках хрому (III). Таким чином, оксид хрому (IV)  $\text{CrO}_2$  і гіпотетичний гідроксид хрому (IV)  $\text{Cr}(\text{OH})_4$  матимуть амфотерний характер з більш вираженою кислотною природою.

Відірвати п'ятий і шостий електрони від хрому у процесі хімічних реакцій і віддати їх атомам інших елементів з утворенням іонного зв'язку між ними неможливо. Тому атом хрому, підключаючи 5 або 6 неспарених електронів, утворює з електронами атомів фтору та кисню відповідно 5 або 6 ковалентних зв'язків, наприклад  $\text{Cr}-\text{F}$  у фториді хрому (V) або пентафториді хрому  $\text{CrF}_5$  та  $\text{Cr}=\text{O}$  у темно-червоному оксиді хрому(VI):



Газоподібний Темно-червоні кристали  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_n$   
 $\text{CrO}_3$

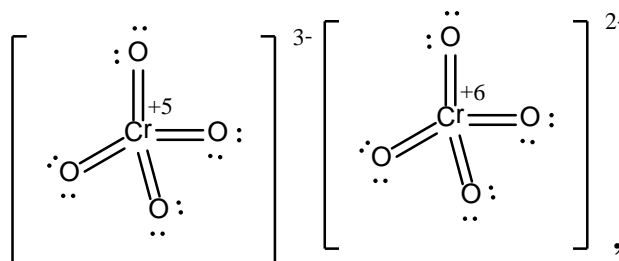
Саме через це і гідроксиди п'яти- та шестиковалентного хрому поведуть себе у кислотно-основних перетвореннях як кислоти:



хромова V кислота  
 (гіпотетична)

хромова VI кислота

утворюючи при цьому відповідно



Темно - зелений

Лимонно-жовтий

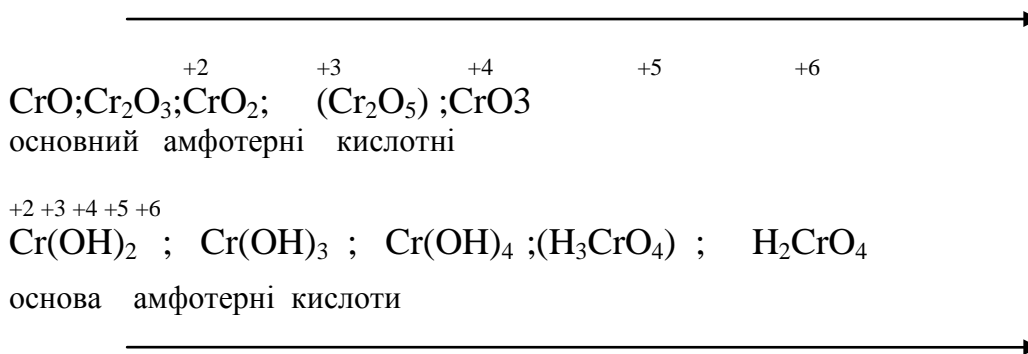
хромат (V)- іон

хромат (VI)- іон

але вже з восьмиковалентними атомами хрому в них.

У рядах оксидів та гідроксидів хрому виразно простежуються такі закономірності:

іонність зв'язків Cr—O та Cr=O зменшується, а ковалентність збільшується:



основна функція зменшується, а кислотна збільшується; окислювальна функція збільшується, а відновна зменшується.

Подібний характер залежності кислотно-основних і окислювально-відновних властивостей сполук від величини валентості та ступеня окислення елемента і типу зв'язку мають усі перехідні і деякі неперехідні метали.

До цього ми оперували такими найважливішими хімічними характеристиками елементів, як валентність та ступінь окислення. Розглянемо тепер поняття координаційного числа елемента. Під *координаційним числом* (к.ч.) розуміють число найближчих до даного атома (іона) сусідніх атомів (іонів) у молекулі або кристалі. Наприклад, у молекулі хлороводню HCl к.ч. хлору становить 1, вуглецю у його оксиді CO<sub>2</sub>- відповідно 2, хлору у ClF<sub>3</sub>- 3, азоту у складному (комплексному) катіоні амонію [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>- 4, фосфору - у молекулі P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, кисневмісних кислотах та їх аніонах [PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>; [PHO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>; [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>; [P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>4-</sup>; [P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>5-</sup>; [P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>6-</sup> та ін.)- 4, гексафторо- фосфат-іоні [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>- 6. У кристалі хлориду натрію NaCl кожний катіон натрію Na<sup>+</sup> оточено шістьма аніонами хлору Cl<sup>-</sup>. Кожного з останніх оточують 6 катіонів Na<sup>+</sup>. Отже, уцїй сполуці к. ч. натрію і хлору однакові - 6.

Величина координаційного числа атома елемента залежить від багатьох факторів і параметрів, зокрема, від його розміру (радіусу) і заряду атома, а

також від розмірів тих атомів, іонів чи молекул, що оточують даний атом, з'єднуючись з ним системою хімічних зв'язків. Чим більший радіус атома і вищий його заряд і відповідно менші розміри атомів, іонів чи молекул, які оточують його, тим більша кількість їх може розташуватись навколо центрального атома і вищим буде його координаційне число. Величина к. ч. атома елемента залежить і від його електронної конфігурації, тобто від здатності утворювати певне число хімічних зв'язків - валентності.

Розглянемо будову кристалогідратів двох солей -  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , точний запис формул яких відповідно  $[\text{Ca}^{+2}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$  і  $[\text{La}(\text{OH}_2)_9](\text{ClO}_4)_3$ . У першій солі - хлориді гексааквокальцію к. ч. кальцію становить 6, адже найближчими «сусідами» катіону  $\text{Ca}^{2+}$  є 6 молекул води, точніше їх електронодонорні атоми кисню. Катіон  $\text{Ca}^{2+}$  з'єднується з ними шістьма донорно-акцепторними зв'язками, проявляючи валентність 6. Крім того, координований шістьма молекулами води катіон  $\text{Ca}^{2+}$  утримує у кристалі солі по 2 хлорид-іони  $\text{Cl}^-$  за допомогою двох іонних зв'язків. Отже, сумарна валентність кальцію в цій координаційній солі становить 8, його к. ч. - 6, а ступінь окислення - +2. Відповідно у другій солі - перхлораті нонакволантану валентність останнього дорівнює 12, координаційне число 9, а ступінь його окислення +3.

Слід визнати, що є багато речовин (наприклад, метали та їх сполуки між собою - металіди, чимало металоподібних гідридів, карбідів, нітридів, боридів та ін.), для яких поняття валентності, ступеня окислення, а іноді й координаційного числа елемента часто втрачають свій зміст.

Але при вивченні курсу хімії неможливо обійтись без цих найважливіших характеристик елементів.

Ступені окислення елементів не характеризують справжнього стану їх атомів у молекулах та кристалах сполук. Так поняття «ступінь окислення» широко використовують при вивченні окислювально-відновних перетворень, а також у систематиці неорганічних сполук.

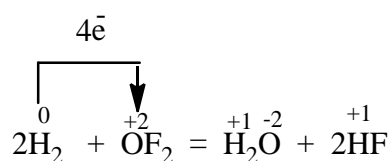
У хімії окислювально-відновних процесів існує також поняття



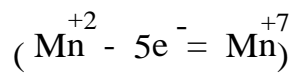
окислювальної та відновної ємності сполуки або атома у ній. Вона виражається кількістю електронів, яку атому елемента потрібно приєднати або віддати, щоб він зміг досягти його мінімального чи максимального ступеня окислення.

Наприклад, фторид кисню (II)  $\text{OF}_2$  надзвичайно енергійний окисник, оскільки кисень перебуває у ньому в найвищому ступені окислення +2. Відомо, що найнижчий ступінь окислення у кисню -2 (в оксидах). Отже, окислювальна

ємність кисню в  $\text{OF}_2$  дорівнює  $4 \text{ } \overset{+2}{\text{O}} + 4 \text{ e}^- = \overset{-2}{\text{O}}$  наприклад у реакції горіння його фториду з воднем:

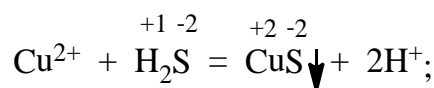
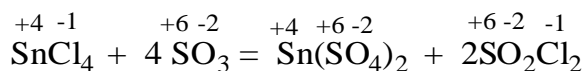


Блідо-рожеві солі марганцю (II), зокрема  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , мають відновні властивості. Максимальний ступінь окислення марганцю становить +7. Отже, відновна ємність катіона  $\text{Mn}^{2+}$  у цій солі дорівнює 5

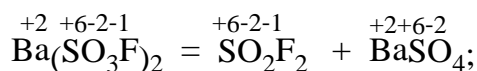


## КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

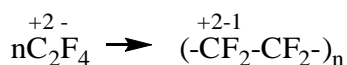
Хімічною реакцією можна вважати всяку зміну речовин, у процесі якої розриваються одні і виникають інші зв'язки між атомами - однаковими чи різними. Важливе місце серед хімічних процесів займають реакції, які називають реакціями *невалентних перетворень*. До них належать насамперед реакції подвійного обміну, заміщення (витіснення), сполучення, розкладу, полімеризації, поліконденсації, ізомеризації, наприклад:



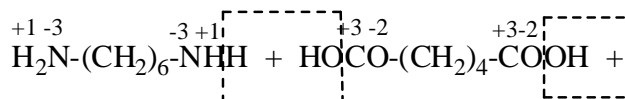
тіокарбонат натрію



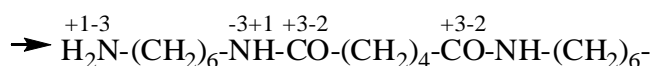
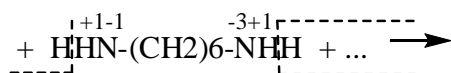
фторосульфат барію      дифторид-диоксид сірки



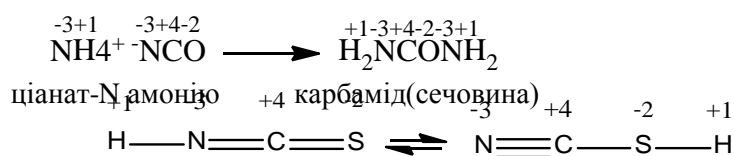
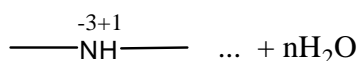
тетрафтор-етилен      політетрафторетилен (фторопласт-4, тефлон)



гексаметилендіамін      адипінова кислота



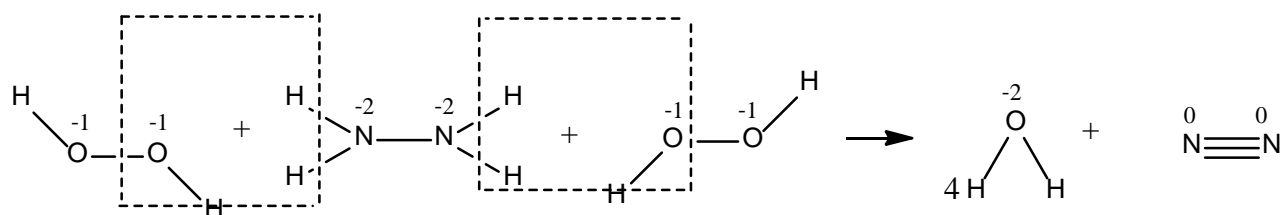
поліамідний поліконденсат *найлон*



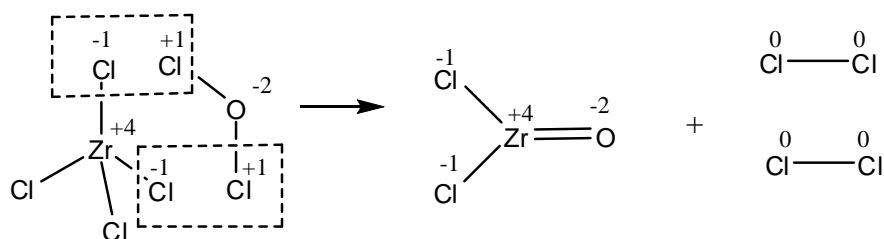
Тіоціановоднева кислота

Для реакцій невалентних перетворень характерним є те, що вони проходять без зміни ступенів окислення елементів, які входять до складу реагуючих речовин.

Другу величезну групу хімічних перетворень складають окислювально-відновні реакції. До запровадження у хімію поняття ступеня окислення елементів ці реакції визначали як процеси, що відбуваються із зміною валентності атомів взаємодіючих речовин. Однак це визначення не можна визнати задовільним, адже відомо чимало окислювально-відновних реакцій, під час яких валентності елементів не змінюються, а перерозподіл електронних зв'язків і густини зумовлює зміну ступенів окислення деяких елементів (відновників та окисників). Це видно на прикладі реакції горіння суміші гідразину з пероксидом водню у двигунах торпед, ракет і космічних кораблів:



Жодний з елементів не змінив своєї валентності, хоч ступені окислення азоту і кисню набули зовсім інших значень. Подібна картина спостерігається і у реакції хлориду цирконію (IV) з оксидом хлору (I):

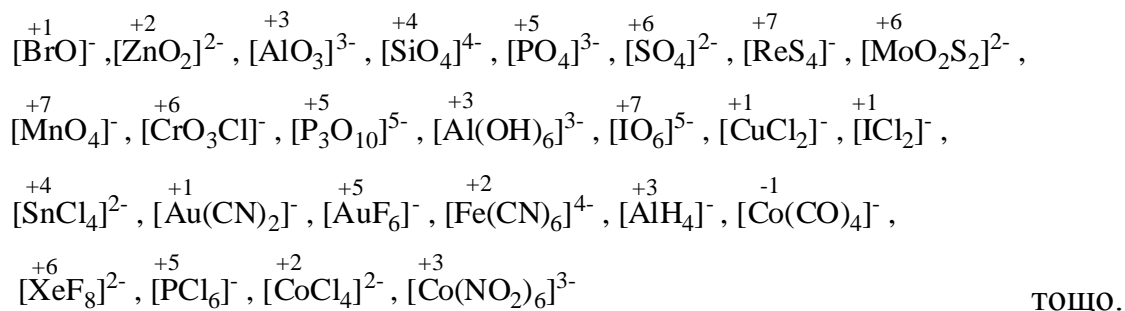


Дихлорид оксоцирконію

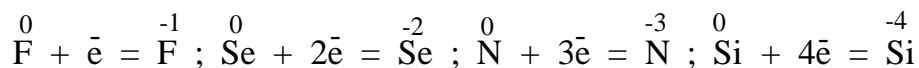
Отже, окислювально-відновні реакції можна визначити як такі, що відбуваються із зміною ступенів окислення елементів.

## ОКИСНИКИ І ВІДНОВНИКИ

Найчастіше у ролі окисників і відновників виступають не прості речовини, а атоми у різних ступенях окислення. Елементарні іони можуть мати такі ступені окислення: -4, -3, +2, -1, +1, +2, +3 і +4. Але чотири- та тризарядні вільні аніони можуть існувати лише у кристалічних решітках бінарних сполук типу силіцидів ( $\text{Mg}^{2+}$ )<sub>2</sub> ( $\text{Si}^{4-}$ ), карбідів ( $\text{Al}^{3+}$ )<sub>4</sub>( $\text{C}^{4-}$ )<sub>3</sub>, боридів ( $\text{Ca}^{2+}$ )<sub>3</sub> ( $\text{B}^{3-}$ )<sub>2</sub>, фосфідів ( $\text{Ca}^{2+}$ )<sub>3</sub> ( $\text{P}^{3-}$ )<sub>2</sub>, нітридів ( $\text{Li}_3^+\text{N}^{3-}$ ). Деякі з них, такі як  $\text{N}^{3-}$  і  $\text{P}^{3-}$ -іони, можуть перебувати також у неводних розчинах — розплавах та деяких молекулярних рідинах, зокрема у рідкому аміаку. У водних розчинах чотири- та тризарядні іони існувати не можуть, вода перетворює їх у легкі гідрани типу  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  та гідрини  $-\text{HN}_3$ ,  $\text{PH}_3$  та ін. Інші елементарні іони типу  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  та їм подібні можуть перебувати у вільному стані у твердих кристалах солей, а в розчинах - у сольватованому (найчастіше гідратованому) вигляді. Елементи у високих ступенях окислення (а часто і  $\text{E}^{+1}$ ,  $\text{E}^{+2}$ ,  $\text{E}^{+3}$ ,  $\text{E}^{+4}$ ) утворюють складні(комплексні) іони

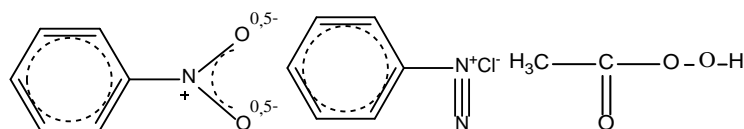


Окисниками (табл. 2) можуть бути нейтральні атоми неметалів, катіони металів, складні іони й молекули, що містять атоми елементів з високим ступенем окислення, та катіони водню у воді, розчинах кислот і лугів. Валентні оболонки атомів простих речовин-окисників містять відповідно 7 ( $s^2p^5$ ), 6 ( $s^2p^4$ ), 5 ( $s^2p^3$ ) електронів і навіть 4 ( $s^2p^2$ ) електрони:



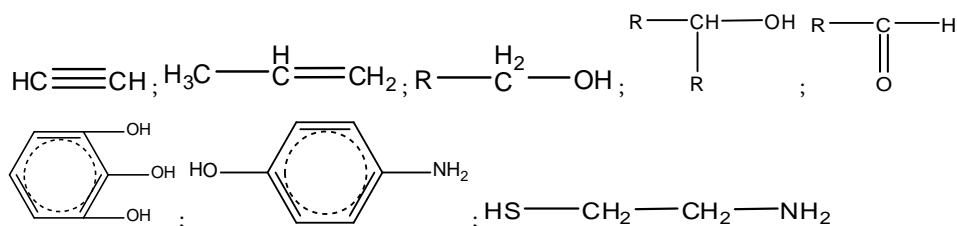
## Найважливіші окисники

$F_2, O_3, O_2, Cl_2, Br_2, I_2, KrF_2, XeF_2, XeF_4, XeF_6, ClF_3, BrF_5, IF_7, OF_2, NF_3, N_2F_4, PtF_6,$   
 $CoF_3, XeOF_4, XeOF_2ClO_3F, CrO_2Cl_2, RuO_4, OsO_4, Cl_2O_7, Mn_2O_7, SO_3, CrO_3, V_2O_5,$   
 $ClO_2, NO_2(N_2O_4), MnO_2, PbO_2, CeO_2, HgO, CuO, Cl_2O, Ag_2O, Mn(OH)_4, HBrO_4,$   
 безводна  $HClO_4, H_5IO_6, HClO_3, HBrO_3, HIO_3, HOCl,$  конц.  $H_2SO_4,$  олеум  
 ( $H_2S_2O_7, H_2S_3O_{10}$  та ін.),  $H_2SeO_4, HMnO_4, H_2CrO_4, H_2Cr_2O_7, HNO_3, HNO_2, HN_3,$   
 $H_3V_3O_9, H_3AsO_4, H_2O_2, Na_2O_2, BaO_2, KO_2, KO_3, Ba_2XeO_6, Na_4XeO_5, BaFeO_4,$   
 $KMnO_4, (MnO_3)_2SO_4, Ca_3(MnO_4)_2, KClO_4, KClO_3, KBrO_3, Ca(ClO)_2, K_2S_2O_8,$   
 $K_2Cr_2O_7, K_2CrO_4, NaBiO_3, KNO_3, Ce(SO_4)_2, CuSO_4, FeCl_3, K_3[Fe(CN)_6], AgNO_3,$   
 $[Ag(NH_3)_2]OH, C(NO_2)_4,$

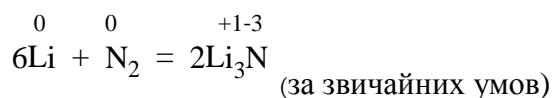
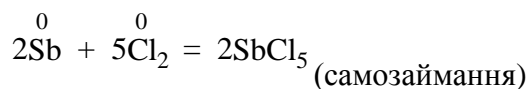
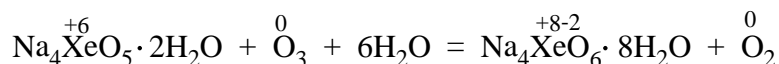
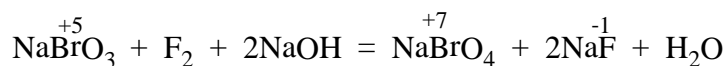
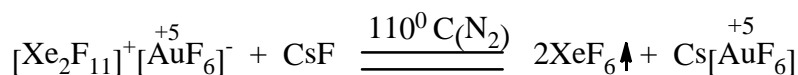
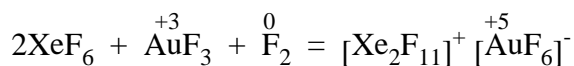
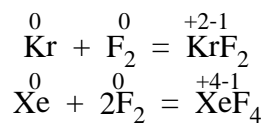


## Найважливіші відновники

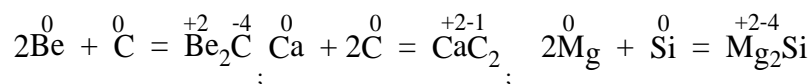
$Li, Na, Na(Hg)_x, K, Be, Mg, Ca, Al, La, Ca, Zn, Fe, Sn, H_2, C, P_4, B, LiH, BeH_2,$   
 $CaH_2, CeH_3, Pt(H)_x, Li[AlH_4], Na[BH_4], Al[BH_4]_3, HI, HBr, HCl, H_2Te, H_2Se,$   
 $H_2S, SbH_3, AsH_3, PH_3, NH_3, P_2H_4, N_2H_4, SiH_4, B_2H_6, B_5H_9, CO, NO, SO_2, P_4O_6,$   
 $As_4O_6, V(OH)_2, Cr(OH)_2, Mn(OH)_2, Fe(OH)_2, Mo(OH)_3, Sn(OH)_2, H_3PO_2, H_3PO_3,$   
 $H_3AsO_3, H_2SO_3, H_2S_2O_3, H_2[SnCl_4], HCOOH, H_2C_2O_4, NaNH_2, Ca_3P_2, K_2Te,$   
 $Na_2Se, (NH_4)_2S, FeS_2, KI, NaBr, KCN, NaHSO_2, Na_2S_2O_4, K_2SO_3,$   
 $K_2S_2O_5, Na_2S_2O_3, Ti_2(SO_4)_3, VSO_4, FeSO_4, VCl_3, CrSO_4, MoCl_3, SnCl_2,$   
 $Na_2[Sn(OH)_4], K_4[Fe(CN)_6], Fe(CO)_5, Al(CH_3)_3, C_4H_9 - Mg - I, C_2N_2, HCN, CH_4,$



З них найсильнішими окисниками є атоми галогенів, кисню та азоту:

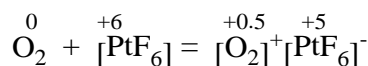
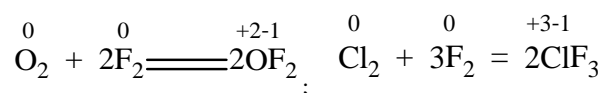


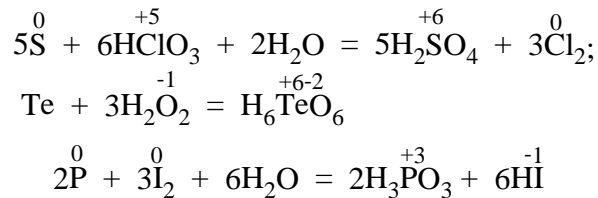
Серед окисників - простих речовин найслабкішими є прості речовини елементів головної підгрупи IV групи:



Проте неметали у вигляді простих речовин (за винятком фтору), реагуючи з енергійними окисниками, проявляють відновні властивості:

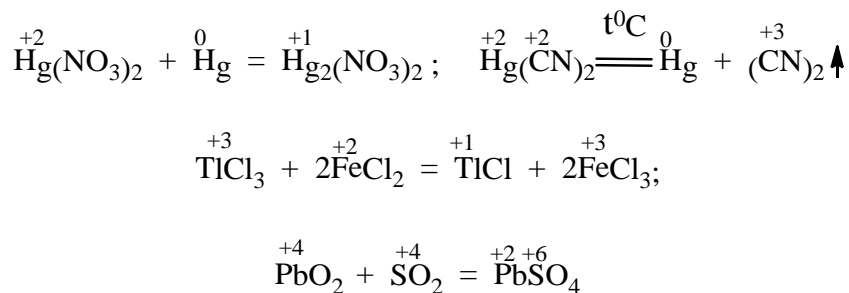
$\overset{0}{\text{E}} - n\bar{e} \rightarrow \overset{+n}{\text{E}}$ , наприклад у таких хімічних реакціях:



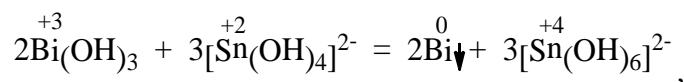
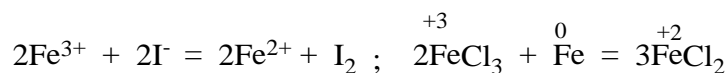
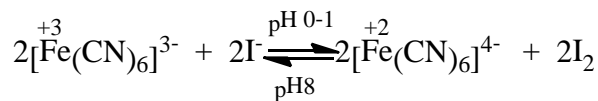
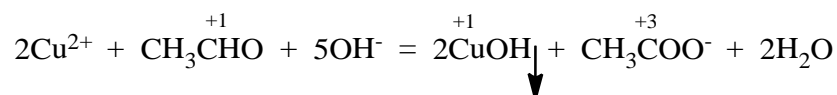


Через це їх називають ще окисниками-відновниками, хоч серед них проста речовина фтору є лише окисником. У таких простих речовинах, як хлор, бром, йод, кисень і азот окислювальна функція виражена сильніше, ніж відновна, а у інших неметалів - навпаки.

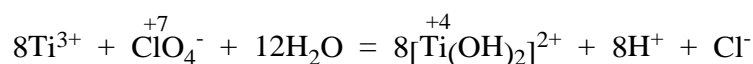
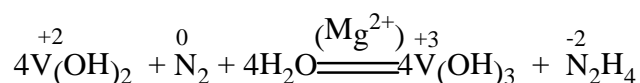
Усі катіони металів, особливо високочарядні, можуть проявляти окислювальні властивості, а такі з них, як  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$  - лише окислювальні:

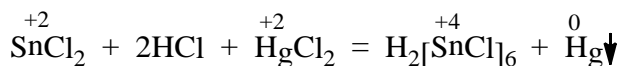
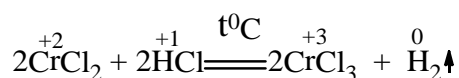
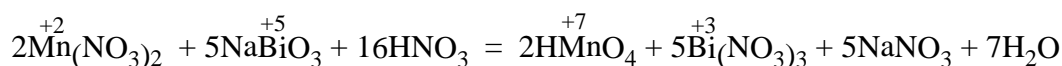
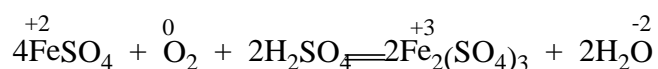


Такі катіони, як  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  тощо виявляють переважно окислювальну функцію.

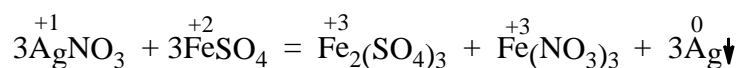
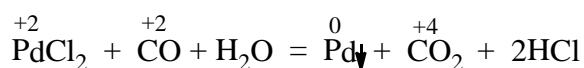


тоді як катіони  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  - переважно відновну:





Катіони благородних металів навіть у низьких ступенях окислення є сильними окисниками:



Чим активніший метал як відновник, тим менш активний його іон як окисник. І навпаки, чим менш активний метал як відновник, тим іон сильніший як окисник:

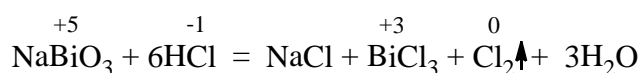
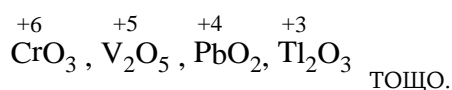
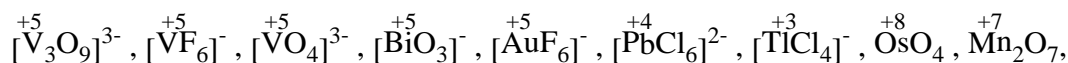
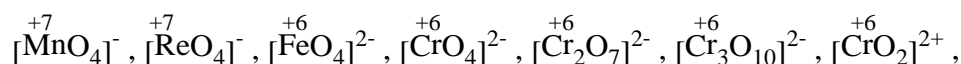
$\text{Na}^0$  — сильний відновник;

$\text{Hg}^0$  — дуже слабкий відновник;

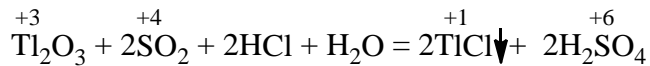
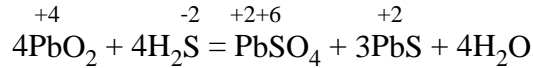
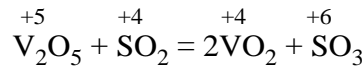
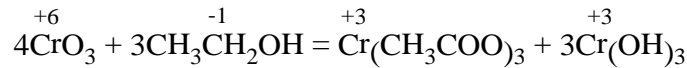
$\text{Na}^+$  — у хімічних реакціях окислювальних властивостей не проявляє;

$\text{Hg}^{2+}$  — активний окисник.

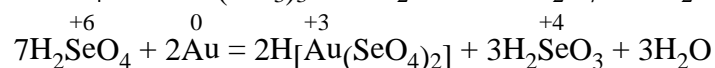
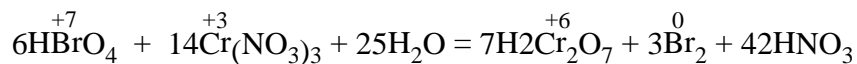
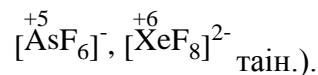
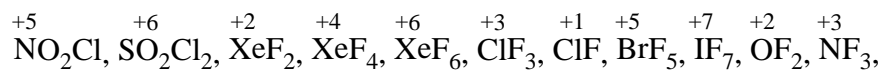
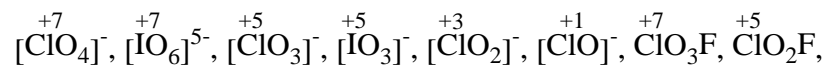
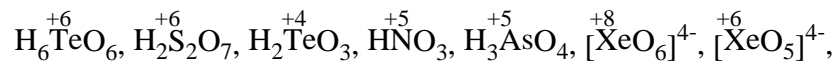
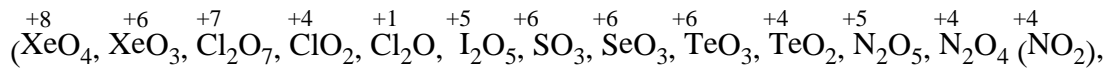
Складні іони, молекули та кристали, що містять атоми металів у найвищих ступенях окислення, є енергійними окисниками, зокрема,

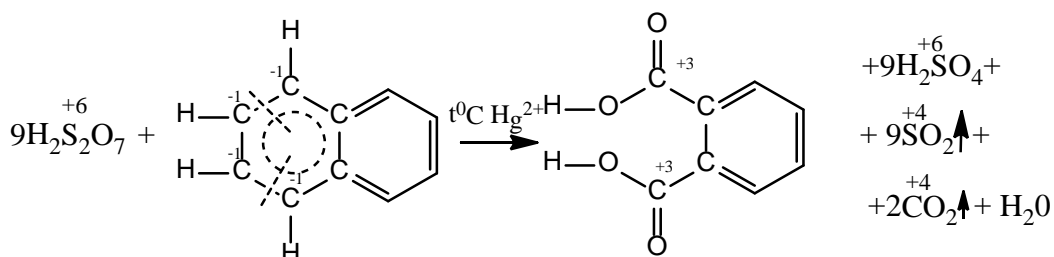
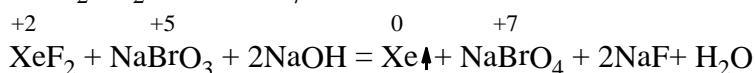
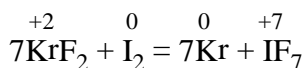
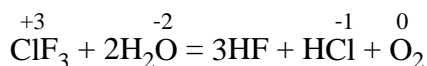
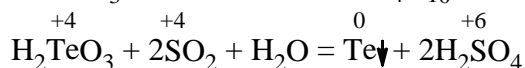
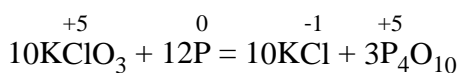






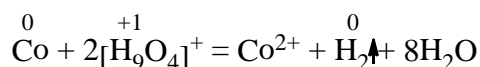
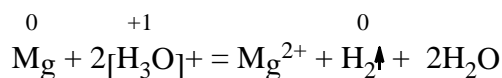
Енергійними окисниками є складні іони, молекули та кристали, що містять атоми неметалів у найвищих, високих, середніх і низьких ступенях окислення. Найчастіше - це їх оксиди, кисневмісні кислоти та солі, а також сполуки благородних газів, галогенів, кисню, азоту з фтором



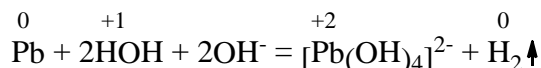
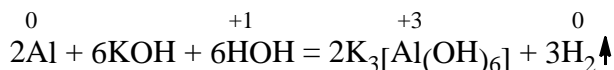
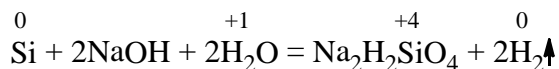


олеумнафталінортофталева кислота

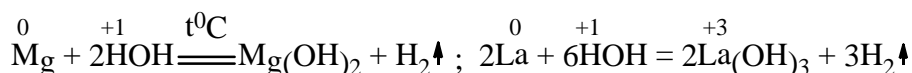
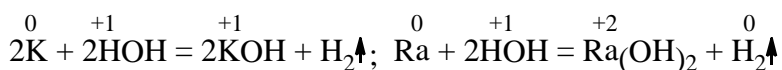
Окислювальні властивості проявляють також катіони водню  $\text{H}^+$ , а точніше - гідроксонію  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  і навіть  $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ , тобто  $[\text{H}^+(\text{OH}_2)_4]$ :



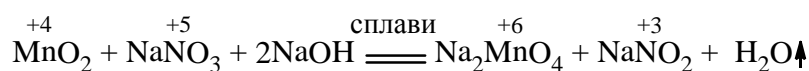
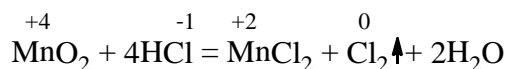
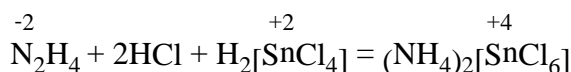
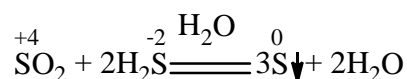
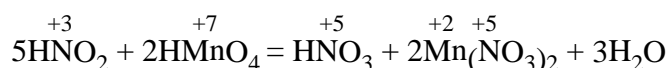
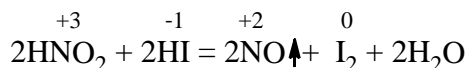
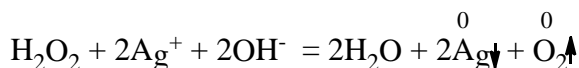
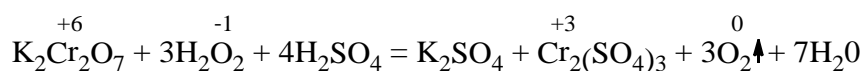
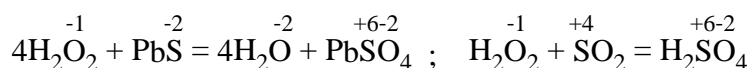
Незважаючи на низьку концентрацію катіонів водню в лугах, вони окислюють Al, Si, Zn, Sn, Pb та ін. Це супроводжується їх розчиненням і виділенням газоподібного водню:



Водневими іонами, що містяться у воді, окислюються тільки найактивніші метали:



Таким чином, елементи у найвищих ступенях окислення ( $\text{Xe}^{+8}, \text{Os}^{+8}, \text{Cl}^{+7}, \text{Br}^{+7}, \text{I}^{+7}, \text{Mn}^{+7}, \text{F}^0, \text{O}^{+2}, \text{S}^{+6}, \text{Cr}^{+6}, \text{Te}^{+6}, \text{N}^{+5}, \text{P}^{+5}, \text{Bi}^{+5}, \text{V}^{+5}, \text{Sn}^{+4}, \text{Pb}^{+4}, \text{Tl}^{+3}, \text{Hg}^{+2}, \text{H}^{+1}$  тощо) мають лише окислювальні властивості. Елементи у проміжних ступенях окислення ( $\text{Xe}^{+6}, \text{Pt}^{+4}, \text{Re}^{+5}, \text{Cl}^{+5}, \text{Br}^{+5}, \text{I}^{+5}, \text{Mn}^{+4}, \text{W}^{+5}, \text{Mo}^{+4}, \text{S}^{+4}, \text{Se}^{+4}, \text{C}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{N}^{+3}, \text{N}^{-2}, \text{O}^0, \text{O}^{-1}, \text{P}^{+3}, \text{Cu}^{+2}, \text{Ag}^{+1}, \text{Au}^{+3}, \text{Au}^{+1}, \text{Hg}^{+1}, \text{H}^0, \text{V}^{+4}$  тощо) залежно від умов реакції та реакційної здатності речовин можуть бути як окисниками, так і відновниками. У цьому можна легко переконатися на прикладах окислювально-відновних перетворень, що відбуваються за участю пероксиду водню, оксиду сірки(IV), азотистої кислоти, гідразину та оксиду марганцю(IV):



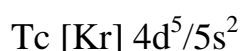
Як видно з табл. 2, відновниками є неперехідні та перехідні метали, атоми яких мають на зовнішніх енергетичних рівнях найчастіше 2 електрони

(рідко 1), і тільки платиноїд паладій не має електронів. Цікаво також, що перехідні *sd*-метали 4-го періоду: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu значно активніші, ніж їхні електронні аналоги за підгрупами у п'ятому і шостому періодах системи елементів:

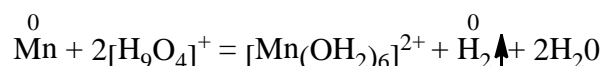
Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag

Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au

Розглянемо електронні конфігурації перехідних елементів VII групи:



Оскільки енергія 4s-підрівня дещо нижча від енергії 3d-підрівня, то атом марганцю (як і переважна більшість атомів *sd*-металів 4-го періоду) досить легко втрачає 2 електрони й переходить у катіон  $\text{Mn}^{2+}$ . Ці метали окислюються, наприклад, водневими іонами, розчиняючись у кислотах-неокисниках, зокрема HCl, HBr, HI, розведених  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  тощо:



блідо-рожевий

Аналогічно можуть утворюватись і голубий  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , зеленувато-голубий  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , рожевий  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  та зелений  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  катіони. У ряді двозарядних катіонів *sd*-металів 4-го періоду спостерігається така закономірність:

Катіон  $\text{Ti}^{2+} \text{V}^{2+} \text{Cr}^{2+} \text{Mn}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Ni}^{2+} \text{Cu}^{2+}$

$r_i^{2+}, \text{нм}$  0,094 0,087 0,081 0,075 0,069 0,065 і 0,077 0,070

Іонні радіуси катіонів зменшуються  $\longrightarrow$

Енергія відривання 3d-електрона від  $\text{M}^{2+}$  зростає, а отже,

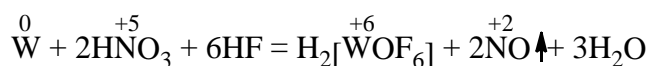
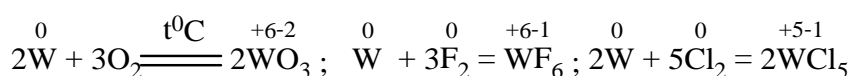
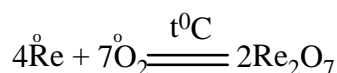
відновна здатність катіонів  $\text{M}^{2+}$  спадає.

Усі *sd*-елементи (перехідні метали) 4-го періоду у вигляді простих речовин

єдосить активними відновниками.

Розглянемо перехідні *sd*-метали 5-го і 6-го періодів. Оскільки енергії  $4d$ ,  $5s$ -, а особливо  $5d$ - і  $6s$ -підрівнів дуже близькі за величиною, то й відірвати окремо тільки  $5s^2$ - або  $6s^2$ -електронні пари від атомів цих металів надзвичайно важко.

Тому елементи, наприклад, технеційіреній, намагаються підключити для утворення хімічних зв'язків відразу всі свої валентні електрони або більшість з них, хоч це зробити їм не так легко. Підвищену інертність цих металів вдається порушити нагріванням і одночасно дією енергійних окисників — фтору, хлору, бром, озону, кисню, азотної кислоти, суміші кислот ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) та ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ) та ін.:



У кислотах-неокисниках *sd*-метали 5-го і 6-го періодів не розчиняються. Таким чином, ці метали, на відміну від їх електронних аналогів 4-го періоду, досить пасивні, а отже, — слабші відновники.

Досить велика різниця в енергіях  $4s$ - і  $3d$ -підрівнів для *sd*-металів 4-го періоду дає змогу без особливих труднощів одержати сполуки цих металів з їх низькими ступенями окислення, зокрема для  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  тощо. Одержати аналогічні сполуки для *sd*-металів 5-го і 6-го періодів ( $\text{Zr}^{+3}$ ,  $\text{Hf}^{+3}$ ,  $\text{Ta}^{+3}$ ,  $\text{Mo}^{+3}$ ,  $\text{Re}^{+3}$  і т.і.) значно важче.



Внаслідок нестійкості таких низьких ступенів окислення ці сполуки є енергійними відновниками (тощо), а нерідко і сильнішими від аналогічних

сполук *sd*-металів 4-го періоду ( $MnBr_2$ ,  $CrCl_2$ ,  $CrCl_3$  та ін.).

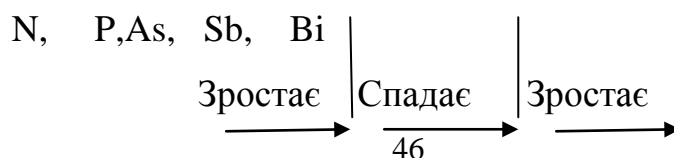
З цієї самої причини сполуки *sd*-металів 4-го періоду у високих і найвищих ступенях окислення є енергійними окисниками ( $BaFeO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $Cr_2O_7$ ,  $(NH_4)_3VO_4$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $CrO_3$ ,  $V_2O_5$  та ін.), тоді як аналогічні сполуки *sd*-металів 5-го і 6-го періодів системи елементів  $NH_4ReO_4$ ,  $K_2MoO_4$ ,  $WO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  тощо є слабкими окисниками.

На відміну від розглянутих перехідних металів атоми неперехідних металів мають на зовнішніх енергетичних рівнях від 1 до 3, олово і свинець - 4, а вісмут - 5 валентних електронів. Неперехідні метали, як відомо, розміщуються у головних підгрупах періодичної системи, і номер групи вказує на кількість валентних електронів у їх атомах.

У кожній з головних підгруп від I до VII груп періодичної системи зверху донизу металічні властивості елементів підсилюються, а неметалічні послаблюються. У тому ж напрямі змінюються (послаблюються) і окислювальні властивості елементів. Розглянемо характер зміни відновної функції елементів головних підгруп. Для зручності підгрупи елементів зобразимо у вигляді не вертикальних колонок, агоризонтальних рядів:

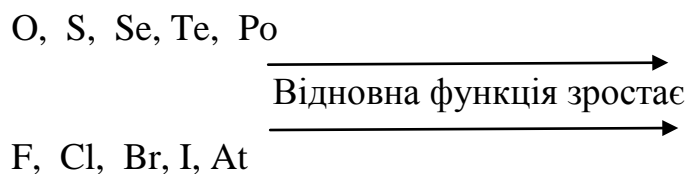


У головній підгрупі елементи V групи такий характер залежності:



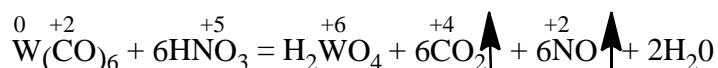
## Відновна функція

У підгрупах халькогенів і галогенів характер зміни відновних властивостей елементів подібний до характеру зміни у підгрупах лужних та лужноземельних металів:

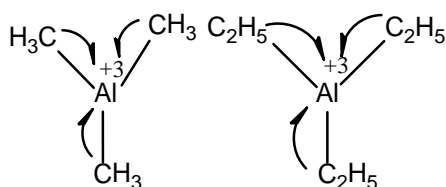


З усіх відомих металів найактивнішими відновниками є лужні, лужноземельні і рідкісноземельні метали, а також магній, алюміній, торій, уран, плутоній та деякі інші. Досить активно поведуть себе у хімічних реакціях цинк та залізо.

Крім простих речовин металів та їх низькозарядних катіонів сильними відновниками є також полікарбонілметали та металоорганічні сполуки. Полікарбонілметали — це леткі координаційні сполуки *sd*-металів з оксидом вуглецю (II) як лігандом, у яких атоми металу мають формальний ступінь окислення 0, наприклад пентакарбонілзалізо  $[\overset{0}{\text{Fe}}(\text{CO})_5]$ , октакарбонілдікобальт  $\overset{0}{\text{Co}}_2(\text{CO})_8$ , тетракарбонілнікель  $[\overset{0}{\text{Ni}}(\text{CO})_4]$ , гексакарбонілвольфрам  $[\overset{0}{\text{W}}(\text{CO})_6]$ , тощо. Внаслідок того, що атоми металів у полікарбонілметалах мають підвищену електронну густину завдяки сильній донорноакцепторній взаємодії  $\text{M} \leftarrow \text{C} \equiv \text{O} :$ , а також низькому ступеню окислення вуглецю +2, полікарбонілметали є сильними відновниками. Так, концентрована азотна кислота  $\text{HNO}_3$  не діє на металевий вольфрам навіть при нагріванні, а гексакарбонілвольфрам повільно розчиняється в кислоті при тривалому кип'ятінні:

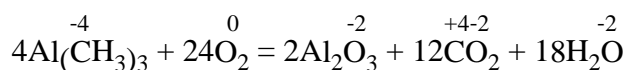


Металоорганічні сполуки — це сполуки металів з органічними радикалами, де є ковалентні безпосередні зв'язки метал — вуглець  $\text{M}-\text{C}$ :

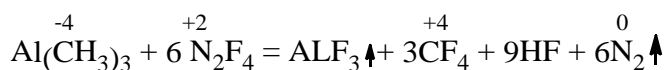
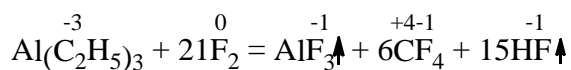


триметилалюміній триетилалюміній

У наведених сполуках алкільні - метилові і етилові - радикали зміщують електронну густину ковалентних зв'язків у бік атома металу. Таким чином, на атомах алюмінію створюється надмірна електронна густина, чим і пояснюється їх висока реакційна здатність і передусім енергійна відновна функція. Ось чому  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  і  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  на повітрі спалахують:

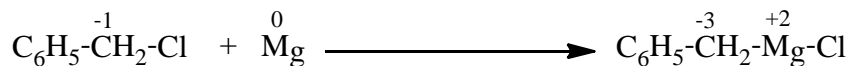


При цьому вивільняється величезна кількість енергії. Саме тому названі сполуки широко використовують у ракетній техніці як високоефективне самозаймисте пальне з киснем та іншими окисниками. Особливо перспективним є спалювання подібних сполук у ракетних двигунах у сумішах з фтором та фторовмісними окисниками:



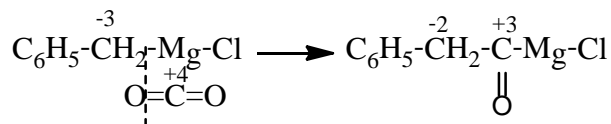
Металоорганічні сполуки відіграють велику роль в органічному синтезі:

Нагрівання(+I<sub>2</sub>)

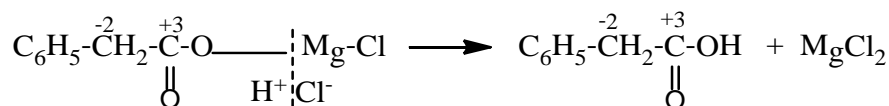


Фенілхлорметан Сухий ефір

Бензилмагнійхлорид( реактив Гріньяра)



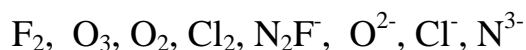
хлорид-фенілацетат магнію



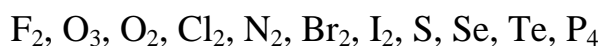


Сильними відновниками є також такі елементарні аніони, як  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  та деякі інші. У реакціях вони можуть віддавати не лише надлишкові електрони, а й свої електрони із зовнішнього електронного шару. У деяких неметалів має проявлятися така закономірність: чим активніший неметал як окисник, тим слабша його відновна здатність у стані елементарного аніона:

Сильні окисники: Слабкі відновники:



І навпаки, чим менш активний неметал як окисник, тим активніший він як відновник у стані елементарного аніона:



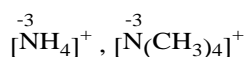
Окислювальна здатність спадає  $\longrightarrow$



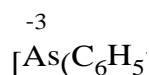
Відновна здатність зростає  $\longrightarrow$

Відновниками є відповідні атоми неметалів у елементоводнях  $HF$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  і в солях відповідних кислот, а також у гідринах  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$  та відповідних їм складних катіонах-

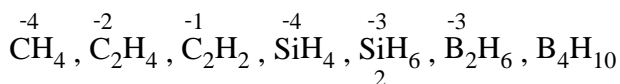
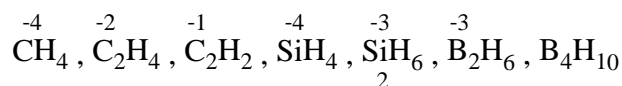
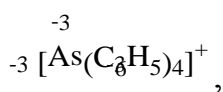
амонію



, фосфонію

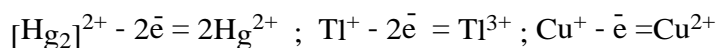
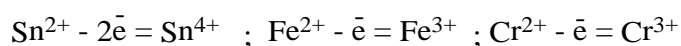


, арсонію



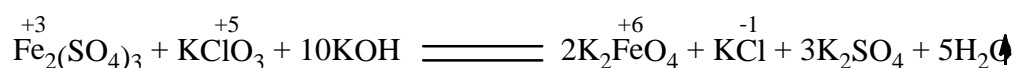
тощо.

Як уже зазначалось, іони металів у низьких ступенях окислення мають відновні властивості, якщо для них можливі стани з вищими ступенями окислення:



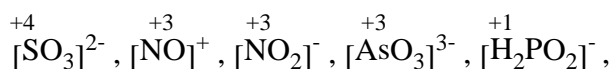
Катіон  $\text{Cr}^{3+}$  у лужному середовищі може віддавати ще 3 електрони і перетворюватися у хромат-іон  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Так само може окислюватись і катіон  $\text{Fe}^{3+}$  до ферат-іона  $\text{FeO}_4^{2-}$ :

плавлення

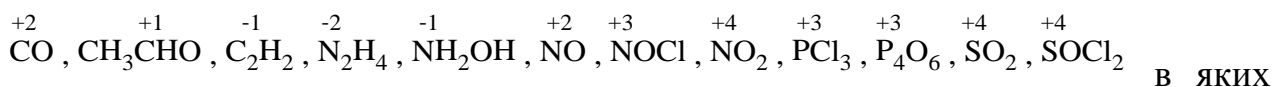


Іони металів у низьких ступенях окислення можуть бути й окисниками, проте окислювальна функція виражена у них слабше, ніж відновна.

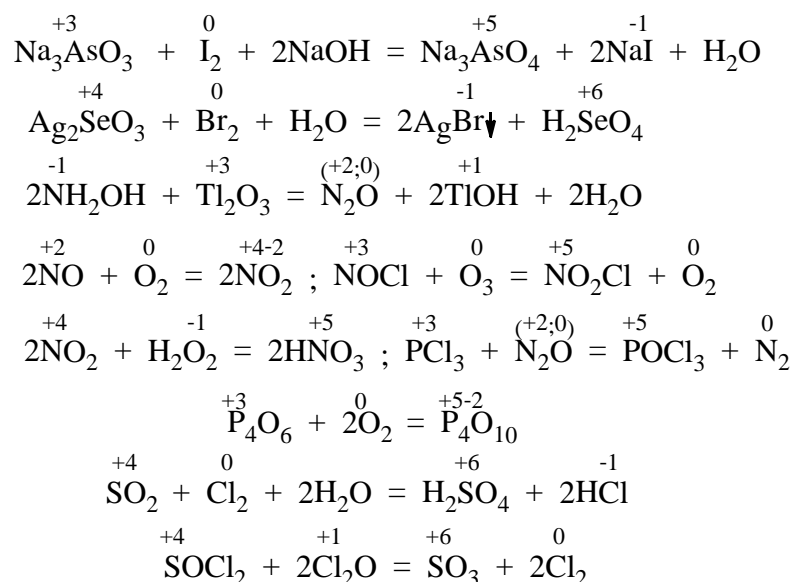
Комплексні іони



$\overset{+3}{[\text{HPO}_3]^{2-}}, \overset{+6}{[\text{MnO}_4]^{2-}}, \overset{+4}{[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{4-}}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \overset{+3}{[\text{SbO}]^+}, \overset{+1}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}$  проявляють відновні властивості, оскільки атоми S, N, As, P, Mn, Cr, Fe, Sb, Cu перебувають у них у стані проміжних або низьких ступенів окислення +1, +2, +3, +4, +5, +6. Такі ж властивості проявляють і молекули, наприклад



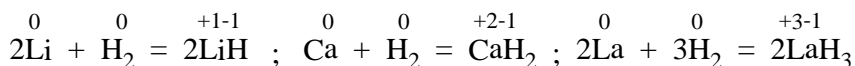
В яких атоми елементів мають проміжні ступені окислення. В окислювально-відновних перетвореннях такі іони та молекули можуть віддавати електрони окисникам і утворювати сполуки з вищими ступенями окислення елементів:



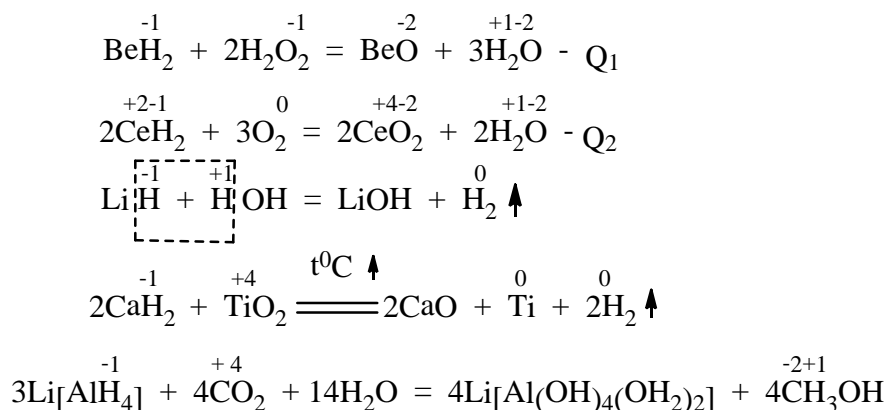
Вільний водень  $\text{H}_2$  найчастіше є відновником, який широко використовують у техніці, хімічній та металургійній промисловості:



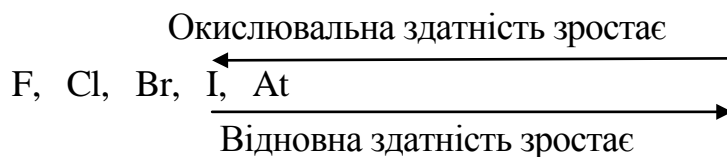
Однак він реагує як окисник з активними металами, зокрема лужними, лужноземельними та рідкісноземельними, а також з торієм, ураном, плутонієм іт.ін.



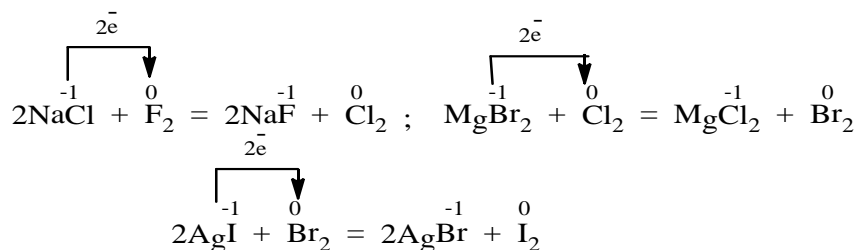
Гідрид-іон - енергійний відновник. Внаслідок цього гідриди багатьох металів застосовують як компоненти пального для двигунів космічних ракет, як джерело «законсервованого» водню, як відновники у металургії рідкісних металів, а також для добування газоподібного водню у польових та морських умовах, у технології одержання керамічного ядерного пального, у неорганічному та органічному синтезі тощо:



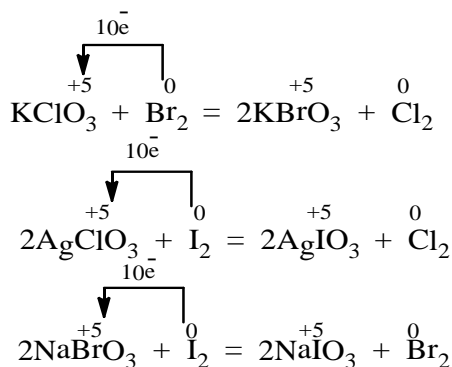
Окислювально-відновні властивості *s*- і *sp*-елементів (елементів головних підгруп), у яких валентні електрони розміщуються на зовнішніх енергетичних рівнях, закономірно змінюються у групах і періодах періодичної системи. Наприклад, у підгрупі галогенів:



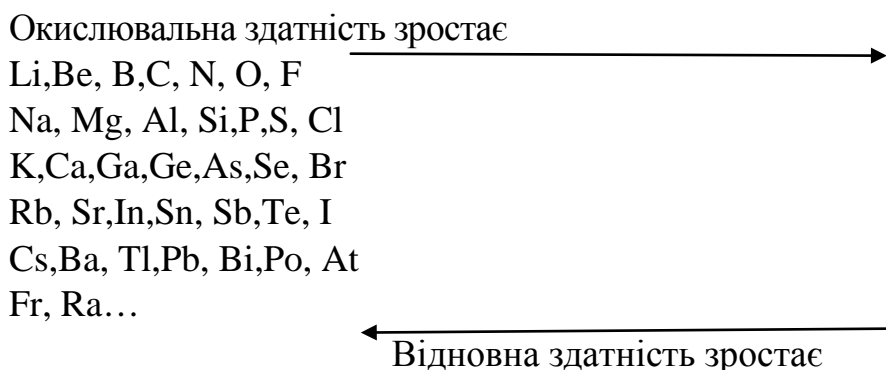
Вільний фтор витісняє хлор, бром і йод з відповідних галогенідів, хлор витісняє бром і йод з бромідів та йодидів, бром — лише йод з йодидів:



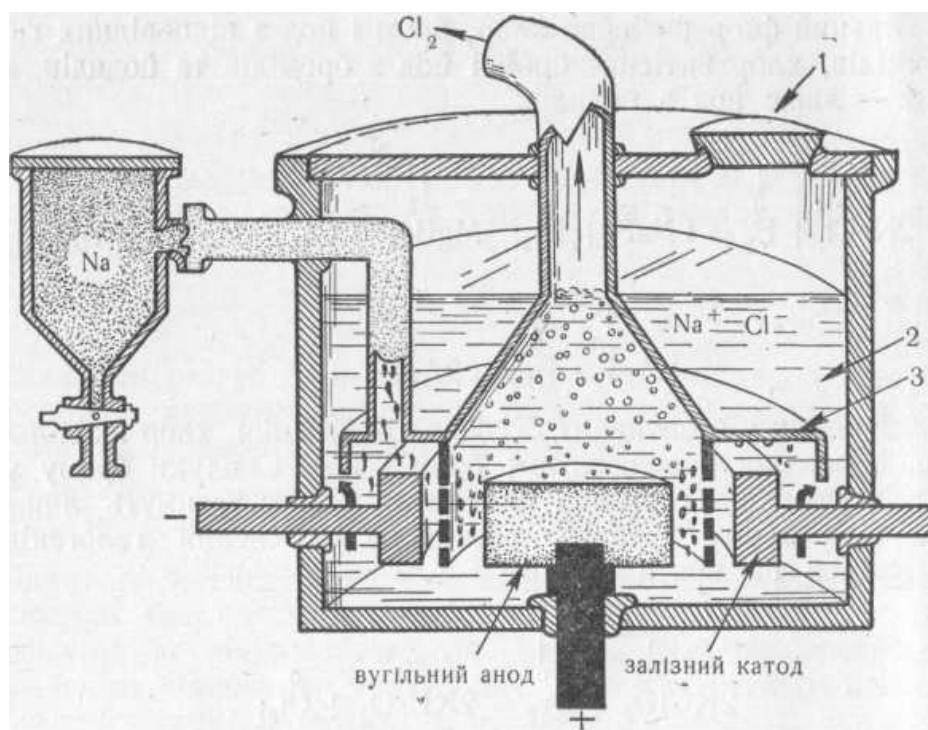
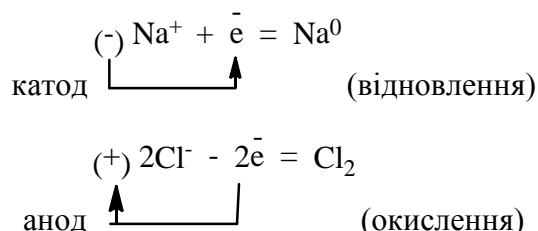
Перебуваючи у позитивних ступенях окислення, хлор як сильніший окисник окислюватиме бром і йод. Сполуки броду у його позитивних ступенях окислення окислюватимуть лише йод. При цьому характер взаємного витіснення галогенів змінюється на протилежний:



Окислювально-відновні властивості неперехідних елементів, що складають головні підгрупи періодичної системи, змінюються у періодах так:



Ми розглянули як відновники й окисники тільки хімічні речовини. Проте найсильнішим відновником на катоді і окисником на аноді є електричний струм. Під дією постійного електричного струму проходять різні окислювально-відновні реакції. Наприклад, у розплавленому хлориді натрію на електродах відбуваються такі процеси:



Мал. 1. Електролізер для виробництва металічного натрію і вільногохлору: 1 — отвір для засипання NaCl; 2 — сольовий розплав; 3 - залізний екран.

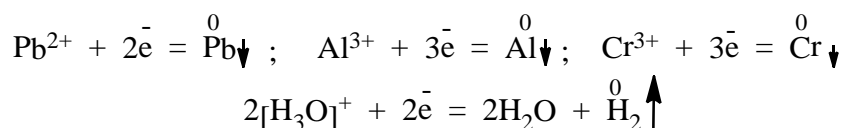
При використанні чистого NaCl електроліз проводять при температурі 800 °C. До хлориду натрію іноді додають KCl, NaF, CaCl<sub>2</sub> та деякі інші солі, які значно знижують точку плавлення електроліту. За цих умов електроліз відбувається при температурі 580 °C. Змішування рідкого натрію і газоподібного хлору може спричинити вибух. Щоб не допустити цього, катодний і анодний простори розділені перегородкою (мал. 1). Електроліз сольового розплаву проводять при

низькій напрузі, але великій силі та густині струму. Оскільки рідкий натрій значно легший, ніж сольовий розплав, то він спливає. Потім розплавлений метал з катодного простору потрапляє у приймач, з якого його виливають.

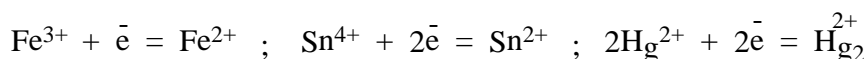
Одночасно  $\text{Cl}_2$ , що виділяється в анодній «лійці», крізь товщу розплавленої солі надходить до газгольдера, де його збирають. Отже, у електрохімічних реакціях електричний струм (направлений в один бік потік електронів) є одночасно відновником (катод) та окисником (анод). Катодні і анодні процеси поділяють на два основні типи:

### Катодне відновлення

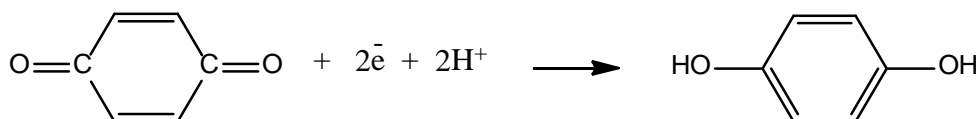
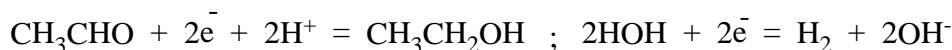
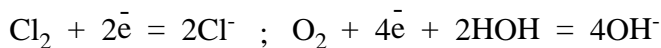
1) Виділення простих речовин металів та водню з їх катіонів:



2) Відновлення багатозарядних катіонів зниженням їх позитивного заряду:

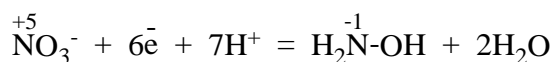


3) Відновлення нейтральних молекул:



бензохінон 1,4-діоксибензол (гідрохінон)

4) Відновлення аніонів:

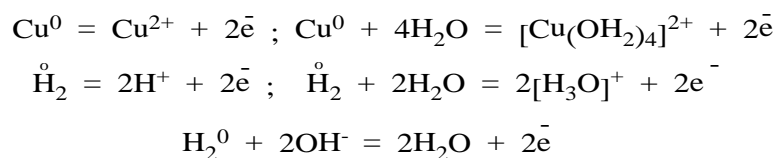


гідроксиламін

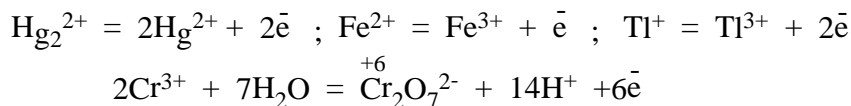


### Анодне окислення

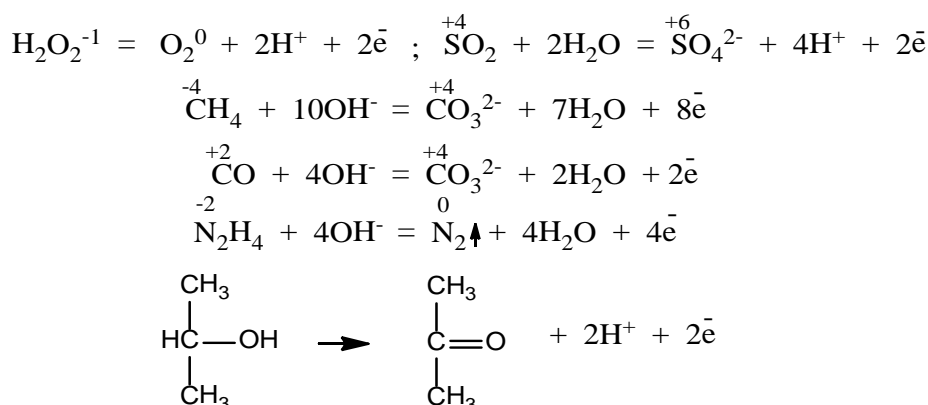
1) Розчинення металів та водню:



2) Окислення катіонів підвищенням їх позитивного заряду або ступеня окислення:

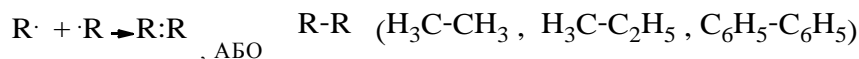
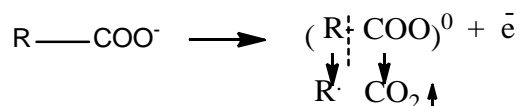
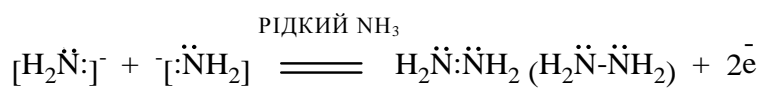
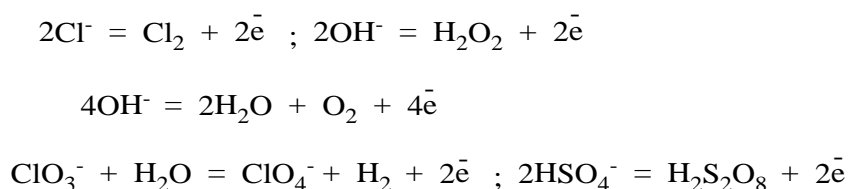


3) Окислення нейтральних молекул:



пропанол-2            пропанон-2  
(ізопропіловий спирт)    (ацетон)

4) Окислення аніонів:



Так відбувається синтез вуглеводнів електролізом солей карбонових кислот за методом Кольбе.

5) Виділення оксидів металів:

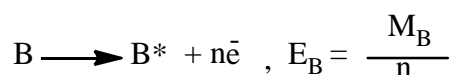


## ЕКВІВАЛЕНТИ РЕЧОВИН, ЩО БЕРУТЬ УЧАСТЬ В ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЯХ

Еквівалентом речовини називають таку її масову кількість (у в.о.), яка під час реакції приєднує або заміщує 1 атом (1 в.о.) водню, половину атома (8 в.о.) кисню або еквівалентну масову кількість іншої речовини (елемента чи хімічної сполуки). Відповідно молям еквівалентів (грам-еквівалентом) хімічного елемента або сполуки називають таку її масову кількість (у грамах), яка у реакції приєднує або заміщує число Авогадро, тобто 1 моль ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ) атомів (1 г) водню, половину числа Авогадро ( $3,0115 \cdot 10^{23}$ ), тобто 1/2 моль атомів (8 г) кисню або еквівалентну масову кількість іншої речовини.

У хімічних реакціях відповідні речовини взаємодіють не у будь-яких кількостях, а в строго еквівалентних. Один еквівалент речовини А реагує лише з одним еквівалентом речовини В, два еквіваленти речовини А — з двома еквівалентами речовини В, пеквівалентів речовини А — з n еквівалентами речовини В іт. д. На цьому й ґрунтується закон еквівалентів (хімічні елементи сполучаються один з одним, а хімічні сполуки реагують між собою у масових кількостях, які прямо пропорційні їх еквівалентам). Зауважимо, що поняття «еквівалент» і «моль еквівалентів» («грам-еквівалент») мають реальний зміст лише відносно речовин, які вступають у певну конкретну реакцію. Наведеними визначеннями еквівалента, моля еквівалентів (грам-еквівалента) можна користуватись і при обчисленні цих величин у окислювально-відновних реакціях. У цих випадках слід обов'язково враховувати число електронів, що беруть участь у процесі окислення-відновлення. Дамо визначення еквівалента та моля еквівалентів (грам-еквівалента) відновника й окисника з погляду електронної природи окислювально-відновних перетворень.

Еквівалентом відновника (елемента чи хімічної сполуки) називають таку його масову кількість (у в. о.), яка у реакції віддає 1 електрон. Відповідно молям еквівалентів (грам-еквівалентом) відновника називають таку його масову кількість (у грамах:), яка у реакції віддає 1 моль, тобто число Авогадро —  $6,023 \cdot 10^{23}$  електронів:

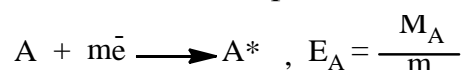


відновник



де  $B^*$  — окислена форма відновника;  $M_B$  — атомна, молекулярна, формульна чи мольна маса відновника;  $n$  — число електронів, відданих відновником.

*Еквівалентом окисника* (елементарної хімічної сполуки)  
називають таку його масу, яку кількість (у в. о.), яка у реакції приєднує 1 електрон.  
*Відповідно моль еквівалентів* (грам-еквівалентом)  
окисника називають таку його масу, яку кількість (у грамах), яка у реакції приєднує 1 моль, тобто число Авогадро ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ) електронів:

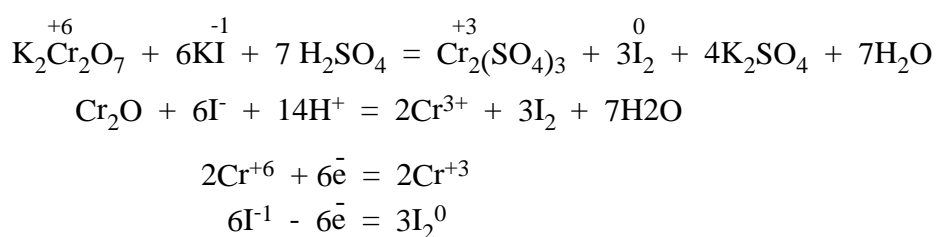


окисник

де  $A^*$  - відновлена форма окисника;  $M_A$  - атомна, молекулярна, формульна чи мольна маса окисника;  $m$  - число електронів, приєднаних окисником. Отже, для визначення величин еквівалентів (грам-еквівалентів) атомну, молекулярну, формульну чи мольну масу речовини треба поділити на число електронів (число молів електронів), які втрачає відновник або приєднує окисник.

Для прикладу розглянемо кілька окислювально-відновних реакцій.

**П р и к л а д 1.** Обчислити грам-еквівалент дихромату калію  $K_2Cr_2O_7$  у реакції відновлення його йодидом калію у кислому середовищі:

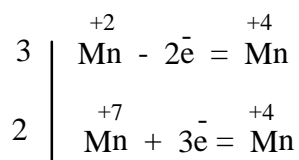
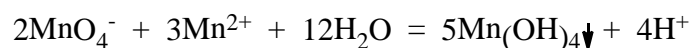
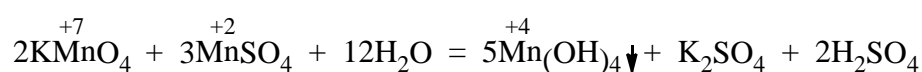


З рівняння видно, що 1 моль іонів  $Cr_2O_7^{2-}$  еквівалентний у цій реакції 14 моль іонів  $H^+$  або 6 моль іонів  $I^-$ . Але водневі іони відіграють у цій реакції роль середовища, а окислення- відновлення зазнають лише іони  $I^-$  та  $Cr_2O_7^{2-}$ . Тому грам-еквівалент  $K_2Cr_2O_7$  слід визначати не за числом іонів водню, а за числом атомів вільного йоду, що виділяється при окисленні йодид-іонів. Оскільки один дихромат-іон  $Cr_2O_7^{2-}$  виділяє 6 атомів йоду, то й грам-еквівалент  $K_2Cr_2O_7^{2-}$  дорівнюватиме 1/6 його мольної (грам-формульної) маси:

$$E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6}$$

До цього самого результату можна прийти, врахувавши число електронів, що приєднує, відновлюючись, дихромат-іон. Оскільки у цій реакції  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  приєднує 6 електронів, то й грам-еквівалент  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  становитиме 1/6 його грам-формульної маси.

Приклад 2. Обчислити грам-еквіваленти  $\text{KMnO}_4$  та  $\text{MnSO}_4$  у реакції Гайярда:

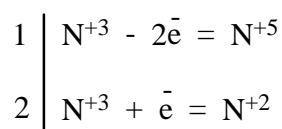
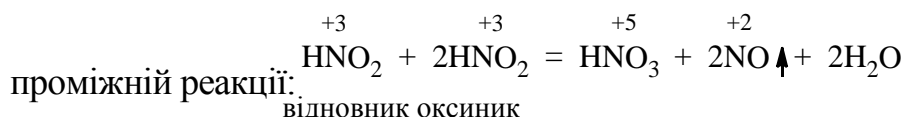


Звідси грам-еквіваленти  $\text{KMnO}_4$  і  $\text{MnSO}_4$  відповідно становлять:

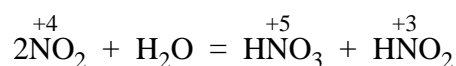
$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52,66 \text{ г}$$

$$E_{\text{MnSO}_4} = \frac{M_{\text{MnSO}_4}}{2} = \frac{151}{2} = 75,5 \text{ г}$$

Приклад 3. Розрахувати грам-еквіваленти азотистої кислоти  $\text{HNO}_2$  у



внаслідок якої одержують  $\text{HNO}_3$  на хімічних заводах:

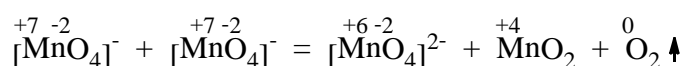
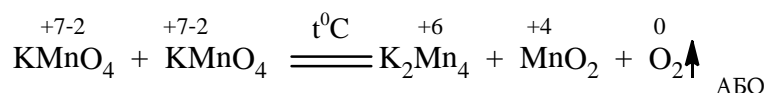


Грам-еквіваленти  $\text{HNO}_2$  як відновника, так і окисника у цій реакції відповідно дорівнюють:

$$E_{\text{HNO}_2(\text{Red})} = \frac{M_{\text{HNO}_2}}{2} = \frac{47 \text{ г}}{2} = 23,5$$

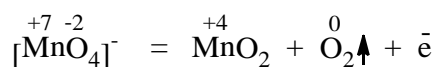
$$E_{\text{HNO}_2(\text{Ox})} = \frac{M_{\text{HNO}_2}}{1} = \frac{47 \text{ г}}{1} = 47$$

Приклад 4. Розрахувати грам-еквіваленти перманганат-іона  $\text{MnO}_4^-$  і перманганату калію  $\text{KMnO}_4$  у реакції його термолізу:

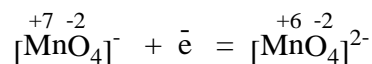


$$1 \left| \begin{array}{l} 2\text{O}^{-2} - 4\bar{e} = \overset{0}{\text{O}_2} \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{Mn}^{+7} + \bar{e} = \text{Mn}^{+6} \\ \text{Mn}^{+7} + \frac{3\bar{e}}{4} = \text{Mn}^{+4} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Отже, при нагріванні сухого  $\text{KMnO}_4$  один з двох перманганат-іонів  $\text{MnO}_4^-$  у кристалічній решітці солі, відновлюючись до  $\text{MnO}_2$ , повністю руйнується:



При відновленні другого іона  $\text{MnO}_4^-$  його попередня тетраедрична конфігурація зберігається, але знижується заряд:



Відбувається перерозподіл електронної густини, а отже, змінюються довжина і енергія ковалентних зв'язків  $\text{Mn}=\text{O}$ . Внаслідок цього утворюється смарагдово-зелений манганат(VI)-іон  $\text{MnO}_4^{2-}$  з притаманними йому термічною стійкістю й окислювально-відновними властивостями.

Оскільки у цій складній реакції іони  $\text{MnO}_4^{2-}$  відновлюються неоднаково, утворюючи різні продукти реакції, величини еквівалентів  $\text{MnO}_4^-$  ( $\text{KMnO}_4$ ) будуть різні.

Отже, грам-еквіваленти  $\text{MnO}_4^{2-}$  -іона, а отже, і всієї солі  $\text{KMnO}_4$ , яка відновлюється кисневими атомами  $\text{O}^{2-}$  до  $\text{MnO}_4^{2-}$  ( $\text{KMnO}_4$ ), становитимуть:

$$E_{\text{MnO}_4^-} = \frac{M_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{119 \text{ г}}{1} = 119 \text{ г}$$

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{1} = \frac{158 \text{ г}}{1} = 158 \text{ г}$$

Відповідно грам- еквіваленти  $\text{MnO}_4^-$  і всієї солі  $\text{KMnO}_4$ , яка відновлюючись, утворює вже  $\text{MnO}_2$  і  $\text{O}_2$ , дорівнюватимуть:

$$E_{\text{MnO}_4^-} = \frac{M_{\text{MnO}_4^-}}{3} = \frac{119 \text{ г}}{3} = 39,67 \text{ г}$$

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} = \frac{158 \text{ г}}{3} = 52,67 \text{ г}$$

З цих електронних схем видно, що в окислювально-відновних перетвореннях, що протікають при термолізі  $\text{KMnO}_4$ , катіони  $\text{K}^+$  участі не беруть. Вони беруть участь лише у структурних (кристалохімічних) перегрупуваннях у кристалічній решітці, які пов'язані з окислювально-відновними процесами і супроводжують їх.

Приклади 3 і 4 свідчать про те, щонавіть в одній і тій самій окислювально-відновній реакції одна й та сама речовина може мати різні еквіваленти (грам-еквіваленти) залежно від того, скільки електронів вона віддає чи приєднує, а отже, у які кінцеві продукти реакції перетворюється.

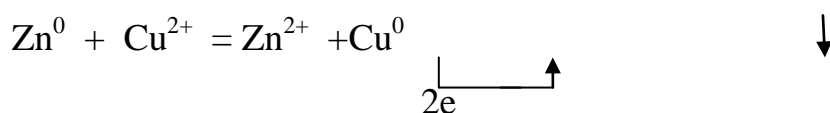
Слід зауважити, що розрахунки еквівалентів (грам-еквівалентів) окисників і відновників використовують насамперед в аналітичній хімії, зокрема в окислювально-відновних методах об'ємного аналізу- перманганато-, хромато-, бромато-, йодо-, ванадато-, цериметрії тощо.

## РЯД НАПРУГ МЕТАЛІВ.

### СТАНДАРТНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

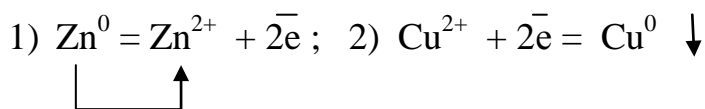
Під час окислювально-відновних реакцій перехід електронів від відновників до окисників пов'язаний з перетворенням хімічної енергії в теплову, а іноді у світлову, механічну тощо. Проте окислювально-відновні реакції можна проводити так, щоб відновник віддав свої електрони окиснику через провідник (наприклад, металевий дріт). Тоді у процесі реакції по провіднику протече електричний струм-хімічна енергія перетворюватиметься в електричну. Постає питання: яка ж сила змушує електрони рухатися по провіднику від відновника до окисника?

Розглянемо простий дослід. Якщо занурити цинкову пластину в розчин  $\text{CuSO}_4$ , вона вкриється шаром металічної міді, частина цинку при цьому перейде в розчин:



Цинк як більш активний метал віддає свої електрони менш активному металу – міді й витісняє останній з розчину солі міді. Цей дослід показує, що різні метали мають неоднакову здатність утримувати електрони.

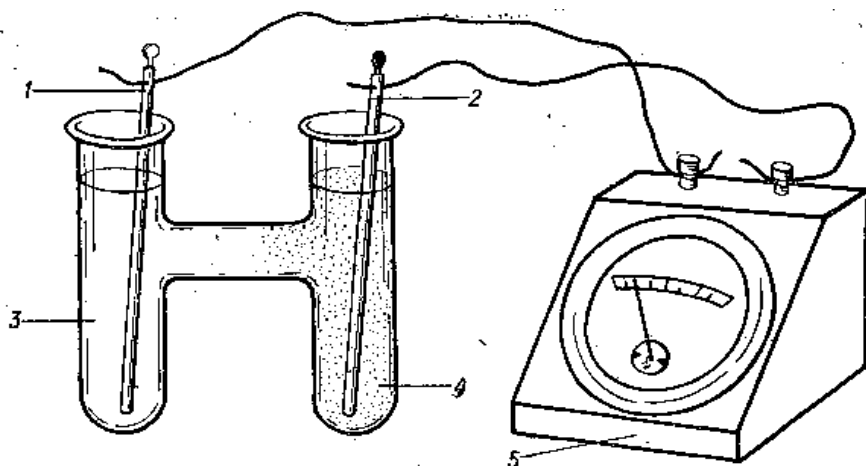
Розглянутий процес можна розділити на дві стадії, а саме:



Отже, якщо ці два процеси відбуватимуться окремо й перехід електронів здійснюватиметься не безпосередньо, а через провідник, то можна створити хімічне джерело електричного струму.

Для прикладу розглянемо будову й принцип дії мідно-цинкового гальванічного елемента (мал.2). Він являє собою дві пробірки, в одну з яких налито розчин  $\text{ZnSO}_4$ , а в другу – розчин  $\text{CuSO}_4$ . У розчин  $\text{ZnSO}_4$  занурено цинковий електрод, а в розчин  $\text{CuSO}_4$  – мідний. Пробірки сполучають між собою скляним коліном, заповненим розчином  $\text{ZnSO}_4$ . Якщо сполучити

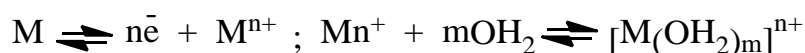
металеві електроди дротиком, то по ньому протече струм і стрілка гальванометра відхилиться.



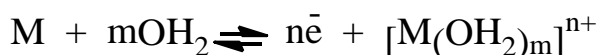
Мал. 2. Мідно-цинковий гальванічний елемент:

1-Цинковий електрод; 2- мідний електрод; 3- розчин, що містить 1 моль  $Zn^{2+}$  в 1 л; 4- розчин, що містить 1 моль  $Cu^{2+}$  в 1 л; 5- гальванометр

Виникнення струму можна пояснити тим, що концентрація вільних електронів у металах різна, тому при контакті двох металів концентрації вільних електронів намагаються вирівнятися. Під час занурення металу в розчин його солі відбуваються такі процеси: на межі метал — розчин частина катіонів металу переходить у розчин і гідратується (іноді сольватується), приєднуючи молекули води:



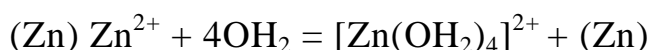
або ж у загальному вигляді:



Отже, на межі метал — розчин виникає щось подібне до обкладинок конденсатора: поверхня металу заряджається негативно, бо на ній нагромаджуються вільні електрони, а в розчині біля поверхні металу збираються позитивні іони металу. Електричне поле такого «конденсатора» характеризується певним значенням потенціалу.  $E_m/M^n$   
Оскільки метали з різною силою утримують вільні електрони

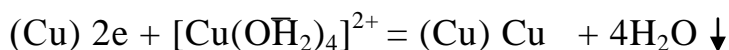
(«електронний газ»), для кожного металу величина електричного потенціалу на межі метал — розчин буде різною.

У мідно-цинковому гальванічному елементі цинковий електрод заряджається негативно, бо концентрація вільних електронів у ньому вища, ніж у мідному. Мідний електрод набуде позитивного заряду. Внаслідок цього частина електронів цинку переходить до міді. При цьому цинковий електрод заряджатиметься позитивно, а мідний — негативно. Одночасно позитивні іони цинку переходять з поверхні металу в розчин і позитивний заряд на цинковому електроді зникає:



Метал Розчин Метал

Зникає також і негативний заряд на мідному електроді, бо на його поверхні розряджаються комплексні катіони тетрааквоміді(II), відкладаючись у вигляді металічної міді:



Метал Розчин Метал

Натомість така сама кількість катіонів цинку переходить по трубці з пробірки з розчином  $ZnSO_4$  у пробірку з розчином  $CuSO_4$ . Усі ці процеси повторюються до повного розчинення цинку або повного осадження міді з розчину. Електрорушійна сила (ЕРС), що виникає в цьому гальванічному елементі, дорівнює різниці потенціалів напівелементів. Щоб величина ЕРС мала додатне значення, потрібно від більшого потенціалу віднімати менший:

$$E = E_{Cu/Cu^{2+}} - E_{Zn/Zn^{2+}} = + 0,337 - (- 0,763) = 1,100 \text{ В}$$

(ЕРС)

Чим більше відрізняються концентрації вільних електронів у металах і чим інтенсивніше електрони переходять від одного металу до іншого, тим вищою буде напруга електричного струму. Знаючи знак заряду металевих електродів і вимірявши ЕРС гальванічного елемента, можна зробити висновок про активність будь-якого металу. Всі метали утворюють так званий електрохімічний ряд напруг, або ряд активностей:

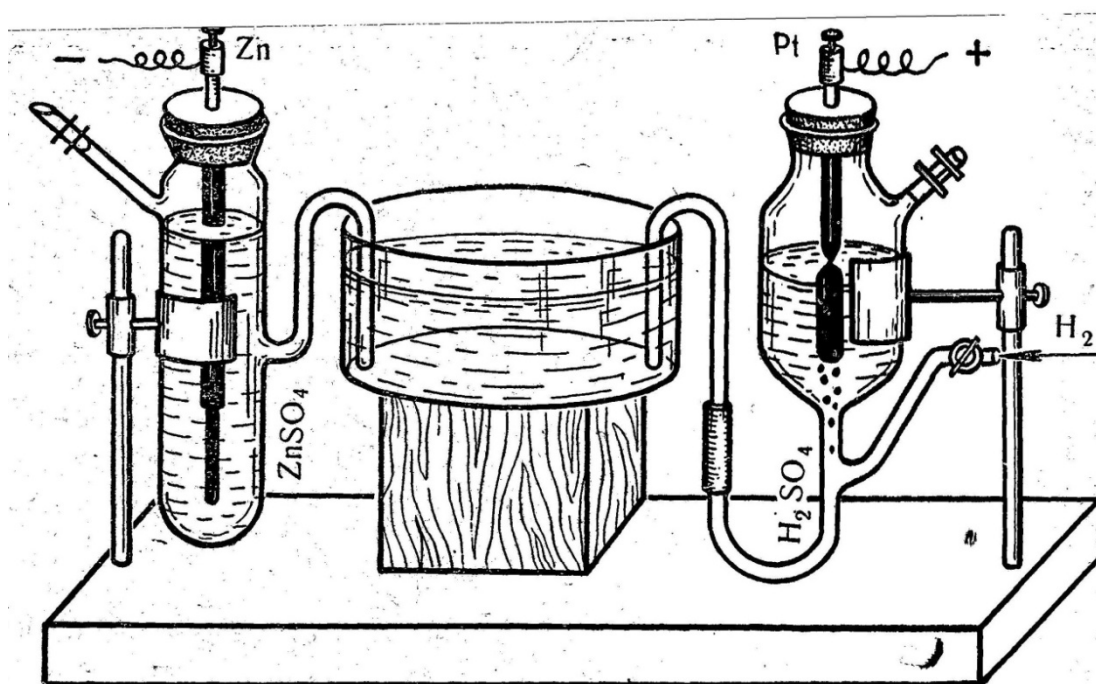
Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Th, Be, Al, U, Pu, Np, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, [H], Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

З цього випливають такі важливі висновки:

- 1) кожний метал витісняє із солей усі інші метали, які у ряді напруг містяться справа від нього;
- 2) метали, що містяться в ряді напруг до водню, витісняють його з кислот-неокисників;
- 3) чим далі містяться два метали один від одного у ряді напруг, тим більшою буде ЕРС гальванічного елемента, який з них побудований.

Знаючи величину ЕРС гальванічного елемента, що складаються з двох металів різної активності, і величину електродного потенціалу одного з них, можна розрахувати величину електродного потенціалу іншого.

Наприклад, у випадку свинцево-цинкового елемента:  $E_{Pb/Pb^{2+}} = E^* + E_{Zn/Zn^{2+}}$  (ЕРС)



Мал. 3. Прилад для вимірювання стандартного електродного потенціалу (редокс-потенціалу) металу.

Абсолютні значення електродних потенціалів виміряти практично неможливо. Через це електродні потенціали металів і різних окислювально-



відновних систем визначають відносно потенціалу нормального водневого електроду. Це - платинова пластинка з дуже пористою поверхнею і через це надзвичайно активна. Цю пластинку занурюють у посудину з 1М розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і безперервно пропускають водень під тиском 101,3 кПа (мал. 3). Водень, контактуючи з платиною, вбирається нею у великій кількості. Завдяки цьому платиновий електрод поводить ся так, немовби він виготовлений з чистого твердого водню.

Коли водневий електрод контактує з розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , у якому містяться іони водню, виникає потенціал водневого електроду, що умовно вважають

$$E^0_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0$$

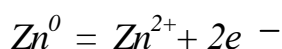
рівним нулю, тобто  $E^0_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0$ . В іншу склянку наливають розчин солі металу, електродний потенціал якого хочуть виміряти. Причому концентрація металу у такому розчині рівна 1 моль/л. Потім у розчин занурюють металевий електрод. Різницю потенціалів між металом, зануреним у розчин його солі, і нормальним водневим електродом називають стандартним

потенціалом металу  $E_{\text{M/M}^n}$ . Цікаво, що за європейською системою знаків стандартні потенціали металів, які стоять зліва від водню, мають від'ємні значення, а потенціали металів, які розміщуються у ряді напруг справа від водню — додатні значення. В американській системі знаків — навпаки. В даному посібнику вживається європейська система знаків редокс-потенціалів, що збігається із системою знаків, ухваленою і узаконеною Міжнародною спілкою теоретичної та прикладної хімії (IUPAC) в 1953 р. в Стокгольмі (табл. 3, 4).

## Стандартні електродні потенціали деяких металів у водних розчинах

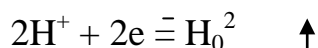
Електрод	Стандартний потенціал, В	Електрод	Стандартний потенціал, В
Li/Li <sup>+</sup>	- 3,045	Cd/Cd <sup>2+</sup>	- 0,401
K/K <sup>+</sup>	- 2,925	Tl/Tl <sup>+</sup>	- 0,336
Ba/Ba <sup>2+</sup>	- 2,905	Co/Co <sup>2+</sup>	- 0,277
Sr/Sr <sup>2+</sup>	- 2,890	Ni/Ni <sup>2+</sup>	- 0,250
Ca/Ca <sup>2+</sup>	- 2,866	Sn/Sn <sup>2+</sup>	- 0,136
Na/Na <sup>+</sup>	- 2,714	Pb/Pb <sup>2+</sup>	- 0,126
La/La <sup>3+</sup>	- 2,520	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	- 0,000
Mg/Mg <sup>2+</sup>	- 2,363	Bi/Bi <sup>3+</sup>	+0,215
Th/Th <sup>4+</sup>	- 1,900	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0,337
Be/Be <sup>2+</sup>	- 1,850	Cu/Cu <sup>+</sup>	+0,521
Al/Al <sup>3+</sup>	- 1,663	2Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0,789
U/U <sup>4+</sup>	- 1,500	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,799
Mn/Mn <sup>2+</sup>	- 1,179	Pd/Pd <sup>2+</sup>	+0,830
Zn/Zn <sup>2+</sup>	- 0,763	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0,854
Cr/Cr <sup>3+</sup>	- 0,740	Pt/Pt <sup>2+</sup>	+ 1,200
Cr/Cr <sup>2+</sup>	- 0,560	Au/Au <sup>3+</sup>	+ 1,500
Fe/Fe <sup>2+</sup>	- 0,440	Au/Au <sup>+</sup>	+ 1,680

Наприклад, у посудині з цинковим електродом, де вимірюють стандартний потенціал цинку, відбувається такий процес розчинення металічного цинку:



Розчин Електрод

Електрони по провіднику рухаються до водневого електрода і на поверхні платини розряджають іони водню, які є в розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

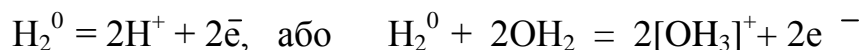


Розчин Електрод

Процеси переходу електронів у металах, які менш активні за водень, відбуваються у зворотному напрямі. Наприклад, потрібно виміряти стандартний електродний потенціал міді, яка стоїть у електрохімічному ряді напруг справа від водню. Складають гальванічний елемент:



У цьому разі водень водневого електрода переходить у розчин:



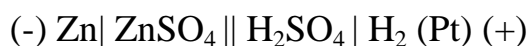
Електрод    Розчин                      Електрод                      Розчин

Електрони від платино-водневого електрода рухаються по провіднику до мідного електрода, на поверхні якого вони розряджають іони міді:

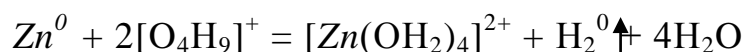
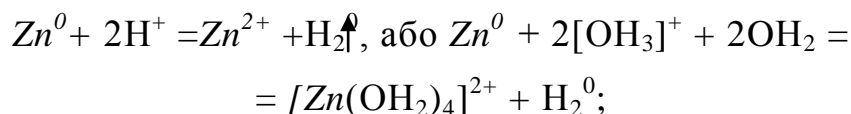


Розчин    Електрод

Отже, у гальванічному елементі:



відбувається окислювально-відновна (електрохімічна) реакція, що виражається сумарним рівнянням:

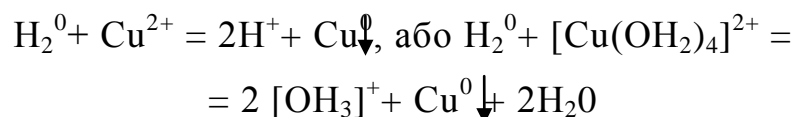


Як бачимо, металічний цинк витісняє водень з розчину кислоти, безпосередньо не контактуючи з водневими катіонами.

З іншого боку, у гальванічному елементі:



проходить окислювально-відновна (електрохімічна) реакція, що виражається сумарним рівнянням:



Водень витісняє металічну мідь з розчину її солі, безпосередньо не контактуючи з іонами міді (II).

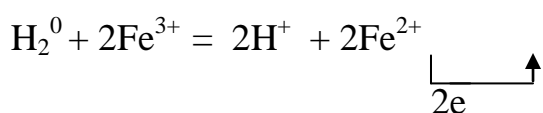
У процесі вивчення теми «Метали», розглядаючи ряд напруг (ряд активностей) металів, необхідно наголосити учням на тому, що з електрохімічного ряду напруг випливає важливий філософський висновок. Так, електрохімічний ряд напруг не слід розглядати як щось непорушне, абсолютно незмінне і раз назавжди дане.

Залежно від цілого ряду умов: хімічної природи розчинника, характеру середовища, температури, тиску - електродні потенціали металів змінюються по-різному. Це і зумовлює зміну порядку розташування металів у електрохімічному ряді напруг. Зокрема, вище наведений ряд напруг дійсний лише для водних розчинів за нормальних умов, та й то не завжди, особливо у присутності різних комплексоутворювачів.

## РЕДОКС-ПОТЕНЦІАЛИ – МІРА ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНОЇ ЗДАТНОСТІ РЕЧОВИН

Подібно до того, як визначають стандартні потенціали для систем  $M^0 = M^{n+} + ne$ , де  $M^0$  — відновлена форма, а  $M^{n+}$  — окислена форма металу, можна визначати редокс-потенціали будь-якої пари окисник-відновник. Електродні потенціали — важлива характеристика окислювально-відновної здатності не лише металів, а й усіх інших відновників та окисників. Найчастіше окислювально-відновні потенціали називають редокс-потенціалами (від лат. Reduction — відновлення та Oxidation — окислення). Для визначення редокс-потенціалу системи розглянемо такий дослід.

Якщо в розчин  $Fe_2(SO_4)_3$  занурити платиновий дріт й пропускати через нього водень, то іони  $Fe^{3+}$  відновлюватимуться до  $Fe^{2+}$ , а водень перейде в розчин у вигляді катіонів  $H^+$ ;



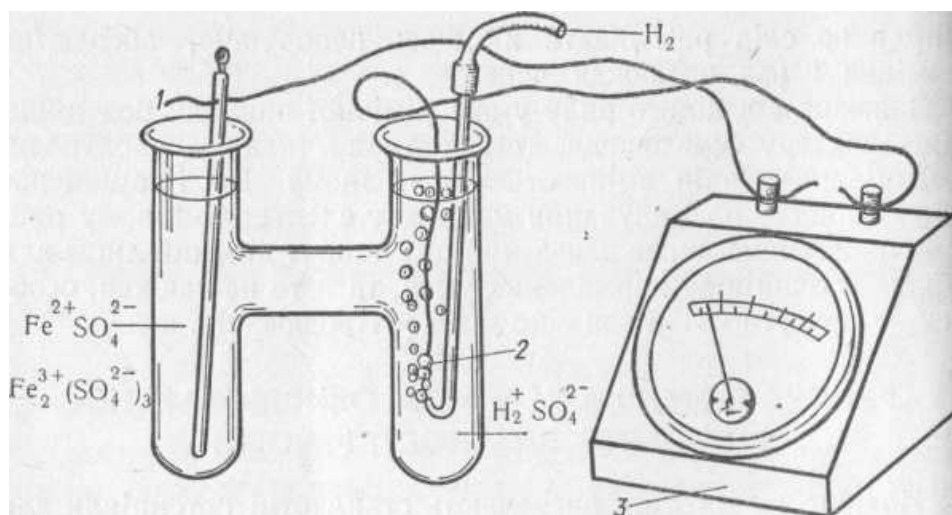
Цю реакцію можна здійснити й інакше, створивши гальванічний елемент (мал. 4). Для цього в одну пробірку наливають суміш розчинів  $Fe_2(SO_4)_3$  і  $FeSO_4$ , а в другу — 1М розчин  $H_2SO_4$ . В обидві пробірки занурюють платинові електроди, сполучені провідниками з вольтметром. У пробірку з розчином  $H_2SO_4$  пропускають водень під тиском 101,3 кПа. У ній утворюється водневий електрод. Припустимо, що його потенціал дорівнює нулю. Складений гальванічний елемент схематично позначають так:



Перша пробірка

Друга пробірка

Якщо дротики електродів приєднати до вольтметра, в електричному колі виникає струм. Це відбувається тому, що іони  $Fe^{3+}$  сильніше відтягують електрони від платинового електрода,

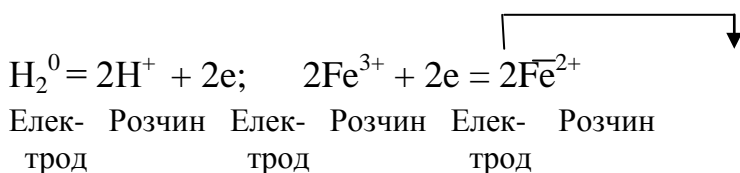


Мал.4. Схема гальванічного елемента Pt|FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|H<sub>2</sub>(Pt):

1 – платиновий електрод; 2- водневий електрод; 3- вольтметр.

ніж водневі іони. Завдяки цьому електрони рухаються від водневого електрода до платинового електрода, зануреного в розчин солей заліза:

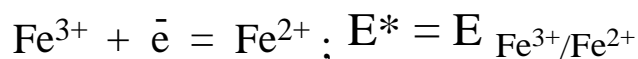
провідник



Електрорушійна сила гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів цих напівелементів:

$$E^* = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}$$

Оскільки потенціал водневого електрода вважають рівним нулю, то ЕРС усього елемента й буде редокс-потенціалом напівреакції



ЕРС розглянутого гальванічного елемента буде тим більшою, чим вища концентрація Fe<sup>3+</sup>. І навпаки, підвищення концентрації Fe<sup>2+</sup> знижуватиме ЕРС елемента. Отже, щоб визначити редокс-потенціал будь-якого відновника чи окисника, треба один електрод занурити в суміш окисленої (Ох) та відновленої (Red) форм і сполучити цей електрод з нормальним водневим

електродом. Німецький фізико-хімік В. Нернст вивів рівняння, за допомогою якого можна обчислювати редокс-потенціали окислювально-відновних систем:

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де  $E$  — редокс- потенціал, В;  $E^0_{\text{Ox/Red}}$  - стандартний редокс-потенціал, В;  $R$ — газова константа, що дорівнює 8,314 Дж/град·моль;  $T$  - абсолютна температура розчину;  $n$  - число електронів, які втрачаються або приєднуються;  $F$ — число Фарадея, яке дорівнює 96500 кулонів;  $[\text{Ox}]$ - концентрація окисленої форми;  $[\text{Red}]$  — концентрація відновленої форми.

Якщо замінити константи їх числовими значеннями, перейти від натуральних логарифмів до десяткових (коефіцієнт переходу 2,303) і вважати стандартною температуру  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$  ( $+25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), то після перетворень рівняння набуде вигляду:

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303}{n \cdot 96500} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \text{ або}$$

$$E = E_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Якщо температура розчину  $+30 \text{ }^\circ\text{C}$ , у рівняння Нернста замість величини 0,059 слід підставляти 0,06, при  $t = +18 \text{ }^\circ\text{C}$ - 0,058 тощо. Якщо  $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$  моль/л, то  $\lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 0$ , а отже,  $E = E^0$ , тобто є не щоінше, як стандартний редокс-потенціал системи.

Для визначення редокс-потенціалу системи  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$  рівняння Нернста матиме вигляд:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

## ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА НА ВЕЛИЧИНИ

### РЕДОКС-ПОТЕНЦІАЛІВ

Величини редокс-потенціалів напівреакцій, які відбуваються у кислому або лужному середовищі, залежать від концентрації іонів  $H^+$  та  $OH^-$ . У таких випадках рівняння Нернста записують з урахуванням концентрацій цих іонів:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^c \cdot [OH^-]^m}{[Red]^d}, \text{ або}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^a \cdot [H^+]^l}{[Red]^b}$$

Таблиця 4

#### Стандартні редокс-потенціали деяких окислювально-відновних систем

Окислювально-відновні системи	$E^0$ , В	Окислювально-відновні системи	$E^0$ , В
$XeO_6^{4-} + 12H^+ + 8e^- = Xe + 6H_2O$	+3,10	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e^- = 2NO + 2H_2O$	+ 1,03
$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	+3,06	$[AuCl_4]^- + 3e^- = Au + 4Cl^-$	+1,00
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87	$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	+1,00
$XeF_2 + 2H^+ + 2e^- = Xe + 2HF$	+2,64	$NO_3^- + 4H^+ + e^- = NO + 2H_2O$	+0,96
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	+2,07	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \xrightarrow{Ag^+, Co^{2+}} 2SO_4^{2-}$	+2,05	$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	+0,89
$\cdot OH + e^- = OH^-$	+2,00	$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI \downarrow$	+0,861
$Ag^{2+} + e^- = Ag^+$	+1,98	$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	+0,80
$NN_3 + 3H^+ + 2e^- = NH_4^+ + N_2$	+1,96	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	+ 1,82	$C_2H_2 + 2H^+ + 2e^- = C_2H_4$	+0,73
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+ 1,77	$MnO_4^- + 4H_2O + 3e^- =$	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = Mn(OH)_4$	+1,695	$= Mn(OH)_4 + 4OH^-$	+0,588
$2HOCl + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O$	+1,63	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,564
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+1,61	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,53
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S \downarrow + 3H_2O$	+0,45
$O_8 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-$	+1,46	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0,401
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3H_2O$	+1,45	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- =$	
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,36	$= ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 5e^- =$	
$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	+1,25	$= S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0,29
$Mn(OH)_4 + 4H^+ + 2e^- =$	+1,23	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- =$	
		$= H_2SO_3 + H_2O$	+0,17



$= \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{O}_3 + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,195	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{S}$	+0,141
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+1,10	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HNO}_2$	+1,07	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{PH}_3$	+0,06
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,065	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Ag} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,076
$\text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_4$	-0,23	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} =$	
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 +$		$= \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$+\text{H}_2\text{O}$	-0,276	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_4 +$	
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$+4\text{OH}^-$	-1,16
$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	-0,48	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} =$	
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49	$= \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56	$4\text{H}_2\text{PO}_2 + 4\bar{e} = \text{P}_4 + 8\text{OH}^-$	-2,05
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2\bar{e} = [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$		$\text{H}_2 + 2\bar{e} = 2\text{H}^-$	-2,25
$+ 2\text{OH}^-$	-0,90	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + 3\bar{e} = \text{Al} + 6\text{OH}^-$	-2,35
		$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HN}_3$	-3,09

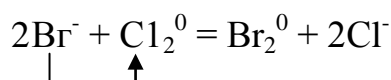
Наприклад, для напівреакції  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-} [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Щоб порівняти окислювальну або відновну здатність окисників і відновників, треба визначити їх редокс-потенціали при одній і тій самій температурі, а також при однаковій концентрації відновленої та окисленої форм, яка дорівнює 1 моль/л. При цьому  $E = E^0$ .

З табл. 4 видно, що сильні окисники мають високі, додатні значення  $E^0$ . Активні відновники, навпаки, мають низькі додатні й від'ємні значення редокс-потенціалів. За величинами редокс-потенціалів напівреакцій можна встановити, яка з речовин під час реакції буде окисником, а яка - відновником.

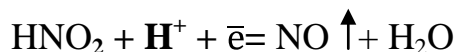
Наприклад, у системі  $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$   $E^0 = +1,36$  В, а у системі  $\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$   $E^0 = +1,065$  В. Завдяки цьому проста речовина хлор - активніший окисник, ніж бром, а тому витісняє останній з бромідів:



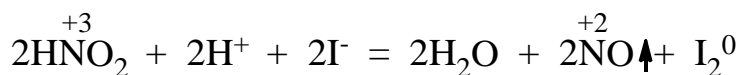
Залежно від характеру середовища перманганат-іон  $\text{MnO}_4^-$  має неоднакову окислювальну здатність. У кислих розчинах його стандартний редокс-потенціал  $E^0$  становить відповідно +1,695 або +1,52 В, у нейтральному  $E^0 = +0,588$  В, у лужному  $E^0 = +0,564$  В. Зіставлення цих редокс-потенціалів указує на те, що іон  $\text{MnO}_4^-$  найкраще окислює у кислому середовищі, а найгірше - в лужному.

Як видно з табл.4, найвищі значення редокс-потенціалів мають перхсенонат-іон  $\text{XeO}_6^{4-}$  та проста речовина фтору  $\text{F}_2$ , а отже, вони - енергійні окисники.

Враховуючи величини редокс-потенціалів окисників та відновників, характер середовища, зокрема хімічну природу розчинника, кислотність розчину, наявність комплексоутворювачів і каталізаторів, а також концентрації окисників і відновників, температуру і тиск у реакційному середовищі, роблять висновок щодо можливості перебігу тієї чи іншої окислювально-відновної реакції. Наприклад, чи окислюватиме азотиста кислота  $\text{HNO}_2$  іони  $\text{I}^-$  та  $\text{Br}^-$  у кислому середовищі? Відомо, що  $\text{HNO}_2$  у кислому розчині найлегше відновлюється до  $\text{NO}$ , а іони  $\text{I}^-$  і  $\text{Br}^-$  окислюються до вільних галогенів. У табл. 4 знаходимо, що для напівреакції



$E^0 = +1,00$  В. Система  $\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$  має  $E^0 = +0,53$  В, а система  $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$  -  $E^0 = +1,065$  В. Як бачимо,  $E^0_{\text{HNO}_2}$  вищий за  $E^0_{\text{I}_2}$ . Завдяки чому у кислому середовищі  $\text{HNO}_2$  окислює йодиди з виділенням вільного йоду:



$E_{\text{Br}_2}^0$  трохи вищий за  $E^0_{\text{HNO}_2}$  у водному середовищі. Отже,  $\text{HNO}_2$  не може у кислому розчині окислювати броміди.

Величини редокс-потенціалів напівреакцій залежать не лише від потенціалів іонізації та енергій спорідненості до електрона відновників і окисників, а й від багатьох інших факторів.

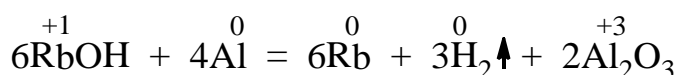
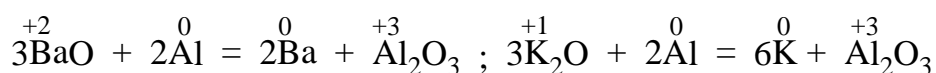
Наприклад, серед лужних металів найнижчий стандартний електродний потенціал має літій, тоді як хімічно активніші лужні метали — натрій, калій,

рубідій, цезій, францій — мають вищі значення стандартних електродних потенціалів. Це пояснюється тим, що хоч іонізаційний потенціал літію найвищий серед лужних металів, однак іонний радіус  $\text{Li}^+$  найменший серед названих металів. Отже, іон літію найсильніше зв'язує молекули розчинника, зокрема води, за рахунок диполь-іонної та донорно-акцепторної взаємодій. Тому енергія сольватації (гідратації) іона  $\text{Li}^+$  буде найбільшою. А це зумовлює значне зниження стандартного редокс-потенціалу системи  $\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$ , тобто електродного потенціалу літію.

Окислювально-відновні стандартні потенціали, наведені в табл. 4, характеризують реакційну здатність окисників і відновників у водних розчинах при температурі, близькій до  $+25\text{ }^\circ\text{C}$ . В інших умовах, зокрема у неводних розчинах, ці окисники й відновники матимуть інші значення редокс-потенціалів.

Якщо ж окислювально-відновні процеси протікають у розплавах, газах чи між твердими речовинами, то перебіг таких реакцій визначається насамперед потенціалами іонізації та енергіями спорідненості до електрона атомів-відновників і атомів-окисників, а також теплотами утворення й розкладу сполук, енергіями їх кристалічних решіток тощо.

1865 р. російський хімік М. М. Бекетов за допомогою відкритого ним методу алюмінотермії добув барій, калій і рубідій у вигляді простих речовин. Для цього дослідник відновлював їх оксиди та гідроксиди металічним алюмінієм:

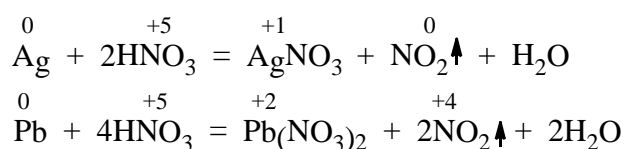


Ці реакції можливі завдяки тому, що теплота (ентальпія) утворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значно перевищує теплоти утворення  $\text{BaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  та  $\text{RbOH}$ , тобто алюміній краще сполучається з киснем, ніж інші названі метали, а через це виділяє ці метали у вигляді простих речовин.

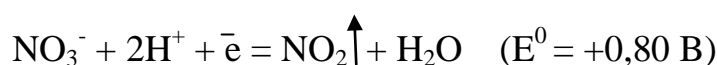
## ФАКТОРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ НАПРЯМ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

### Вплив концентрації окисників і відновників на хід окислювально-відновних реакцій

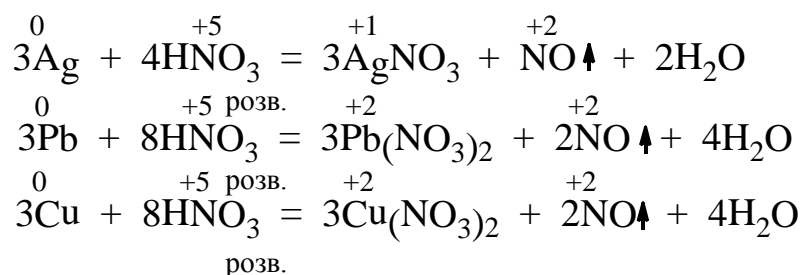
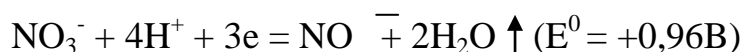
На залежність величин редокс-потенціалів від концентрації окисленої та відновленої форм відновників і окисників уже вказувалось раніше. Досить часто від співвідношення кількостей окисників і відновників залежить напрям окислювально-відновних перетворень. Під час вивчення теми «Азот» це можна легко показати на прикладі процесів розчинення металів в азотній кислоті різної концентрації. Важкі метали відновлюють концентровану  $\text{HNO}_3$  до  $\text{NO}_2$ :



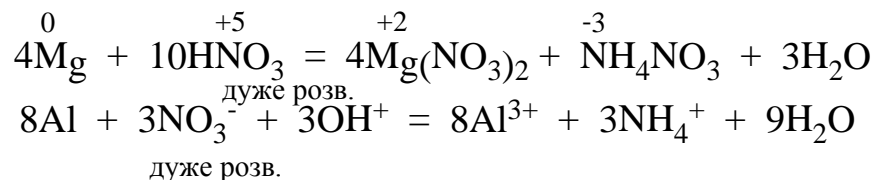
$\text{HNO}_3$  відновлюється за схемою:



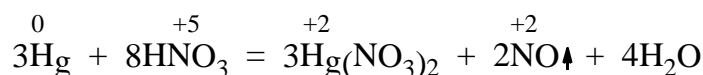
Оскільки у наведених системах концентрація азотної кислоти велика, вона витрачається «неекономно», тому метали відновлюють  $\overset{+5}{\text{N}}$  до  $\overset{+4}{\text{N}}$ . Коли ж у розчині мала концентрація  $\text{HNO}_3$ , відновлення відбувається повніше. Це зумовлює підвищення редокс-потенціалу окислювальної напівреакції:



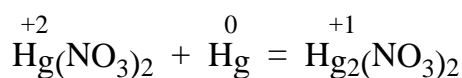
Активні метали повністю відновлюють нітратний азот розведеної кислоти  $\text{HNO}_3$  до амінного азоту  $\text{N}^{-3}$  ( $\text{NH}_3$ ). Утворений аміак з надлишком  $\text{HNO}_3$  дає нітрат амонію, наприклад:



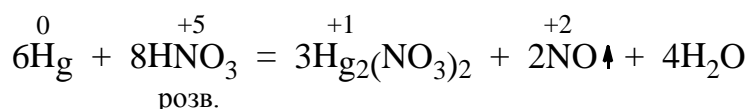
Цікавим процесом розчинення металічної ртуті в азотній кислоті. У надлишку  $\text{HNO}_3$  (концентрованої чи розведеної) металічна ртуть, розчиняючись, утворює безбарвний нітрат ртуті (II):



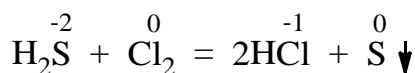
При надлишку металічної ртуті утворюється жовтуватий подвійний нітрат ртуті (I):



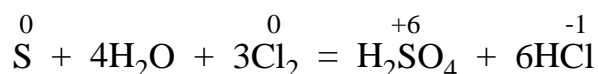
Сумарне рівняння:



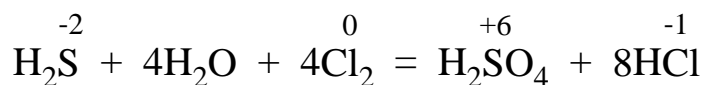
Під час вивчення теми «Сірка» можна продемонструвати реакцію взаємодії сірководню з хлором у водному розчині. Коли у сірководневу воду пропускають струмину хлору (дослід проводити під тягою!), розчин спочатку мутніє, бо в ньому зависають дрібненькі часточки високодисперсної сірки:



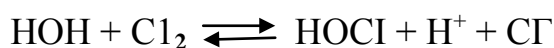
Якщо продовжувати пропускати хлор, то розчин знову стає прозорим, бо утворена сірка розчиняється:



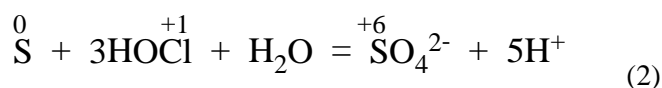
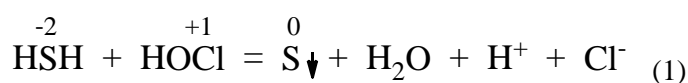
Сумарне рівняння процесу:



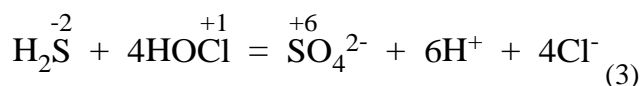
Насправді розглянуті реакції проходять складніше, а саме:



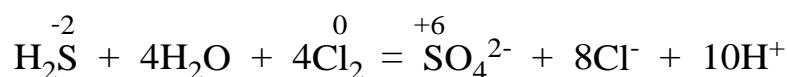
Отже, сірководень і сірку у водному розчині окислює не хлор, а утворювана гіпохлоритна кислота:



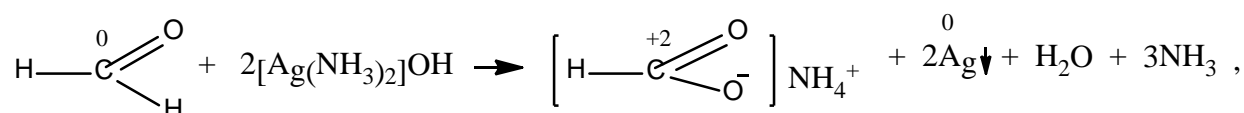
Додавши рівняння (1) і (2), дістаємо:



Беручи до уваги, що гіпохлоритна кислота HOCl утворюється у розчині внаслідок взаємодії хлору з водою, записуємо рівняння повного окислення хлором сірководню у водному розчині:



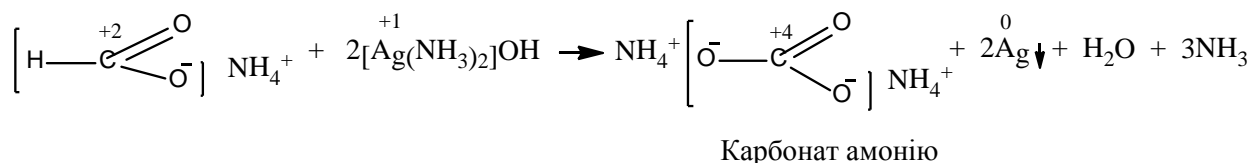
Під час вивчення тем «Альдегіди» та «Карбоновікислоти» особливу увагу слід звернути на реакцію «срібного дзеркала» за участю формальдегіду:



Форміат амонію

а також форміатної (мурашиної) кислоти, оскільки вона на відміну від її гомологів, наприклад оцтової кислоти, є альдегідокислотою. Форміатна

кислота може потім відновлювати срібло, реагуючи з катіонами діаміносрібла (I):



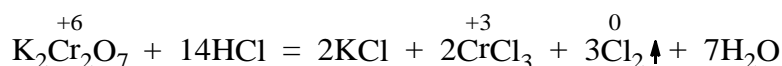
Вплив концентрації окисників і відновників на перебіг окислювально-відновних процесів має важливе філософське значення, адже у них наочно проявляється один з основних законів діалектики — закон переходу кількості в якість.

### Вплив температури і тиску на перебіг окислювально-відновних реакцій

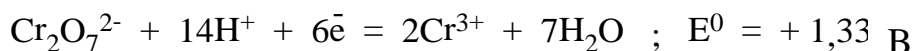
Згідно з рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

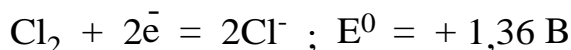
з підвищенням температури зростають значення редокс-потенціалів окислювально-відновних систем. Розглянемо взаємодію дихромату калію з концентрованою соляною кислотою:



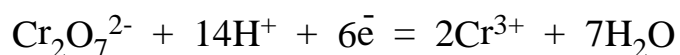
Ця реакція відбувається лише при нагріванні. Варто припинити нагрівання, як утворення і виділення хлору сповільнюється, а потім зовсім припиняється. Порівняння стандартних редокс-потенціалів дихромат-іона у кислому середовищі



і хлору



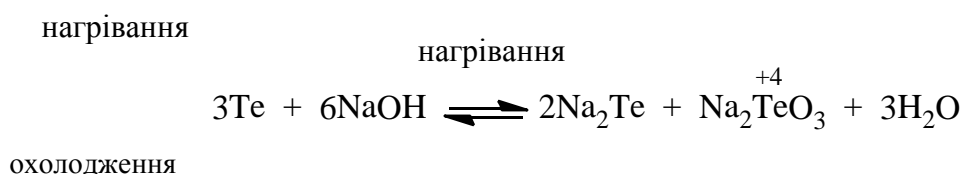
показує, що за звичайних умов ( $t = +25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ця реакція відбуватися не може, бо  $E^0$  дихромат-іона у кислих розчинах нижчий за  $E^0$  хлору. При нагріванні редокс-потенціал системи



зростає значно швидше, ніж редокс-потенціал системи  $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$ . Як

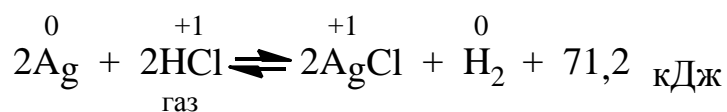
тільки  $E_{\text{Cl}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}$  перевищить  $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$ , починається інтенсивне окислення іонів  $\text{Cl}^-$  і виділяється вільний хлор. Зміщення реакції вправо зумовлене ще й тим, що хлор — це газ, який летить із зони реакції. Цю реакцію застосовують у лабораторіях для одержання хлору в невеликих кількостях.

Розчинення телуру в лугах відбувається за схемою:



При нагріванні телур самоокислюється і самовідновлюється, розчиняючись у лужному середовищі, а при охолодженні реакція відбувається у зворотному напрямі - телурат окислює телурид з виділенням телуру.

Підвищення температури сприяє підвищенню активності металів. Зокрема, срібло не розчиняється в соляній кислоті і за звичайних умов не реагує з газоподібним хлороводнем. При нагріванні до  $200^\circ\text{C}$  реакція відбувається:



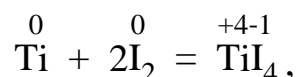
При подальшому нагріванні швидкість реакції зростає і у закритій посудині під тиском в 101,3 кПа при  $600^\circ\text{C}$  газова суміш містить вже 92,8 %  $\text{HCl}$  і 7,2 %  $\text{H}_2$  (за об'ємом). Аналогічно відбувається взаємодія в цих самих умовах і хлороводню з міддю.

В результаті нагрівання відбувається і так звані транспортні реакції, що супроводжуються перенесенням (транспортуванням) речовин. Так, йодидно-термічну очистку титану, цирконію, гафнію, ванадію, торію проводять з



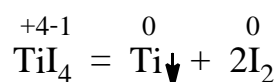
метою одержання цих металів у високочистому стані для потреб нової техніки.

При цьому забруднену титанову губку і невелику кількість кристалів йоду кладуть у реактор, який заповнюють розрідженим аргоном і запаюють. При нагріванні стінок реактора до 400—450 °С титан реагує з йодом і утворює леткий тетраїодид:



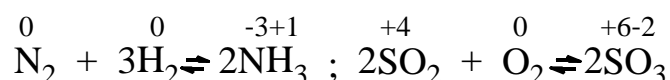
а наявні у титані домішки або зовсім не реагують з йодом при цій самій температурі, або їх йодиди в цих умовах нелеткі.

Утворювані молекули  $\text{TiI}_4$  рухаються до розжареної спіралі, нагрітої до 1300—1500 °С, і на ній розкладаються:



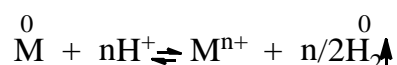
З часом спіраль обростає кристалами високочистого титану, а відходи залишаються на стінках реактора. Молекули  $\text{I}_2$  знову притягуються до забрудненого титану, утворюють леткий  $\text{TiI}_4$ , який потім розкладається на розжареному U-подібному полікристалічному дроті, що збільшується у розмірі.

Тиск впливає на багато окислювально-відновних процесів, та величина тиску не зазначена у рівнянні Нернста. Це насамперед стосується реакцій у газовій фазі, для яких характерна зміна загального об'єму системи:

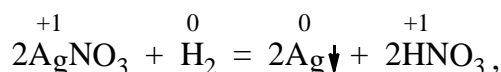


Оскільки ці реакції зворотні, то підвищення тиску в контактних апаратах спричинює зменшення об'єму газів, і рівновага згідно принципу Ле Шательє-Брауна зміщується вправо, тобто у бік зниження тиску в системах і утворення бажаних продуктів синтезу — аміаку та оксиду сірки (VI).

Як відомо, розміщення металів у електрохімічному ряді напруг залежить від хімічної природи розчинника та комплексоутворення, а також від температури й тиску. Російський вчений М. М. Бекетов показав, що дуже стиснений водень витісняє з розчинів солей не лише метали, які стоять справа від нього у ряді напруг, а й метали, які за звичайних умов розчиняються в кислотах-неокисниках і стоять зліва від водню. Це пояснюється тим, що процес розчинення металів у кислотах-неокисниках оборотний (рівноважний) і може зміщуватися в протилежні боки:

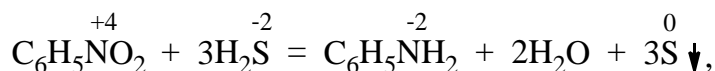


М. М. Бекетов виявив, що водень під тиском 1013 кПа витісняє срібло з розчинів його солей

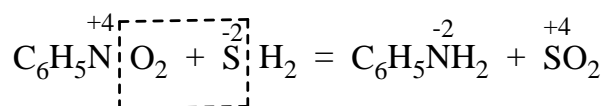


тоді як при тиску 101,3 кПа ці солі не розкладаються вільним воднем протягом кількох діб.

Дослідження, проведені при надвисоких тисках, показали, що деякі хімічні реакції відбуваються не так, як за звичайних умов. При нормальному тиску нітробензол відновлюється сірководнем з утворенням аніліну й виділенням вільної сірки



а при надвисоких тисках процес відновлення нітробензолу відбувається за схемою:

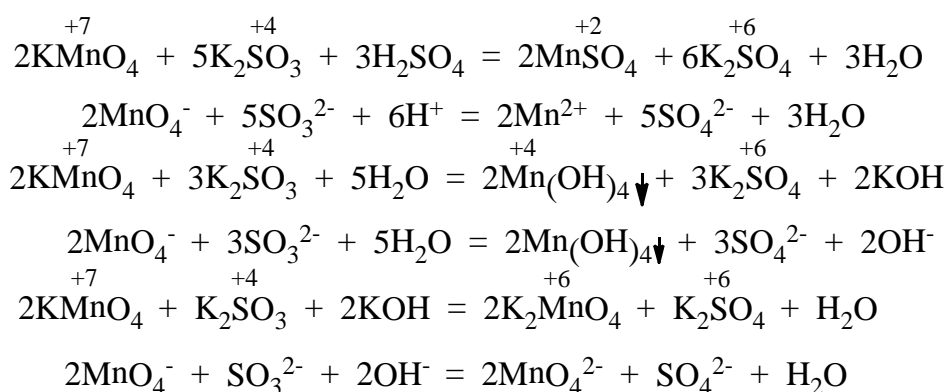


Останнім часом хіміки зацікавились тим, як впливає тертя, удар, вибух, ультразвук на перебіг хімічних процесів, зокрема окислювально-відновних реакцій. Ці питання вивчає нова галузь хімії — механохімія. Механохімічні реакції відіграють велику роль, зокрема, у хімії твердого тіла.

## Вплив характеру середовища на протікання окислювально-відновних реакцій

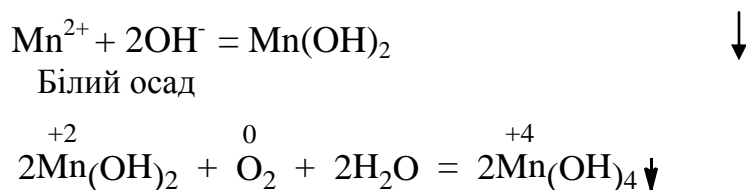
На перебіг окислювально-відновних процесів помітно впливають зовнішні умови (температура, тиск), фізико-хімічна природа розчинника, присутність кислоти або лугу, комплексоутворювача та каталізатора. Особливо велике значення має характер середовища, в якому проходять окислювально-відновні реакції (кисле, нейтральне чи лужне). Наочним прикладом цього може бути окислювальна здатність перманганату калію у сильнокислому, нейтральному та сильнолужному середовищах. У 3 склянки наливають однакові об'єми (60—100 мл) розчину  $\text{KMnO}_4$ . У кожену із склянок додають по 100 мл таких рідин: розведеної сірчаної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , води, гідроксиду калію чи натрію, потім додають невеликими порціями, перемішуючи склянкою паличкою, 20—40 мл розчину  $\text{K}_2\text{SO}_3$  або  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Дослід виглядає досить ефектно: у першій склянці розчин знебарвлюється, у другій фіалковий колір  $\text{MnO}_4^-$ -іонів переходить у темно-бурий гідроксиду марганцю (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ , який, коагулюючи, осідає. Коли додати кілька крапель спиртового розчину фенолфталеїну, розчин над осадом  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  стає малиновим, що свідчить про наявність лугу. У третій склянці фіолетовий колір  $\text{MnO}_4^-$ -іонів змінюється на смарагдово-зелений  $\text{MnO}_4^{2-}$  манганат (VI)-іонів:



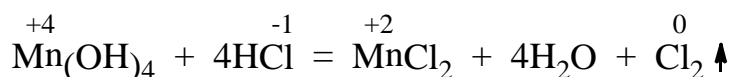
$Mn^{+7}$  у  $MnO_4^-$  -іоні у кислому середовищі є сильним окисником і відновлюється до  $Mn^{+2}$  у формі гідратованого катіону-тетрааквомарганцю (II)  $[Mn(OH_2)_4]^{2+}$ . У нейтральному середовищі, а також у слабколужних розчинах відновлення  $MnO_4^-$ -іона спричинює утворення нерозчинного темно-бурого гідроксиду марганцю (IV). У сильнолужному середовищі  $MnO_4^-$  відновлюється до  $MnO_4^{2-}$ -іона.

Катіон  $Mn^{2+}$ , а точніше  $[Mn(OH_2)_4]^{2+}$  добре окислюється у лужному середовищі навіть киснем повітря:

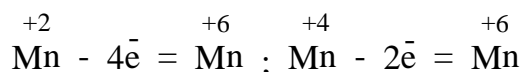


Бурий осад

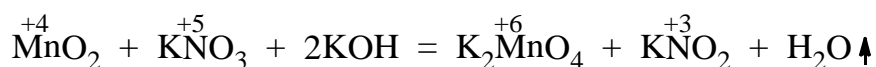
$Mn^{+4}$  у кислому середовищі поводить ся як окисник:



У сильнолужному середовищі  $Mn^{+2}$  і  $Mn^{+4}$  окислюються й утворюють  $Mn^{+6}$ :



Особливо добре ці процеси відбуваються у розплавлених лугах у присутності сильних окисників ( $KClO_3$ ,  $KNO_3$  тощо):



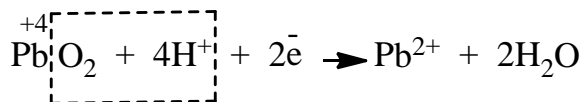
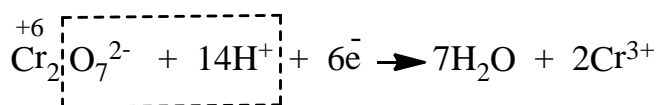
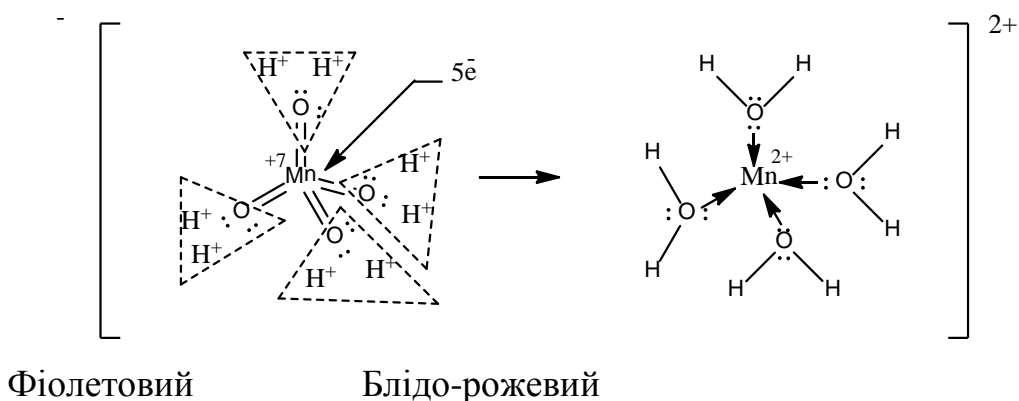
Чим зумовлений такий сильний вплив характеру середовища на перебіг окислювально-відновних процесів? Уже йшлося про те, що елементи у високих ступенях окислення не утворюють елементарних іонів, а перебувають у вигляді комплексних, найчастіше кисневмісних іонів:  $UO_2^{2+}$ ,  $VO_2^{2+}$ ,  $SbO^+$ ,  $BiO^+$ ,  $MnO_4^-$ ,  $MnO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_7^{2-}$ ,  $V_3O_9^{3-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $P_2O_7^{4-}$ ,  $P_3O_{10}^{5-}$ ,  $[WOF_6]^{2-}$ ,  $[AuF_6]^-$ ,  $[TaF_7]^{2-}$  і т. ін.

Зокрема, метали з високими і найвищими ступенями окислення входять переважно до складу кислотних залишків — аніонів. Щоб відновити атом

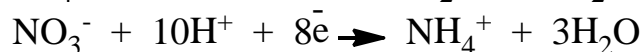
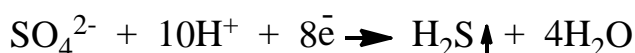
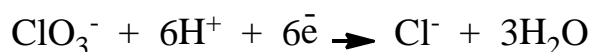
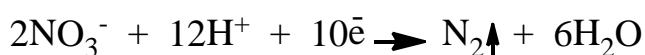
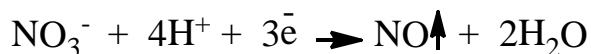
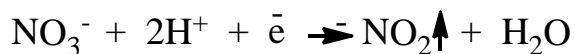
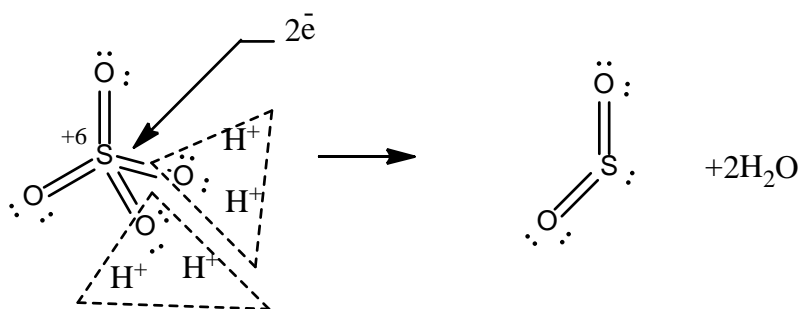
металу в аніоні  $\text{MO}_a^{b-}$ , а отже, перевести його в катіонний стан  $\text{M}^{c+}$ , треба до системи окисник-відновник увести водневі катіони  $\text{H}^+$ , тобто додати сильну кислоту.

Слід зазначити, що у кисневмісних аніонах центральні атоми металу чи неметалу з найвищими координаційними числами дуже щільно екрановані (затінені) кисневими атомами. Це утруднює відновлення центральних атомів кисневмісних аніонів. Іони водню сприяють руйнуванню аніона, відриваючи від нього атоми кисню й тим самим «оголюючи» атом металу, який відновлюється. Стає зрозуміло, чому метали з високими ступенями окислення

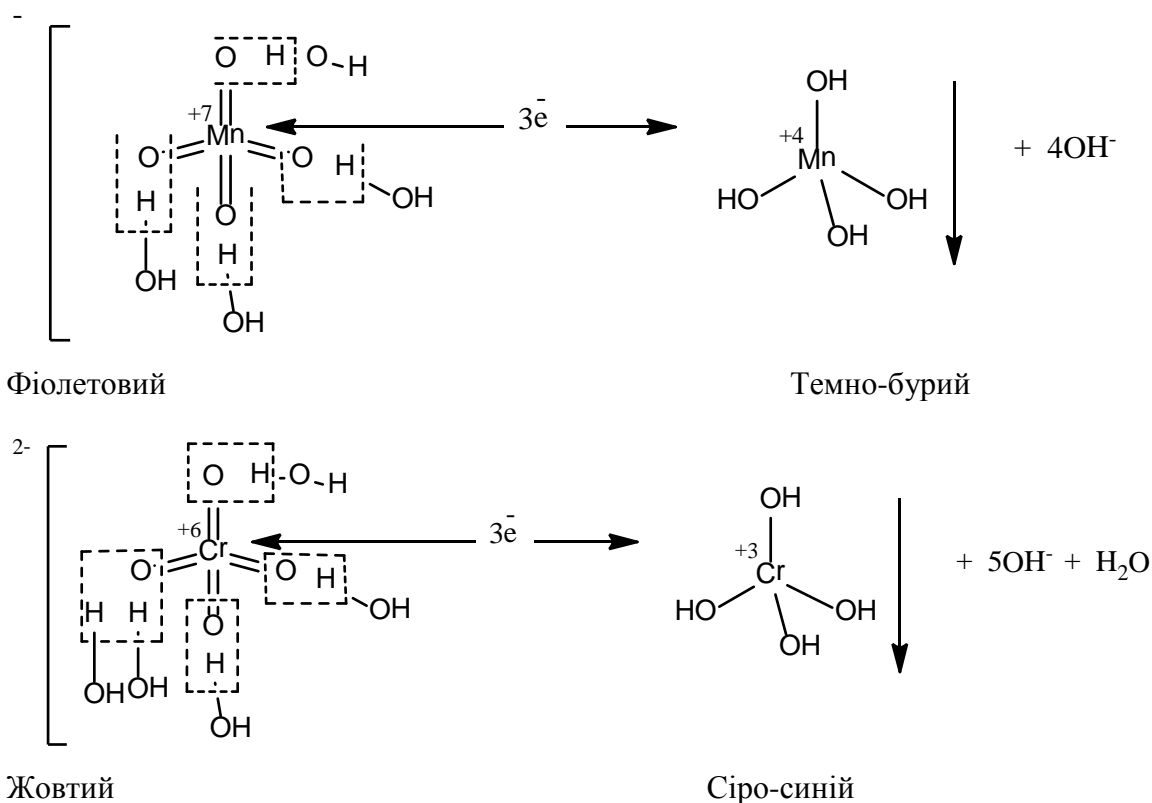
( $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Fe}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Fe}^{+6}$ ,  $\text{V}^{+5}$ ,  $\text{Bi}^{+5}$ ,  $\text{Pb}^{+4}$ ) ільними окисниками у кислому середовищі:



Складні аніони, утворені неметалами з високими і найвищими ступенями окислення, також здебільшого виконують енергійну окислювальну функцію у кислому середовищі:

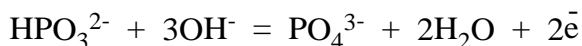
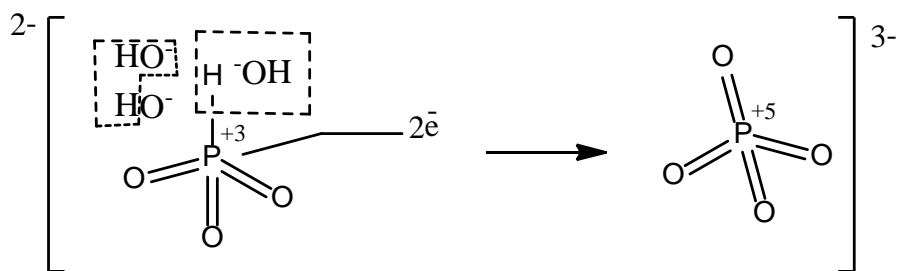
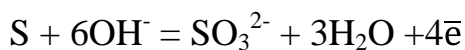


Руйнувати кисневмісні аніони можуть полярні молекули води, хоч і не так ефективно, як водневі катіони:

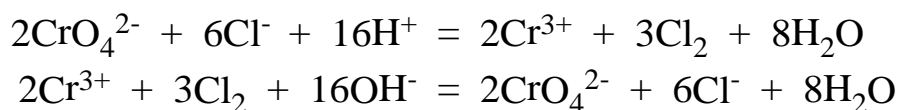


При відновленні у сильнолужному середовищі  $\text{MnO}_4^-$  -іон зберігає свою тетраедричну будову. Внаслідок відновлення  $\text{Mn}^{+7}$  до  $\text{Mn}^{+6}$  змінюються довжина і енергія зв'язків  $\text{Mn}=\text{O}$ , а отже, колір, хімічна стійкість і окислювально-відновна здатність аніона. Висока концентрація іонів  $\text{OH}^-$





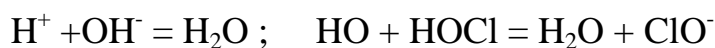
Змінюючи кислотність розчину, можна не тільки підвищувати або знижувати окислювальну чи відновну дію взаємодіючих речовин, а й змінювати напрям реакції. Зокрема, у кислому середовищі хромати і дихромати окислюють іони  $\text{Cl}^-$  до вільного хлору, а в лужних розчинах навпаки - вільний хлор окислює сполуки  $\text{Cr}^{+3}$  до хроматів:



При розчиненні газоподібного хлору у воді в утвореному розчині — хлорній воді — встановлюється динамічна рівновага:



Якщо в цю рівноважну систему вводити іони  $\text{OH}^-$ , тобто додати луг, рівновага зміщуватиметься вправо за рахунок зв'язування водневих іонів у малодисоційовані молекули води:

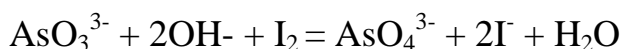
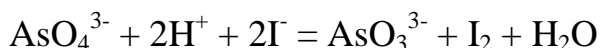


Навпаки, у кислому середовищі, тобто під час уведення до даної рівноважної системи додаткових іонів  $\text{H}^+$ , рівновага зміщуватиметься вліво - в бік утворення молекули води й хлору.

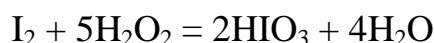
У кислому середовищі арсенати окислюють йодиди з виділенням



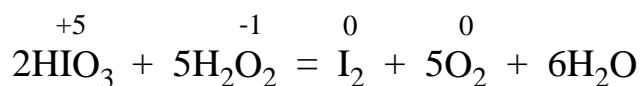
вільного йоду, а самі відновлюються до арсенітів. У нейтральному і особливо в лужному середовищі навпаки — вільний йод окислює арсеніти:



При  $\text{pH} \leq 1$  пероксид водню окислює вільний йод:



а при  $\text{pH} = 2$  навпаки — пероксид водню відновлює  $\text{HIO}_3$  з виділенням вільного йоду:



Часто самі окисники або відновники створюють потрібне середовище. Кислоти  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HBrO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , концентровані  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  — активні окисники. Водночас вони сильні кислоти і у процесі їх дисоціації створюється висока концентрація іонів водню. А такі активні відновники, як  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  також створюють високу кислотність середовища. Такі окисники, як  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  є сильні основи — луги і створюють сильнолужне середовище.

У різних середовищах солі металів поведуться неоднаково. Від  $\text{pH}$  розчину і наявності комплексоутворювачів залежить утворення або руйнування комплексів, підсилення чи послаблення гідролізу тощо. Катіони активних металів - лужних і лужноземельних ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Fr}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ), а також талію (I) ( $\text{Tl}^+$ ) - у всіх середовищах, катіони рідкісноземельних металів ( $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pm}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$  тощо) у нейтральних і кислих розчинах та катіони амфотерних гідроксидів ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  і т. ін.) у середовищі сильних кислот поведуться як елементарні іони, утворюючи солі:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,

$\text{SrI}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CsOOCCH}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{BrO}_3)_3$ ,  
 $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdSeO}_4$ ,  $\text{RaBr}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{BeSO}_4$ .

Елементи з високими ступенями окислення ( $\overset{+7}{\text{Cl}}$ ,  $\overset{+7}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{+8}{\text{Xe}}$ ,  $\overset{+6}{\text{Cr}}$ ,  $\overset{+5}{\text{P}}$ ,  $\overset{+5}{\text{V}}$  та ін.) в усіх середовищах і катіони амфотерних гідроксидів у сильнолужному середовищі перебувають у вигляді комплексних аніонів:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

Вплив рН розчину на окислювально-відновні процеси можна простежити і на прикладі реакцій, що відбуваються з участю органічних сполук.

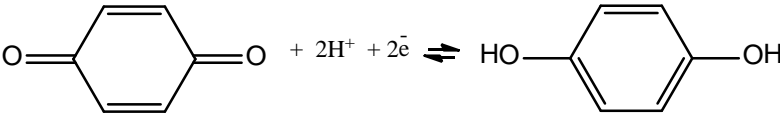
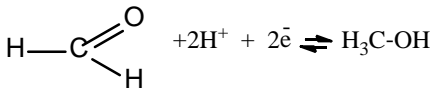
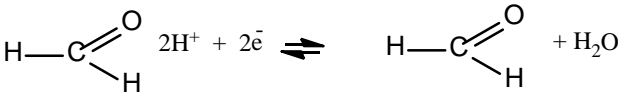
Зокрема, гідрокіон, метанол та формальдегід у лужному середовищі значно активніші відновники, ніж у кислому. Це видно із порівняння стандартних редокс-потенціалів згаданих окислювально-відновних напівреакцій для двох крайніх значень на шкалі рН (табл. 5).

Уведення до рівноважних систем надлишку водневих іонів (підкислення розчинів) зумовлює зміщення рівноваги вправо - у бік утворення відновлених форм. Внаслідок цього підвищуються редокс-потенціали згаданих окислювально-відновних систем, а отже, знижується відновна функція відновників (гідрокіону, метанолу, формальдегіду).

Якщо у розчині додавати луг, то іони  $\text{OH}^-$  зв'язуватимуть водневі іони з утворенням малодисоційованих молекул води. Рівновага у вище наведених системах зміщуватиметься при цьому вліво - у бік формування окислених форм відновників. Через це різко знижуються редокс-потенціали, а отже, зростає відновна функція згаданих відновників.

Змінюючи кислотність розчину, можна знижувати або підвищувати редокс-потенціали, а це дає змогу здійснювати потрібні реакції окислення-відновлення багатьох речовин у присутності інших окисників і відновників.

Таблиця 5

Окислювально-відновна система	$E^0, \text{В}$ $\text{pH} = 0$	$E^0, \text{В}$ $\text{pH} = 14$
	+0,70	+0,08
	+0,19	-0,59
	+0,06	-1,11

Так, змінюючи концентрацію іонів водню у досліджуваній суміші, можна окремо окислювати перманганатом калію спочатку йодид-, потім бромід- і хлорид- іони. Так само можна вибірково окислювати чи відновлювати у складних сумішах інші відновники або окисники. Цей метод використовують у хімічному аналізі, а також у технології добування кольорових та рідкісних металів, зокрема для вилучення/розділення кобальту та нікелю у процесі переробки сульфідних руд. Вибіркове окислення-відновлення різних сполук залежно від рН середовища застосовують у органічному синтезі, біохімії, фізіології тощо.

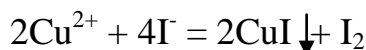
### Роль осадоутворення у перебігу окислювально-відновних реакцій

Внаслідок окислювально-відновних перетворень у розчинах нерідко можуть утворюватись і малорозчинні сполуки (гідроксиди, солі тощо). У таких випадках напрям реакції визначається випаданням осаду поганорозчинної сполуки. Щоб з'ясувати роль цього фактору в процесах окислення-відновлення, слід знову звернутись до рівняння Нернста:

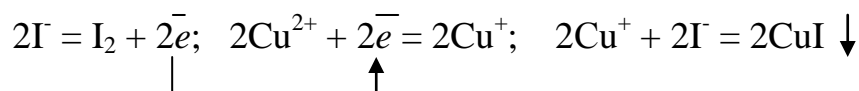
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

з якого видно, що коли  $[Ox] > [Red]$ , то фактичний потенціал окислювально-відновної системи перевищуватиме її стандартний потенціал.

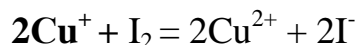
Розглянемо, зокрема, відому реакцію:



що відбувається у слабкокислому середовищі:



Наперший погляд здається, що ця реакція неможлива, тому що стандартний редокс-потенціал системи  $Cu^{2+} + e = Cu^+$  складає  $E^0 = +0,153$  В, а стандартний редокс-потенціал системи  $I_2 + 2e = 2I^-$   $E^0 = +0,53$  В. Порівняння величин редокс-потенціалів згаданих систем укажує на те, що вільний йод є багатосильнішим окисником, ніж катіони  $Cu^{2+}$ , тому він окислює іони  $Cu^+$  до  $Cu^{2+}$ :



Але утворення слабкого розчинного йодиду міді (I) змінює напрям реакції на протилежний. Відбувається це тому, що концентрація катіонів  $Cu^+$  різко зменшується порівняно з концентрацією катіонів  $Cu^{2+}$  завдяки поганій розчинності осаду  $CuI$ .

Це змінює співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм міді у розчині надосадом. Зменшення величини знаменника у рівнянні Нернста:

$$E_x = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

показує, що редокс-потенціал системи стрибкоподібно зростає.

Нехай початкова концентрація катіонів міді (II)  $C_{Cu^{2+}}^0 = 1$  моль/л. До розчину додали стільки йодиду калію, щоб початкова концентрація  $I^-$ -іонів також становила  $C_{I^-}^0 = 1$  моль/л (1 М розчин). Відразу випадає певна

кількість осаду CuI. Рівноважна концентрація іонів міді (I) Cu<sup>+</sup> у насиченому розчині надосадом CuI розраховуємо з його добутку розчинності:

$$DP_{CuI} = [Cu^+] \cdot [I^-] = 10^{-12},$$

звідки

$$[Cu^+] = \frac{DP_{CuI}}{[I^-]} = 10^{-12}/1 = 10^{-12} \text{ моль/л}$$

У такому разі редокс-потенціал системи Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> становить

$$\begin{aligned} E_x &= +0,153 + 0,059 \lg C_{Cu^{2+}}/[Cu^+] = +0,153 + 0,059 \lg 1/10^{-12} = \\ &= +0,153 + 0,059 \lg 10^{12} = +0,153 + 0,059 \cdot 12 = +0,153 + 0,708 = \\ &= +0,861 \text{ В} \end{aligned}$$

Завдяки підвищенню редокс-потенціалу системи Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> від +0,153 до +0,861 В катіони Cu<sup>2+</sup> легко окислюють йодид-іони до вільного йоду.

Якщо [Ox] < [Red], то дріб  $\frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$  у рівнянні Нернста стає від'ємною величиною, редокс-потенціал системи стає меншим від стандартного.

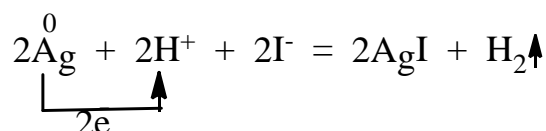
Для прикладу розглянемо взаємодію металічного срібла з йодоводневою

кислотою. Стандартний редокс-потенціал системи  $Ag^+ + e^- = Ag^0$  дорівнює

+0,799 В, а у розчині HI він може різко падати до -0,151 В (див. табл. 4).

Таким чином, у ряді напруг у розчині йодоводневої кислоти срібло

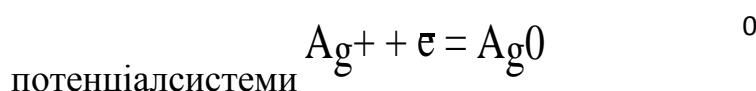
розміщується до водню, а тому і витісняє його:



Для системи  $Ag^+ + e^- = Ag^0$  рівняння Нернста мусило б мати вигляд:

$$E_x = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Ag^+]}{[Ag^0]}$$

Слід зауважити, що рівноважна концентрація відновленої форми срібла  $[Ag^0]$  у твердій фазі гетерогенної системи металічне срібло - розчин HI є концентрацією атомів срібла у металі. За фізичним змістом вона відповідає густині металічного срібла. Густина - величина постійна, а отже, рівноважна концентрація металічного срібла є сталою  $[Ag^0] = const.$  У такому разі редокс-

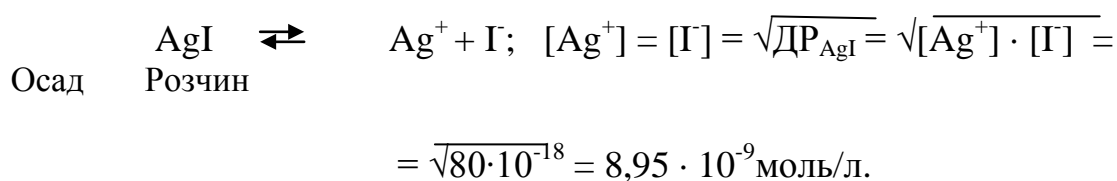


визначатиметься лише рівноважною концентрацією іонів срібла у розчині  $E_x = E^0 + 0,059 \lg [Ag^+]$ , яка залежатиме від величини добутку розчинності йодиду срібла:



$$[Ag^+] = \frac{DP_{AgI}}{[I^-]} = \frac{8 \cdot 10^{-17}}{[I^-]}$$

Рівноважна концентрація катіонів  $Ag^+$  над осадам  $AgI$  у чистій воді дуже мала:



Між осадам малорозчинної сполуки (у даному випадку йодиду срібла  $AgI$ ) і насиченим розчином встановлюється динамічна рівновага, яку в математичному вигляді фіксує  $DP_{AgI}$ . При сталій температурі ця величина постійна. Отже, при введенні до цієї рівноважної системи йодоводневої кислоти надлишок  $I^-$  іонів зв'язуватиме катіони  $Ag^+$  утворенням додаткової кількості осаду, тобто рівновага зміститься вліво. Внаслідок цього рівноважна концентрація іонів  $Ag^+$  знизиться, а логарифм такого

надзвичайномалого значення  $Ag^+$  стане величиною від'ємною. Зробимо деякі розрахунки.

Шматок металічного срібла зануримо в 1 М розчин йодоводневої кислоти. HI - сильна кислота і у воді розпадається на іони:



або:  $HI = H^+ + I^-$ . Отже,  $C_{I^-}^0 = 1$  моль/л. Поверхня шматка срібла відразу вкриється тоненьким шаром йодиду. Рівноважну концентрацію катіонів  $Ag^+$  у розчині над осадом AgI обчислюємо, виходячи з його добутку розчинності:

$$[Ag^+] = \frac{DP_{AgI}}{C_{I^-}^0} = \frac{8 \cdot 10^{-17}}{1} = 8 \cdot 10^{-17} \quad \text{моль/л}$$

Рівноважна концентрація катіонів срібла у 1 М розчині HI над осадом AgI швидко падає на 8 порядків, тобто у 100 мільйонів разів менше порівняно з рівноважною концентрацією  $Ag^+$  над осадом AgI у чистій воді.

Знайдену величину рівноважної концентрації катіонів срібла підставляємо у рівняння Нернста:

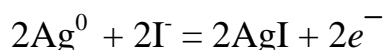
$$E_x = E^0 + 0,059 \lg [Ag^+] = + 0,799 + 0,059 \lg 8 \cdot 10^{-17} = +0,799 + 0,059 (0,903 - 17) = +0,799 + (-0,950) = -0,151 \text{ В.}$$

Отже, у розчині HI поверхня металічного срібла вкриється шаром жовтого AgI, і на ній з'являться бульбашки водню.

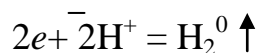
Згадану реакцію витіснення водню металічним сріблом у йодидному розчині можна провести і в гальванічному елементі, складеному з таких ячеек:



Якщо з'єднати металевою дротинкою срібний і воднево-платиновий електроди, то у замкненому колі потече електричний струм. Оскільки срібло у йодидному розчині має від'ємний потенціал відносно воднево-платинового електроду, то він набуде позитивного заряду. Через це у срібно-йодидній ячейці відбуватиметься така напівреакція:

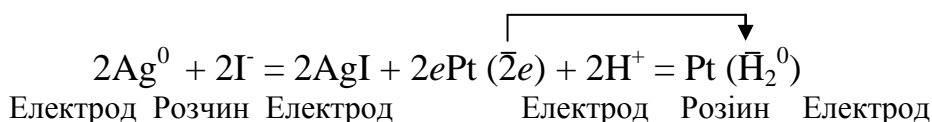


Електрони від срібного електроду переміщуються металевою дротиною до електропозитивнішого воднево-платинового електроду. На його поверхні розряджаються іони водню, що містяться у розчині кислоти;



Таким чином, у гальванічному елементі вільний водень виділятиметься на поверхні не металічного срібла, а електропозитивного платинового електроду:

Провідник  
2e



### Роль комплексоутворення у перебігу окислювально-відновних реакцій

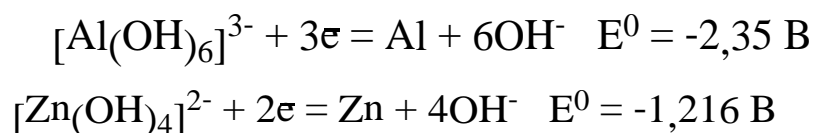
Дуже часто елементи (метали, а іноді й неметали) у високих, проміжних і низьких ступенях окислення утворюють з аніонами кислот (переважно  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$  та ін.) так звані ацидокомплекси типу  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ ,  $[\text{WOF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AgI}_3]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ,  $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-}$  тощо.

Згідно рівняння Нернста, зв'язування окислених форм елементів у стійкі (малодисоційовані) комплекси, зумовлює зниження редокс-потенціалів відновних систем, а отже, зростання їх відновної спроможності. Наприклад, такі досить активні відновники, як металічні алюміній і цинк у нейтральному та кислому середовищах мають такі значення редокс-потенціалів:

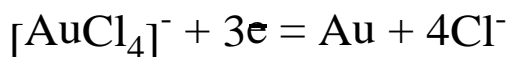


У лугах металічні алюміній і цинк — енергійні відновники, оскільки утворювані катіони  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  миттєво зв'язуються  $\text{OH}^-$ -іонами у міцні малодисоційовані комплекси. Внаслідок цього різко знижуються рівноважні концентрації іонів  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ , а отже, і редокс-потенціали цих відновних систем:





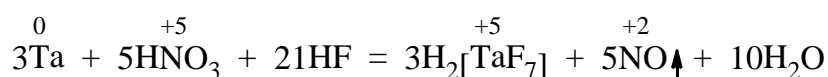
Завдяки утворенню стійкого комплексу  $[\text{AuCl}_4]^-$  стандартний редокс-потенціал системи  $\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$  знижується від  $E^0 = +1,50 \text{ В}$  до  $E^0 = +1,00 \text{ В}$  для системи



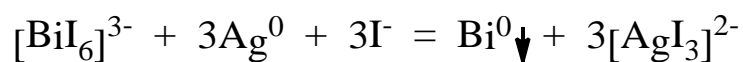
Через це окислити і розчинити металічне золото за допомогою другої напівреакції легше, оскільки її стандартний потенціал значно нижчий за потенціал першої напівреакції. Таким чином, золото окислюється азотною кислотою, а хлоридні іони разом з іонами водню відіграють роль середовища і переводять золото в розчин. Остаточне рівняння реакції записують так:



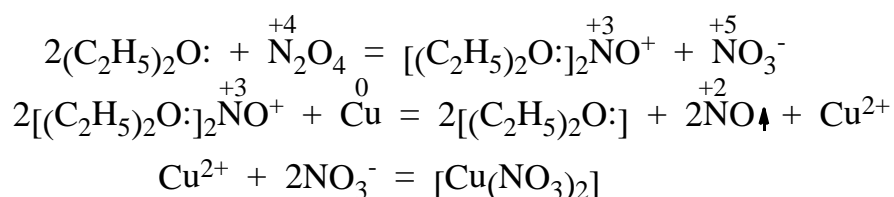
Так само розчиняються деякі інші метали (цирконій, гафній, ніобій, тантал, вольфрам тощо) у суміші  $\text{HNO}_3$  і  $\text{HF}$ . Для системи  $\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$ , а для системи  $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$   $E^0 = +1 \text{ В}$ . Отже, окислити фторид-іони до вільного фтору азотна кислота не може. Тому при дії суміші кислот ( $\text{HNO}_3$  і  $\text{HF}$ ) на зазначені метали і кремній окислення відбувається не вільним фтором, а азотною кислотою. Фтороводнева кислота переводить окислені метали у розчин завдяки комплексоутворенню:



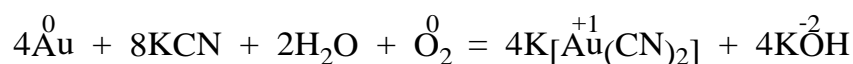
Комплексоутворення впливає й на розміщення металів у електрохімічному ряді напруг подібно до розглянутого нами раніше осадотворення. Професор Київського університету А. М. Голуб уперше показав, що в присутності йодид-іонів срібло витісняє активніший за нього вісмут, оскільки воно утворює стійкіші йодидні комплекси:



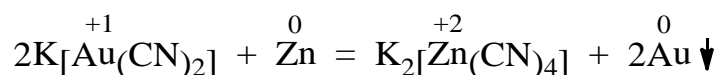
Металічна мідь розчиняється у рідкому тетраоксиді діазоту  $\text{N}_2\text{O}_4$  дуже повільно. А якщо додати рідкого  $\text{N}_2\text{O}_4$  діетиловий ефір, ацетонітрил чи етилацетат, то швидкість розчинення міді швидко зростає. Молекули згаданих розчинників іонізують  $\text{N}_2\text{O}_4$  і утворюють з ним солі подібні до координаційних сполук. Комплексні катіони цих сполук атакують металічну мідь, переводячи її в розчин:



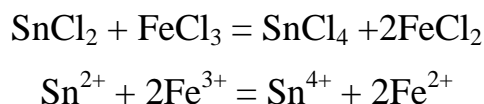
Завдяки утворенню дуже стійких ціанокомплексів мідь, срібло і золото розчиняються у водних розчинах ціанідів. Так, для вилучення золота з бідних, наприклад, кизилкумських пісків, їх промивають сильно розведеними (0,03-0,2 %) розчинами  $\text{NaCN}$  або  $\text{KCN}$ , продуваючи при цьому повітря:



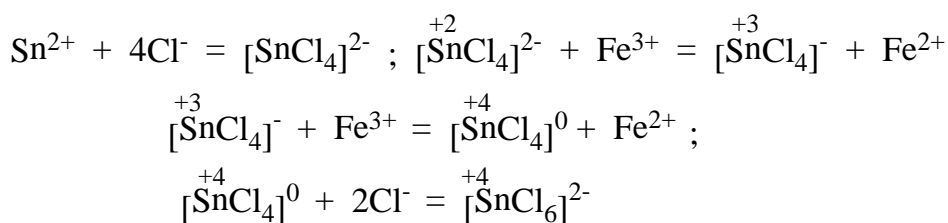
З ціанідних розчинів золото виділяють, обробляючи їх порошком цинку:



Комплексоутворення є необхідною умовою перебігу багатьох реакцій між іонами у розчині, наприклад:



Але ця реакція відбутися не може, бо однойменно заряджені іони сильно відштовхуються і електрони не можуть перейти від катіонів  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ . Реакція проходить у кілька стадій, пов'язаних з комплексоутворенням:

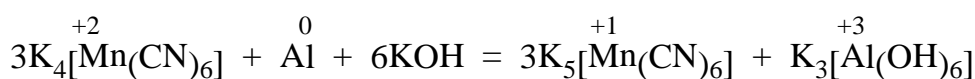


Хімічні елементи і передусім метали (особливо перехідні) утворюють сполуки, в яких вони перебувають у низьких, проміжних та високих ступенях окислення. Часто низькі і найвищі ступені окислення дуже нестійкі, тому відповідні сполуки легко розпадаються, виявляючи при цьому енергійну відновну чи окислювальну функцію. Нестійкі ступені окислення найчастіше вдається стабілізувати комплексотворенням.

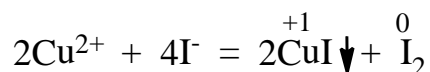
Впливаючи один на одного, центральний атом-комплексотворювач та іон- чи молекула-ліганд взаємно перебудовують свої електронні оболонки. Внаслідок цього одні електронні орбіталі комплексу стикуються, інші розширюються. При цьому іон- чи молекула-ліганд посилають свої неподілені електронні пари на вакантні (резервні) орбіталі центрального атома-комплексотворювача, найчастіше металу. Такий зв'язок називають донорно-акцепторним. У свою чергу центральний атом-комплексотворювач посилає свої електрони на орбіталі іонів- чи молекул-лігандів. Це зворотний донорно-акцепторний, або дативний зв'язок.

Отже, у координаційних сполуках центральні атоми-комплексотворювачі зв'язуються з лігандами системою міцних донорно-акцепторних та дативних зв'язків. Це стабілізує нестійкі за звичайних умов ступені окислення елементів.

Зокрема, ступінь окислення +1 для хрому та марганцю не характерний. Але відомі координаційні сполуки цих металів з таким низьким ступенем окислення. Так, комплексну сіль гексаціаноманганіт (I) калію можна добути за допомогою такої реакції:

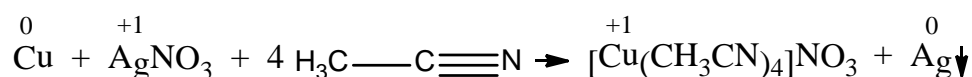


Відомо, що йодид міді (II) не існує у вільному стані, тому що катіони  $\text{Cu}^{2+}$  легко окислюють йодид-іони:

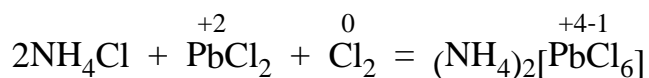


А координаційну сіль - йодид гексааміноміді (II) -  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$  можна одержати. У комплексному катіоні  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  центральний атом міді повністю затінений (екранований), будучи сполученим міцними зв'язками із шістьма молекулами аміаку. Тому такий «ув'язнений» атом міді не може окислювати йодид-іони.

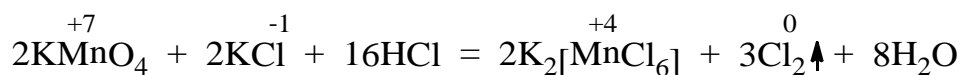
Проста сіль - нітрат міді (I)  $\text{CuNO}_3$  невідома, бо  $\text{NO}_3^-$  -аніон легко окислює катіон  $\text{Cu}^+$ . Якщо навколо іону  $\text{Cu}^+$  координується 4 молекули ацетонітрилу, то з такого розчину можна виділити досить стійку координаційну сіль - нітрат тетраацетонітриломіді (I):



Тетрахлоридсвинцюмарганцюдуженестійкі, тому легкорозпадаються на відповідні дихлорид та вільний хлор. Якщо розчин дихлориду свинцю і хлориду амонію у концентрованій соляній кислоті насичувати вільним хлором, вдається виокристалізувати жовту сіль — гексахлороп्लомбатамонію:

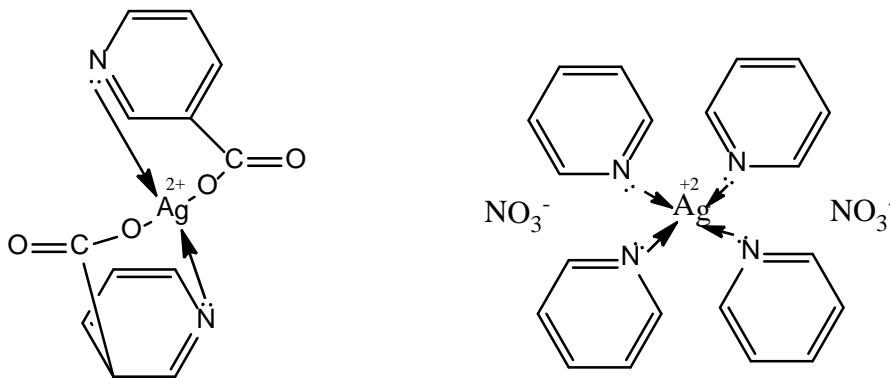


Зльодяної оцтової кислоти можна виділити аналогічну сіль марганцю — гексахлороманганіт (IV) калію:



Солі срібла, щомістять елементарний іон  $\text{Ag}^{2+}$  -  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ag}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}(\text{HSO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$  тощо - не існують, оскільки зовсім нестійкі. Якщо іон срібла (II) зв'язати з активними азотовмісними лігандами: піридином,

дипіридиллом, фенантроліном, β-піридинкарбоною (нікотиною) кислотоютощо, товдаєтьсясинтезуватисолісрібла (II). Порівнянолегкоможнавиділитикомплекси — хелатний (квашнеподібний) «сендвіч» - біонікотинатосрібло (II) таоранжево-червонусіль - нітрат тетрапіридиносрібла(II):



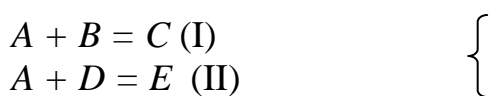
які стійкі як у твердому стані, так і в розчині.

У 1972 р. американські хіміки Л. Кевін і Н. Бартлет уперше одержали координаційні сполуки золота (V), зокрема, гексафтороаурат (V) складного катіону ундекафтородиксенонілу - [Xe<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>+</sup> (AuF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, а з нього і простішу сіль - гексафтороаурат (V) цезію Cs[AuF<sub>6</sub>]. Ці солі синтезовано за допомогою реакцій, наведених у розділі «Окисники і відновники».

### Роль каталізу у перебігу окислювально-відновних реакцій

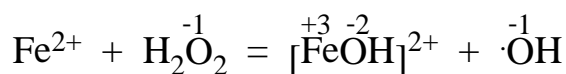
Як відомо, реакції можна прискорювати і гальмувати не лише нагріванням та охолодженням, а й уведенням у реакційну суміш каталізаторів чи інгібіторів. Механізм дії каталізаторів вивчений ще дуже мало, проте встановлено, що каталізатори з реагуючими речовинами утворюють нестійкі проміжні сполуки, які, розкладаючись, викликають виникнення реакційноздатних іонів та радикалів — активних атомів та уламків молекул.

Поширеним видом каталітичних реакцій є спряжені, або індукційні реакції, тобто сукупність кількох хімічних реакцій, які відбуваються одночасно:

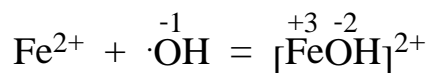


Речовина А реагує з речовиною D тільки при наявності речовини В. Отже, реакція (II) неможлива без речовини В, яка з А взаємодіє легше, ніж речовина D. Речовина В збуджує (індукує) реакцію (II) і тому називається індуктором. Речовина А в цих реакціях буде актором, бо це основна речовина, що реагує з речовинами В і D. Речовина D залежить від А і В, тому називається акцептором.

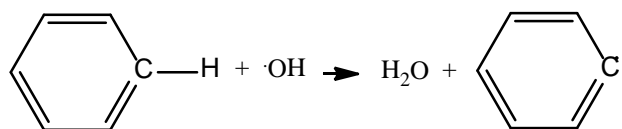
Цікавим прикладом спряжених реакцій є окислення бензолу пероксидом водню в розчині. Від контакту з безводним або висококонцентрованим  $\text{H}_2\text{O}_2$  бензол займається і згоряє, а у водному розчині він стійкий до окислювальної дії пероксиду водню і не реагує з ним. При додаванні до суміші водного розчину і бензолу якої-небудь розчинної солі заліза (II), наприклад  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  чи  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  відразу відбуваються спряжені реакції.  $\text{H}_2\text{O}_2$  окислює  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  і цей процес індукує (збуджує) інший - окислення бензолу пероксидом водню до фенолу та дифенілу. Ці спряжені реакції за своєю природою носять радикальний характер. Так, спочатку іони  $\text{Fe}^{2+}$  реагують з молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



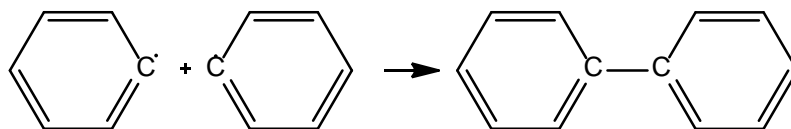
Дуже активний гідроксильний радикал, що при цьому виникає, реагує з іншим іоном  $\text{Fe}^{2+}$ :



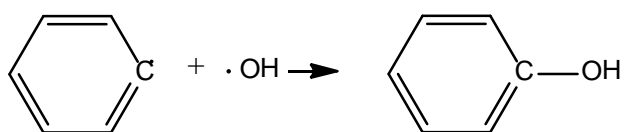
Якщо усунути бензол, гідроксил-радикали атакують його молекули, вириваючи з них атоми водню, внаслідок чого виникають молекули водитавільні радикали фенолу:



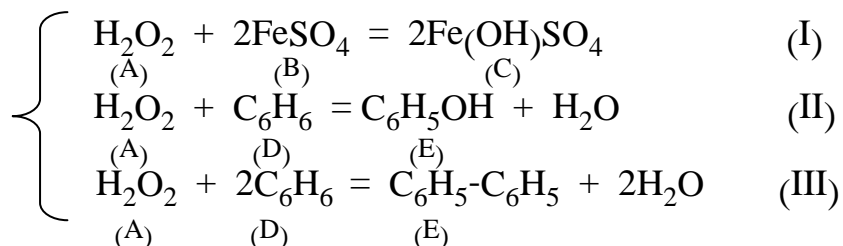
Радикали фенілу з'єднуються (рекомбінують) або між собою з утворенням дифенілу:



або із гідроксильними радикалами і тоді утворюються молекули фенолу:

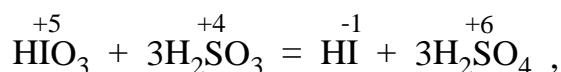


Отже, у розглянутихспряжених реакціях актором (A) є пероксид водню, індуктором (B) — іони  $\text{Fe}^{2+}$ , а акцептором (D) – бензол:

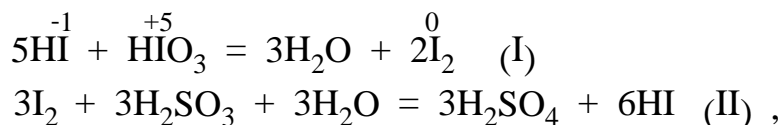


Явищеіндукціїполягаєвтому, щоби дві реакції — окислення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  і молекул  $\text{C}_6\text{H}_6$  пероксидом водню - «спряжені» виникненням і далішим взаємодіям вільних радикалів  $\cdot\text{OH}$ .

Одним з видів каталітичних реакцій є так звані автокаталітичні, або самоспряжені, реакції. Каталізатор виникає тут у процесі реакції як один з її продуктів. Такі реакції самоприскорюються, тобто їм властивий ланцюжковий характер. Зокрема, реакція Ландольта, яка сумарно виражається рівнянням



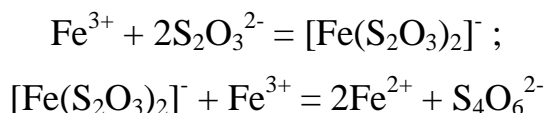
проходить за цією схемою лише у перший момент. Але як тільки у розчині з'являються сліди HI, відбуваються паралельно дві реакції:



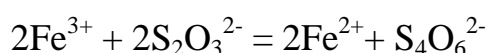
причому реакція (II) проходить швидше, ніж реакція (I). Через це вільний йод виникає у розчині лише після повного окислення  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Цей момент можна зафіксувати за синім забарвленням розчину крохмалю.

Слід зауважити, що швидкість автокаталітичних реакцій спочатку наростає (у міру збільшення концентрації каталізатора, що утворюється), досягаючи максимуму, а потім спадає, тому що реагуючих речовин витрачається все більше, їх концентрації швидко зменшуються.

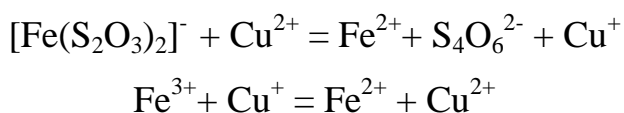
Для виявлення тіосульфат-іонів  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  до досліджуваного розчину доливають  $\text{FeCl}_3$ . Якщо  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -іони присутні в розчині, то він стає темно-фіолетового кольору, що повільно зникає:



Сумарнерівнянняпроцесу:



Якщо у розчин додати трохи солі міді (II), то відбудеться каталітична реакція за участю катіонів міді (II):

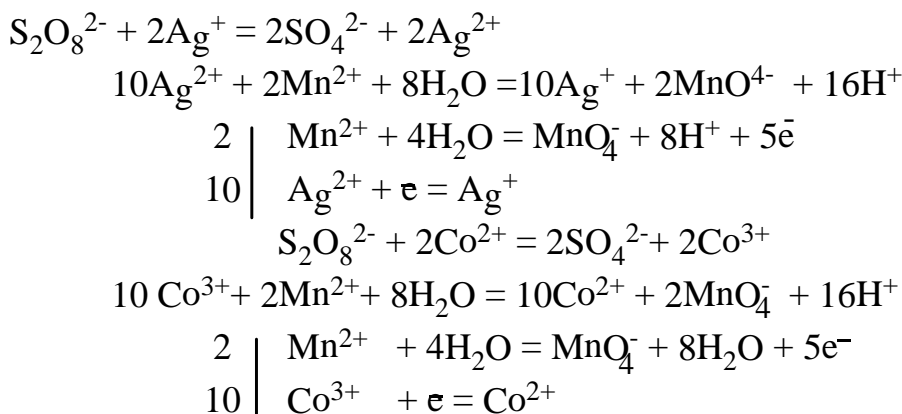


Прицьомуфіолетовийколіррозчинумиттєвозникає.

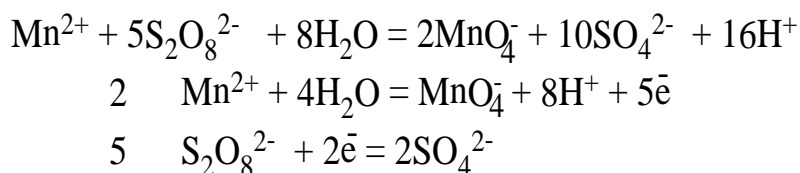
Під час каталітичних реакцій можна виявляти іони  $\text{Mn}^{2+}$ . Для цього у розчин додають пероксодисульфат калію чи амонію, кілька крапель розчину  $\text{AgNO}_3$  або солі кобальту (II), підкислюють  $\text{H}_2\text{SO}_4$  чи  $\text{HNO}_3$  і суміш повільно нагрівають. При наявності у розчині іонів  $\text{Mn}^{2+}$  розчин набуває червоно-



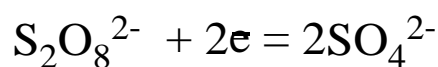
фіолетового кольору перманганат-іонів. Відбуваються каталітичні реакції, каталізатором у яких є іони  $\text{Ag}^+$  або  $\text{Co}^{2+}$ . Окислюючись пероксодисульфат-іоном, вони стають енергійними окисниками  $\text{Ag}^{2+}$  або  $\text{Co}^{3+}$ . Маючи дуже високі редокс-потенціали, ці іони окислюють  $\text{Mn}^{2+}$  до найвищого ступеня окислення  $\text{Mn} +7$ , тобто до перманганат-іона:



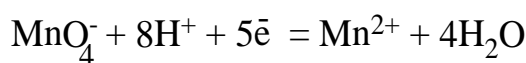
Сумарне рівняння:



Цікаво, що  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  - іон без каталізатора (катіонів  $\text{Ag}^+$  чи  $\text{Co}^{2+}$ ) не може окислити катіон  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$  -іона. Стандартний редокс-потенціал напівреакції



при  $\text{pH} = 0$  становить  $E^0 = 1,10$  В, а за участю каталізаторів стандартний редокс-потенціал цієї самої системи швидко зростає і становить відповідно  $E^0 = 2,05$  В. Редокс-потенціал  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  -іона за наявності каталізаторів значно перевищує редокс-потенціал системи

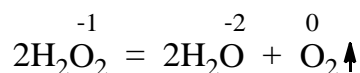


( $E^0 = +1,52$  В). Тому пероксодисульфат калію чи амонію легко окислює іони  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$  -іонів.

Катіони  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  каталізують розкладання хлорного вапна - гіпохлориту чи гіпохлориту-хлориду кальцію:

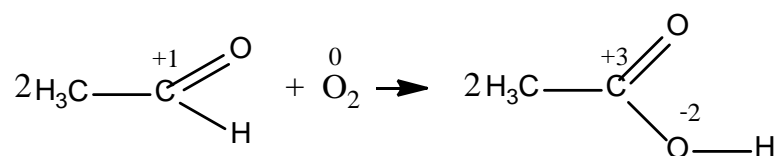


Якщо додати невелику кількість солі заліза, міді або перманганату, то пероксид водню швидко розкладається:



Найкраще розкладає пероксид водню фермент каталаза, що міститься в живих клітинах. Цей процес можна спостерігати, зокрема, при обробці рани 3%-м розчином  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При цьому пероксид водню бурхливо розкладається і дезинфікує рану. Каталаза відіграє важливу роль і в самому організмі: розкладає  $\text{H}_2\text{O}_2$ , що виникає в клітинах як проміжний продукт окислення. Це запобігає нагромадженню пероксиду водню в живих тканинах.

Іони металів часто каталізують реакції між органічними сполуками. Зокрема, синтетичну оцтову кислоту на хімічних заводах добувають з ацетальдегіду, який у свою чергу синтезують з ацетилену, приєднуючи до нього воду (реакція Кучерова). Для окислення до синтезованого ацетальдегіду додають трохи солі марганцю (II) і пропускають повітря:



Металами, що каталізують окислювально-відновні процеси у живих організмах, є передусім такі важливі біометали, як Mn, Fe, Co, Cu, Мо тощо. Вони входять до складу активних (каталітичних) центрів складних білків - ферментів. Ці метали здатні активізувати ферменти, утворюючи при цьому своєрідні місточки, які зв'язують ферменти із субстратами - білками, жирами, вуглеводами, вітамінами та іншими речовинами, що зазнають перетворень у клітинах живих організмів.

Встановлено, що в клітинах живих організмів марганець перебуває у ступенях окислення +2 та +3. У шпинаті та інших рослинах фотосинтез не відбувається без іонів  $Mn^{2+}$ . Вони необхідні для активації багатьох ферментів, наприклад дегідрогенази лимонної та яблучної кислот у циклі Кребса тощо.

Мідь – своєрідний каталізатор внутрішньоклітинних процесів ферментативного окислення, тому що переносить електрони, перебуваючи у двох ступенях окислення  $Cu^{+1} \rightleftharpoons Cu^{+2}$  і через це займає у живих організмах друге місце після заліза з його електронними перетвореннями  $Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3}$ . Мідь, як і залізо, активує каталітичну дію або входить до складу активних центрів багатьох ферментів, зокрема лактази, фенолази, тирозинази, цитохромоксидази та ін. У рослинному світі мідь бере участь у процесах фотосинтезу та засвоєння азоту.

Молібден, щонає два стійких ступені окислення +5 та +6, завдяки перетворенням  $Mo^{+5} \rightleftharpoons Mo^{+6}$  бере активну участь в окислювально-відновних перетвореннях, що відбуваються у клітинах живих організмів. Ось чому в рослинах молібден каталізує відновлення нітратів до амінного азоту, що входить до складу нуклеїнових кислот, білків, деяких вітамінів та інших сполук.

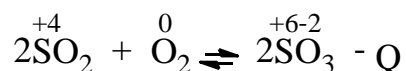
У Прибалтиці і Новій Зеландії помітили, що внесення до ґрунту незначних кількостей молібденових сполук збільшує майже на 30% урожай люцерни та конюшини. Було встановлено, що молібден каталізує зв'язування атмосферного азоту в азотобактеріях, які живуть і розмножуються на корінцях бобових культур.

У тваринному світі важливу роль відіграє залізомолібденовмісний фермент ксантинооксидаза, яку відкрив у 1889 - 1891 рр. український біохімік І.Я. Горбачевський (1854-1942). Ксантинооксидаза - складний білок з молекулярною масою близько 300 000 в. о. Активна група цього ферменту містить 8 атомів заліза і 2 атоми молібдену. І.Я. Горбачевський уперше у світовій науці показав, як в організмах цей фермент здійснює азотний обмін і передусім пуриновий обмін - окислення пуринових основ - ксантину,

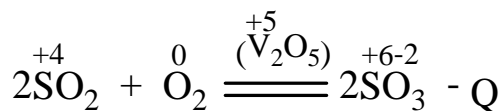
гуаніну, аденіну в молоці й печінці. Внаслідок гідролізного ферментативного розщеплення нуклеїнових кислот в живих організмах утворюються пуринові основи, які під дією ксантиноксидази окислюються до сечової (уреатної) кислоти. Вона виводиться з організмів разом із сечовиною.

Ми розглядали каталітично-окислювально-відновні реакції, у яких каталізатор і реагуючі речовини складають одну фазу. Такий каталіз називають гомогенним (однорідним). Проте існує велика група окислювально-відновних каталітичних перетворень, у яких каталізатор і реагуючі речовини перебувають у різних фазах. Такий каталіз називають гетерогенним (різномірним).

Поширеним видом гетерогенного каталізу є реакції між газами за участю твердого каталізатора. Наприклад, каталітичний синтез оксиду сірки (VI)  $\text{SO}_3$  із сірчастого газу та кисню:



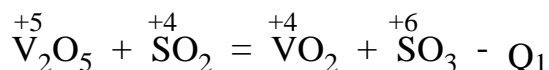
Пояснюють контактний спосіб виробництва сірчаної кислоти викладач має акцентувати увагу на тому, що каталітична дія будь-якого каталізатора не обмежується його пасивною присутністю у системі реагуючих речовин ( $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ). Беручи безпосередню участь у хімічній реакції, каталізатор знижує енергію активації реагуючих речовин, чим полегшує і прискорює їх взаємодію. Так, у реакції



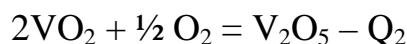
можна іткорозрізнити такі два процеси:

- 1) взаємодію каталізатора ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) з однією з реагуючих речовин, а саме з оксидом сірки (IV). З киснем цей каталізатор не реагуватиме, тому що

ванадій має найвищий ступінь окислення +5 і далі окислюватись не може:



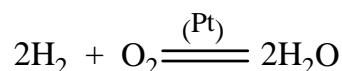
2) регенерацію (відродження) каталізатора:



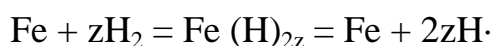
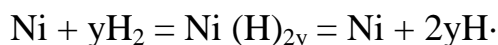
«Відроджений»

каталізатор знову окислює сірчистий газ і каталітичний цикл повторюється безліч разів, причому  $Q = Q_1 + Q_2$ , де  $Q$  - сумарна теплота екзотермічного процесу синтезу  $\text{SO}_3$ , а  $Q_1$  і  $Q_2$  - теплоти окремих стадій - відповідно каталітичної та регенеративної.

Якщо на повітрі або в кисневому середовищі на платинову пластинку, спіраль чи платинову «чернь» (дрібнорозпорошений метал) спрямувати струмину водню, то останній займається:

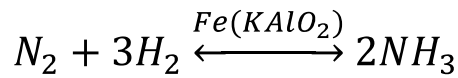


Каталітичну дію платини, паладію, нікелю, заліза і деяких інших металів пояснюють тим, що ці метали вбирають велику кількість водню, утворюючи при цьому нестійкі гідриди непевного складу — так звані бертоліди. Розпадаючись, бертоліди «видихають» високоактивний атомарний водень, який і спричиняє реакції гідрування (гідрогенізації):

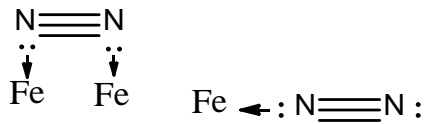


У процесі синтезу аміаку поряд з нагріванням і тиском застосовують каталізатор - металічне залізо з домішками оксидів калію та алюмінію, що відіграють роль активаторів (проторів):

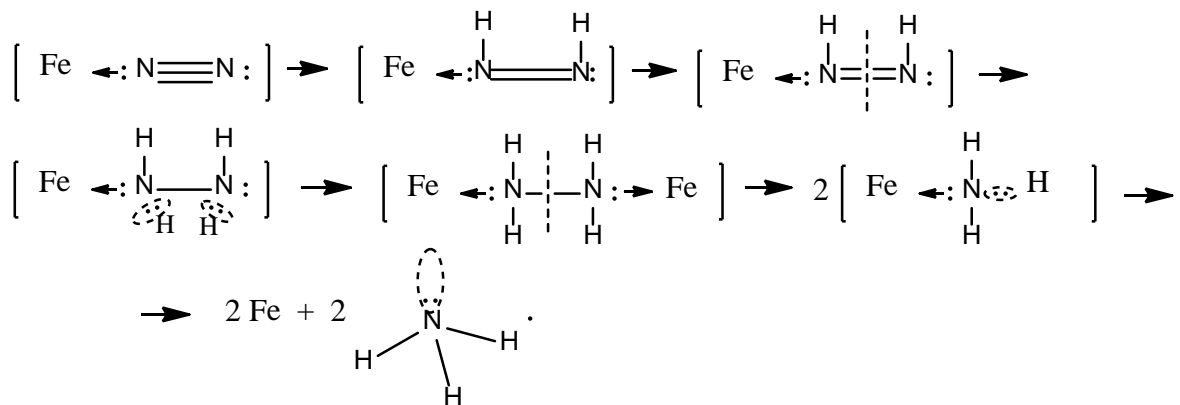




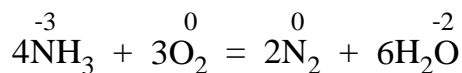
В цих умовах молекули азоту завдяки донорно-акцепторній взаємодії утворюють з атомами металічного заліза поверхневі азотокомплекси:



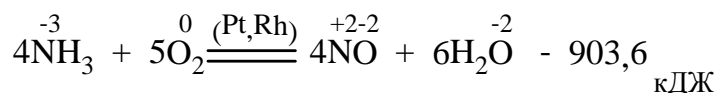
Таке комплексоутворення зумовлює збудження, а потім «розхитування» надзвичайно стійкої електронної системи з одного  $\alpha$ -зв'язку і двох  $\pi$ -зв'язків у молекулі азоту. Внаслідок цього зв'язки «розрихляються» і послідовно розриваються. Одночасно атомарний водень, який утворюється при розкладанні гідриду заліза, приєднується до атомів азоту з неспареними електронами. Таким чином утворюється молекула аміаку:



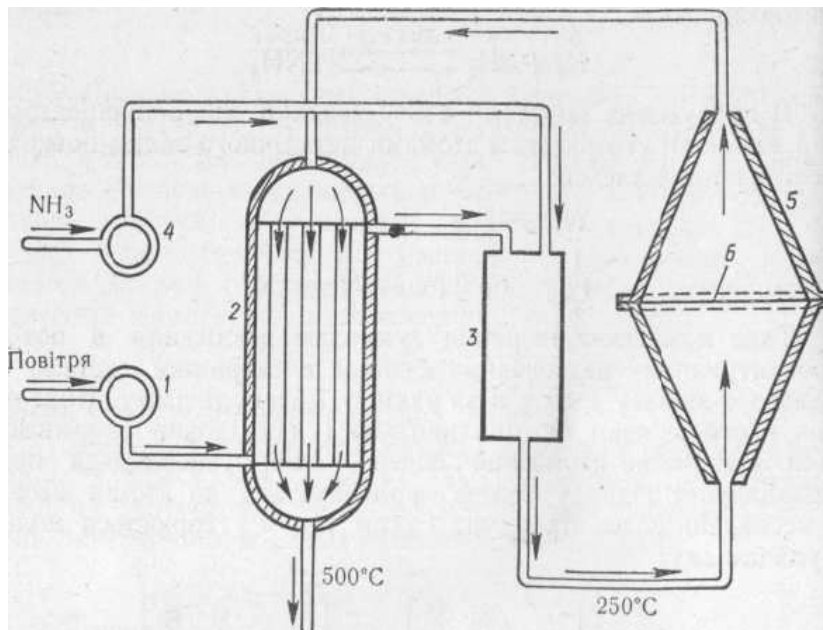
З участю каталізатора проводять на хімічних заводах і окислення аміаку. У кисневому середовищі аміак згоряє зеленувато-жовтим полум'ям з утворенням азоту та водяної пари:



В присутності платини або родію аміак окислюється інакше - з утворенням оксиду азоту (II) та водяної пари:



Каталітична дія платиноїдів (платини, родію тощо) у цій реакції обумовлена тим, що вони при високій температурі нітрозні газу  $800^{\circ}\text{C}$

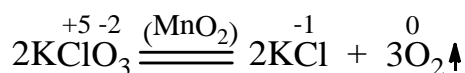


Мал. 5. Схема установки каталітичного окислення аміаку:

1 і 4 – вентилятори; 2 – теплообмінник; 3 – змішувач; 5 – контактний апарат; 6 – каталізатор (платино-родієва сітка).

розчиняють вільний кисень. У подібних твердих розчинах кисень перебуває у високоактивному стані, що зумовлює глибше окислення аміаку. На хімічних комбінатах, де виробляють азотну кислоту, аміак у суміші з повітрям пропускають через нагріту до  $700-800^{\circ}\text{C}$  платино-родієву сітку, що містить 90-96% Pt і 5-10%Rh (мал. 5).

Іншою гетерогенною каталітичною реакцією є термоліз хлорату калію (бертолетової солі). Цю реакцію інколи використовують у лабораторіях для добування кисню:



З каталітичного розкладу  $\text{KClO}_3$  видно, що хоч оксид марганцю (IV) кількісно не змінюється у процесі реакції, проте він бере безпосередню участь у цьому перетворенні. Так, якщо до початку проходження реакції

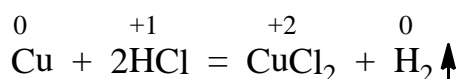
додати до  $\text{KClO}_3$  кристалічний  $\text{MnO}_2$ , то після завершення термолізу каталізатор перебуватиме у порошкоподібному стані.

Слід зазначити, що для розкладу  $\text{KClO}_3$  необхідно зовсім мало  $\text{MnO}_2$ , оскільки розклад  $\text{KClO}_3$  проходить бурхливо, і від зростаючого тиску кисню, що виділяється, може розірватися прилад.

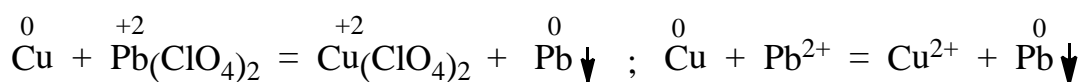
### Окислювально-відновні реакції у неводних середовищах

Величина стандартного електродного, тобто редокс-потенціалу металу залежить не лише від енергії іонізації, а й від міцності зв'язку утвореного іону металу з молекулами розчинника (від енергії сольватації). Співвідношення енергії іонізації металу та енергії сольватації його іона визначає місце металу у ряді напруг для будь-якого розчинника. Ось чому у неводних розчинниках - молекулярних рідинах та сольових розплавах - метали в електрохімічному ряді напруг розміщуються в іншій послідовності, ніж у воді (табл. 6).

Оскільки енергія сольватації катіонів металів у ацетонітрилі та форміатній (мурашиній) кислоті менша, ніж у воді, то в ацетонітрилі і в форміатній кислоті мідь у ряді напруг стоїть зліва від водню і витісняє його з кислот-неокисників:



В ацетонітрилі і гідразині мідь витісняє також свинець з його солей:



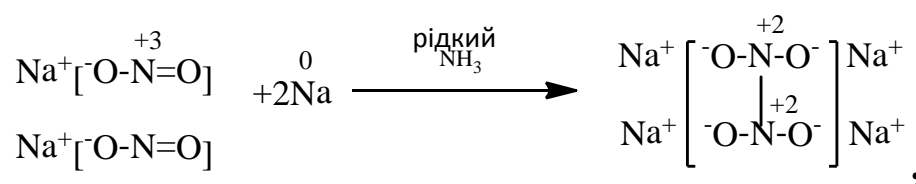
Як відомо, у водних розчинах, де відбуваються гідроліз та окислення, ці реакції неможливі. Для синтезу ряду важливих сполук використовують неводні розчини.



**Залежність електрохімічного ряду напруг від хімічної природи розчинника**

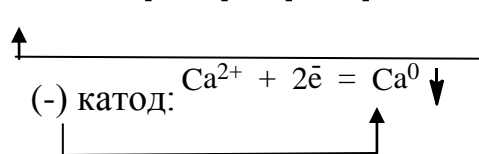
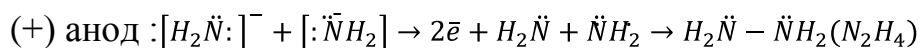
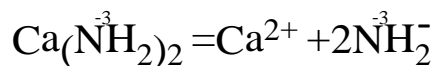
Розчинник	Електрохімічний ряд напруг
Рідкий аміак NH <sub>3</sub> - 50°C	Zn, Cd, H, Pb, Cu, Hg, Ag
Гідразин N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Li, K, Rb, Ca, Na, Zn, Cd, H, Cu, Pb, Ag
Ацетон H <sub>3</sub> CCOCH <sub>3</sub>	Zn, Cd, Co, Bi, Hg, Cu
Форміатна (мурашина) кислота HCOOH	Rb, Cs, Na, K, Ca, Zn, Cd, Pb, Cu, H, Ag, Hg
Ацетонітрил CH <sub>3</sub> CN	Li, Rb, K, Na, Ca, Zn, Cd, Cu, Pb, H, Ag, Hg
Метанол (карбінол) CH <sub>3</sub> OH	Na, Zn, Cd, Tl, Pb, H, Cu, Hg, Ag
Броміди металів (700°C)	Na, Ca, Mn, Al, Tl, Zn, Cd, Pb, Sn, Ag, Cu, Co, Bi
Йодиди металів (700°C)	K, Li, Sr, Ba, Ca, Na, Mg, Mn, Tl, Zn, Cd, Al, Ag, Sn, Pb, Cu, Co, Bi, Sb, Hg

Так, розчинилужних і лужноземельних металів у зрідженому аміаку — своєрідні розчини сольватованих і «голих» електронів. Це дає змогу проводити реакції окислення-відновлення не на твердій поверхні, а у всьому об'ємі такого незвичайного однорідного середовища-відновника. Зокрема, вдається синтезувати чимало сполук з низькими ступенями окислення елементів. Внаслідок взаємодії розчину металічного натрію у рідкому NH<sub>3</sub> з надлишком нітриту натрію утворюється жовтий порошок динітроксиліту натрію



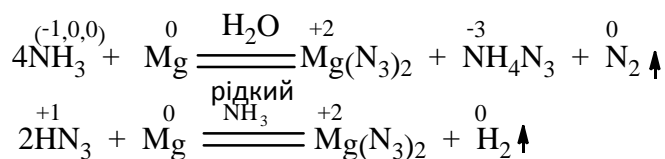
який вибухає навіть у вологому середовищі.

Відомо, що гідразин  $N_2H_4$  використовують у новій техніці як високоефективне паливо для космічних ракет і кораблів, паливних елементів, двигунів торпед тощо. У великих кількостях цю сполуку добувають електролізом розчинів амідів натрію або лужноземельних металів у рідкому  $NH_3$  чи формаміді  $HCONH_2$ . Електроліз проводять з використанням графітового аноду при напрузі струму 5-50 В:

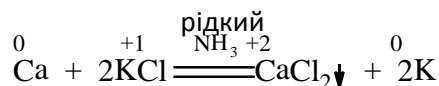


Після електролізу з розчину видаляють гідразин, а лужноземельний метал (Ca, Sr, Ba), що осів на катоді, використовують у реакції з аміаком, добуваючи амід, який знову піддають електролізу і т. і.

На окислювально-відновні властивості азидоводню  $HN_3$  сильно впливає хімічна природа розчинника. Так, у воді - енергійний окисник і слабка кислота, а у рідкому аміаку - сильна кислота-неокисник. Це видно з перебігу реакцій, що відбуваються між металічним магнієм та азидоводнем у воді та рідкому аміаку:

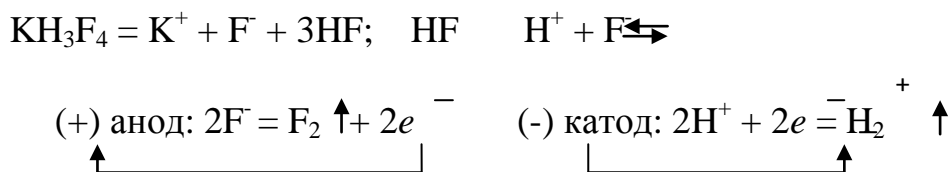


У рідкому аміаку кальцій активніший за калій, тому витісняє його з хлориду завдяки нерозчинності  $CaCl_2$ :



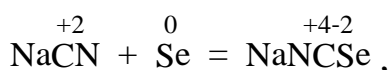
Рідкий фтороводень - важливий розчинник - дуже агресивна і отруйна речовина. Гексафторид урану (VI)  $UF_6$ , з якого методом дифузії добувають його легший ізотоп - уран-235, а також чистий метал,

найлегше синтезується саме у рідкому фтороводні. Його використовують у виробництві газу фтору  $F_2$ , у середовищі якого горять навіть вода, скло, азбест і граніт. Щоб добути просту речовину фтору на фториди діють найсильнішим окисником – електричним струмом на аноді:



Добутий вільний фтор зріджується і використовується як енергійний окисник пального у двигунах космічних ракет, для виробництва і переробки ядерного пального, синтезу фторидів, перброматів, сполук золота (V), холодоносіїв та дуже цінних полімерів – фторопластів, фторосиліконових каучуків тощо.

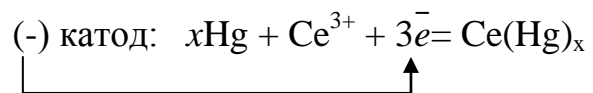
У майбутньому неводні розчини набудуть ще більшого значення. Уже тепер намітилися нові перспективні галузі їх використання. Так, роз'єднати селен і телур можна, обробляючи їх суміш спиртовим чи іншим неводним розчином ціаніду натрію.  $\text{NaCN}$  з селеном утворює розчинний селеноціанат:



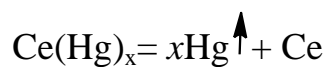
а телур залишається в осаді. Селеноціанати багатьох металів, які вдається виділити з ацетонових, діоксанових, спиртових, піридинових, диметилформамідних та інших неводних розчинів, термічною обробкою можна легко перетворити на хімічно однорідні селеніди — напівпровідники.

Рідкісноземельні метали, з якими пов'язують техніку майбутнього, добувають у металічному стані відновленням їх галогенідів (фторидів, хлоридів) кальцієм або електролізом розплавлених систем. Але високотемпературні способи добування металів неекономічні. Вони потребують складної апаратури і величезних затрат енергії. Крім того, добуті метали забруднені домішками, що переходять до них з матеріалу тиглів,

електродів та електролізних ванн. Лантаноїди, ітрій і скандій можна добувати електролізом їх солей, наприклад хлоридів у спиртових розчинах. При цьому катодом є ртуть, яка розчиняє метали, що виділяються, утворюючи відповідні амальгами:



Після відгонки ртуті у вакуумі виділяють рідкісноземельні метали у чистому стані:



## СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

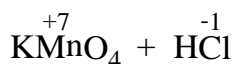
Щоб правильно скласти рівняння окислювально-відновної реакції, треба визначити, яка з реагуючих речовин може бути відновником, а яка окисником. Для цього порівнюють ступені окислення всіх елементів, що входять до складу реагуючих речовин. Розглянемо взаємодію перманганату калію та хлороводневої кислоти. З усіх елементів, що входять до складу цих сполук, лише два - марганець і хлор - зазнаватимуть окислювально-відновних перетворень.

Характерні ступені окислення марганцю:

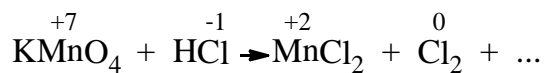
$\overset{0}{\text{Mn}}, \overset{+2}{\text{Mn}}, \overset{+3}{\text{Mn}}, \overset{+4}{\text{Mn}}, \overset{+5}{\text{Mn}}, \overset{+6}{\text{Mn}}, \overset{+7}{\text{Mn}}$ , а хлору:  $\overset{-1}{\text{Cl}}, \overset{0}{\text{Cl}}, \overset{+1}{\text{Cl}}, \overset{+3}{\text{Cl}}, \overset{+4}{\text{Cl}}, \overset{+5}{\text{Cl}}, \overset{+7}{\text{Cl}}$ . Звідси видно,

що реакція між  $\text{KMnO}_4$  і  $\text{HCl}$  відбудеться при умові, якщо  $\overset{+7}{\text{Mn}}$  буде окисником, а  $\text{Cl}^-$  відновником.

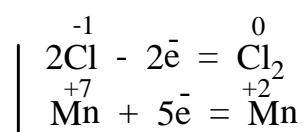
У лівій частині рівняння над символами елементів окисника і відновника позначають їх ступені окислення:



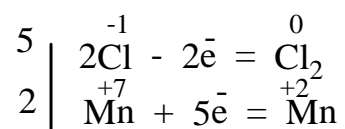
Тепер визначаємо продукти реакції. Як відомо,  $\overset{+7}{\text{Mn}}$  у кислому середовищі відновлюється до катіонного стану  $\overset{2+}{\text{Mn}}$ . Кисле середовище створює сильна соляна кислота, яка є джерелом іонів водню. Аніони хлору  $\text{Cl}^-$  найлегше окислюються до вільного хлору:



Складаємо електронно-іонну схему реакції:

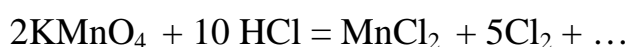


Під час знаходження спільного множника для обох електронно-іонних рівнянь слід пам'ятати правило, за яким кількість електронів, які втрачає відновник, дорівнює кількості електронів, що їх приєднує окисник. У цьому разі рівність числа втрачених і приєднаних електронів наступить тоді, коли 10 іонів хлору  $\text{Cl}^-$  віддадуть 10 електронів, а 2 іони  $\text{Mn}^{7+}$  (насправді іони  $\text{MnO}_4^-$ ) їх приєднають:

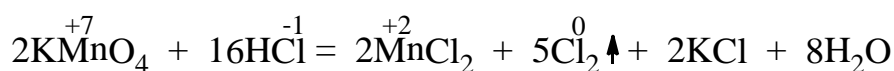


Отже, спільний множник дорівнює 10, а додаткові множники 5 і 2 є коефіцієнтами біля хлору та марганцю у рівнянні реакції.

Наступним етапом є написання молекулярних формул речовин, які утворюються внаслідок окислювально-відновного процесу та розставлення основних коефіцієнтів:

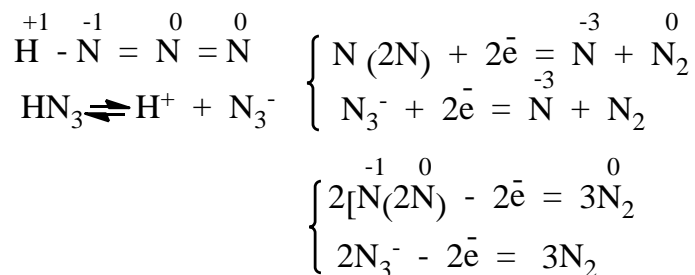
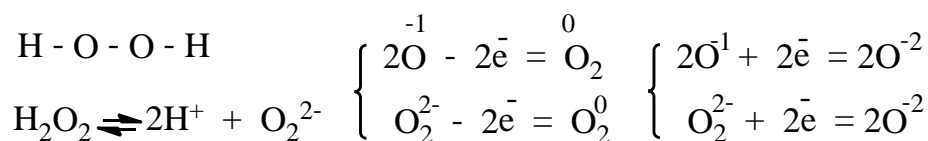
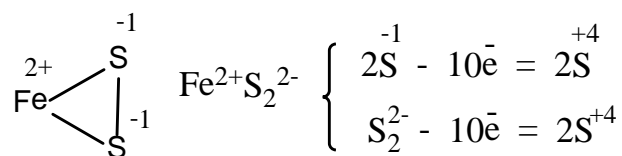


Необхідно обчислити другорядні коефіцієнти, тобто коефіцієнти біля елементів, що не змінюють своїх ступенів окислення. У даному разі треба врахувати калій, кисень і водень. Іони водню зв'язують 8 атомів кисню і утворюють 8 молекул води. Як видно з електронно-іонної схеми, для відновлення двох формульних одиниць  $\text{KMnO}_4$  потрібно 10 молекул  $\text{HCl}$ ; для зв'язування двох іонів  $\text{Mn}^{2+}$  і двох іонів  $\text{K}^+$  з утворенням відповідних хлоридів необхідно ще 6 молекул  $\text{HCl}$ . Отже, загальна кількість молекул  $\text{HCl}$  становить 16. Такі підрахунки дають змогу остаточно записати рівняння реакції:



Правильність запису рівняння можна перевірити, підрахувавши кількість атомів кожного елемента у лівій і правій частинах рівняння.

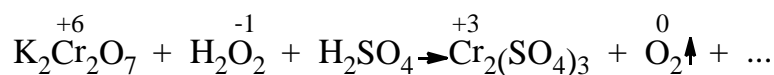
Щоб швидко й безпомилково знайти коефіцієнти при складанні електронно-іонних рівнянь, треба взяти таку кількість атомів або іонів кожного елемента, яка міститься у молекулі або формульній одиниці відновника чи окисника та в продуктах їх окислення й відновлення:



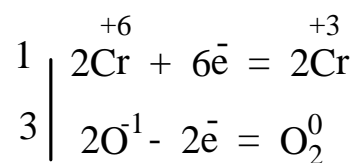
Розглянемо реакцію між дихроматом калію і пероксидом водню у кислому середовищі. Як джерело іонів водню найчастіше використовують розведену  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , яка у водному розчині не є окисником.

Порівняємо ступені окислення хрому  $(\overset{0}{\text{Cr}}, \overset{+2}{\text{Cr}}, \overset{+3}{\text{Cr}}, \overset{+4}{\text{Cr}}, \overset{+5}{\text{Cr}}, \overset{+6}{\text{Cr}})$  й кисню

$(\overset{-2}{\text{O}}, \overset{-1}{\text{O}}, \overset{0}{\text{O}}, \overset{+1}{\text{O}}, \overset{+2}{\text{O}})$ . У дихроматі калію  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  хром перебуває у найвищому ступені окислення **+6**, а отже, у цій реакції він буде окисником. Кисень пероксиду водню у проміжному ступені окислення **-1** - відновник. Оскільки реакція відбувається у сильноокислотному середовищі, то  $\text{Cr}^{+6}$  відновлюється до  $\text{Cr}^{+3}$ , а  $\text{O}^{-1}$  окислюється до вільного кисню  $\text{O}_2^0$ :



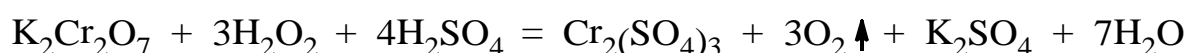
Складаємо електронно-іонну схему:



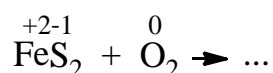
і знаходимо основні коефіцієнти 1 (біля  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) і 3 (біля  $\text{H}_2\text{O}_2$ ):



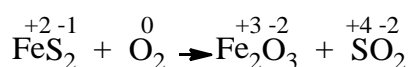
Для зв'язування двох іонів  $\text{Cr}^{3+}$  і двох іонів  $\text{K}^+$  потрібно 4 іони  $\text{SO}_4^{2-}$ . Три молекули  $\text{H}_2\text{O}_2$  і 4 молекули  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дають 14 іонів водню, які й зв'язують 7 атомів кисню з  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , утворюючи 7 молекул води. Остаточний запис рівняння цієї реакції такий:



Розглянемо випадок, коли в одній реакції окислюються 2 елементи - процес обпалювання піриту (залізного колчедану) або іскришу  $\text{FeS}_2$ . У формулах реагуючих речовин позначаємо ступеніокислення елементів-відновників і елемента-окисника:

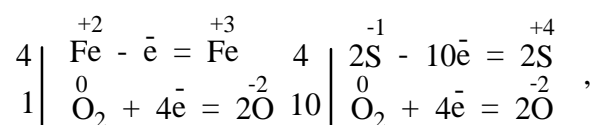


В результаті обпалювання сульфідів металів сульфідна сірка ( $\overset{-2}{\text{S}}, \overset{-1}{\text{S}}$ ) окислюється до сульфитної  $\text{S}^{+4}$ , утворюючи  $\text{SO}_2$ , і частково до сульфатної  $\text{S}^{+6}$  ( $\text{SO}_3$  та сульфати). Двовалентне залізо  $\text{Fe}^{+2}$  завжди окислюється молекулярним киснем до тривалентного  $\text{Fe}^{+3}$ :

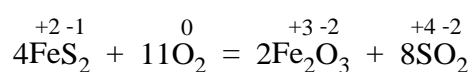


Склавши 2 електронно-іонні схеми (оскільки окислюються 2 елементи  $\text{Fe}^{+2}$  і  $\text{S}^{-1}$ ):

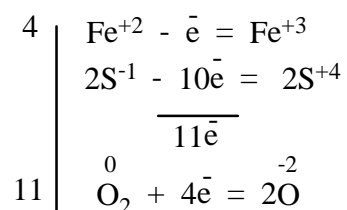




знаходимо коефіцієнти: 4 (біля заліза), 8 (біля сірки) або 4 (біля FeS<sub>2</sub>). Для окислення 4-х іонів Fe<sup>2+</sup> необхідна 1 молекула O<sub>2</sub>, а для окислення 8-ми атомів сірки або 4-х іонів S<sub>2</sub><sup>2-</sup> — 10 молекул O<sub>2</sub>. Всього для окислення 4 формульних одиниць FeS<sub>2</sub> потрібно 11 молекул O<sub>2</sub>. Остаточного вигляду рівняння набуде такого:

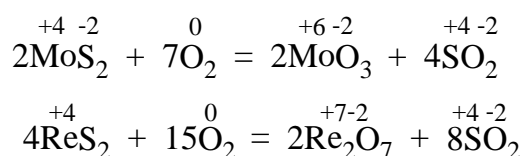


Коефіцієнти в наведеному рівнянні реакції можна відшукати й значно простіше. При цьому складають одну електронно іонну схему, об'єднуючи елементи-відновники:



Один атом Fe<sup>+2</sup> і 2 атоми S<sup>-1</sup> (тобто 1 формульна одиниця FeS<sub>2</sub>), зазнаючи окислення, втрачають разом 11 електронів, а молекула кисню, відновлюючись, приєднує 4 електрони. Отже, спільний множник дорівнює 44, а додаткові множники 4 і 11 визначають коефіцієнти відповідно біля заліза й сірки (тобто біля FeS<sub>2</sub>) і молекулярного кисню у рівнянні даної реакції.

Під час вивчення процесу обпалення піриту (іскришу) доцільно ознайомити учнів також з подібним обпаленням іншого сульфідного мінералу - молібденіту – Mo(Re)S<sub>2</sub>:

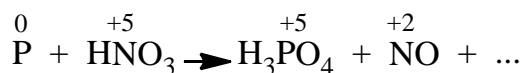


Коефіцієнти у цих рівняннях слід розраховувати вище розглянутим способом, пояснивши утворення вищих оксидів молібдену і ренію розташуванням цих елементів у відповідних групах періодичної системи. Слід також вказати учням на те, що під час обпалення залізного колчедану сірчистий газ  $SO_2$ , що утворюється, є основним продуктом цього процесу. При обпаленні молібденіту основним продуктом є оксид молібдену (VI)  $MoO_3$  з домішкою оксиду ренію (VII)  $Re_2O_7$ , з яких одержують надзвичайно цінні і важливі для техніки метали. Діоксид сірки  $SO_2$ , який виділяється, є побічним продуктом. Для збереження чистоти навколишнього середовища його збирають і перетворюють контактним способом у сірчану кислоту  $H_2SO_4$ .

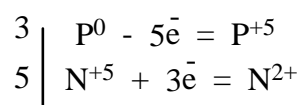
Іноді для урівнювання коефіцієнтів у рівняння реакцій доводиться вводити формулу води. Складемо рівняння взаємодії фосфору з азотною кислотою. Порівняємо найхарактерніші ступені окислення фосфору

$(P^{-3}, P^0, P^{+1}, P^{+3}, P^{+5})$  й азоту  $(N^{-3}, N^0, N^{-2}, N^{+1}, N^{+2}, N^{+3}, N^{+4}, N^{+5})$ . Звідси видно, що окисником буде азотна кислота, а відновником — фосфор.

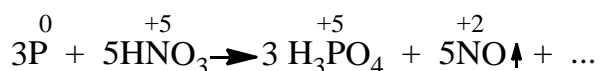
Червоний, а особливо білий фосфор - активний відновник, а азотна кислота - сильний окисник. Як правило, азот  $HNO_3^{+5}$  відновлюється неметалами до  $N^{+2}$  - оксиду азоту (II). Фосфор окислюватиметься азотною кислотою до найвищого ступеня окислення  $P^{+5}$  з утворенням фосфатних кислот (передусім  $H_3PO_4$ ):



Складаємо електронно-іонну схему:

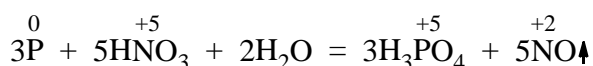


Спільниймножник 15, адодатковімножники 3 і 5 визначаютьосновнікоефіцієнтивідповіднобіляфосфоруїазотуурівняннїреакції:



Щоб визначити другорядні коефіцієнти біля елементів, які не змінюють своїх ступенів окислення, у даному разі воднюікисню, потрібно підрахувати кількість атомів водню і кисню у лівій та правій частинах рівняння. Підрахунок показує, що у лівій частині рівняння бракує 4 атомів водню і 2 атомів кисню. Отже, у реакцію вступає ще 2 молекули (моля) води.

Остаточний запис рівняння такий:

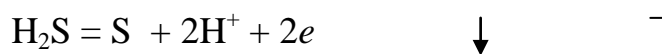


Ми розглядали метод, за яким можна визначити коефіцієнти у рівняннях окислювально-відновних реакцій з урахуванням ступенів окислення елементів. Проте є чимало випадків, коли не вдається однозначно визначити цю величину. Тоді використовуємо метод напівреакцій. Він поширюється переважно на окислювально-відновні реакції, які проходять у водних розчинах.

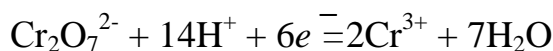
Рівняння окислювально-відновних реакцій, що відбуваються у розчинах, часто записують в іонній формі. При цьому беруть до уваги всі правила, що стосуються запису рівнянь реакцій у молекулярній формі, а також правила зміщення іонної рівноваги.

Для прикладу розглянемо взаємодію дихромату калію з сірководнем у кислому середовищі. Як джерело іонів водню візьмемо розведену  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . З цих трьох сполук у водному розчині лише  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - сильні електроліти, а  $\text{H}_2\text{S}$  - слабкий електроліт. Отже, у розчині містяться іони  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  (точніше  $\text{H}_3\text{O}^+$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  і молекули малодисоційованого  $\text{H}_2\text{S}$ . Іони  $\text{K}^+$

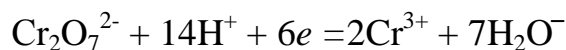
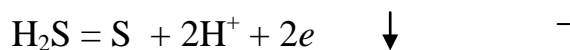
і  $\text{SO}_4^{2-}$  не зазнають окислення-відновлення і взагалі не беруть участі у цій реакції. В реакцію вступають лише іони  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  та молекули сірководню  $\text{H}_2\text{S}$ . Сірководень зазнаватиме окислення з утворенням вільної сірки:



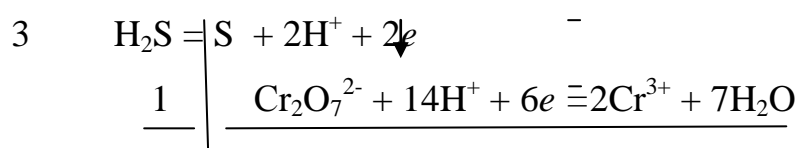
Іон  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  у кислому середовищі відновлюється до  $\text{Cr}^{3+}$  за рівнянням такої напівреакції:



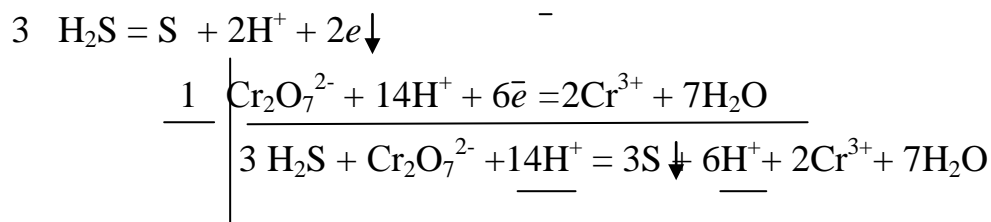
Потім записують наведені рівняння напівреакцій одне над одним:



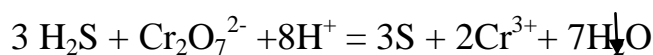
і знаходять спільний множник для 2 і 6 електронів (6), а також додаткові множники — 3 і 1 відповідно до рівнянь першої та другої напівреакції:



Перемножують знайдені допоміжні множники на кількість молекул, атомів та іонів спочатку у лівих частинах рівнянь цих напівреакцій і додають їх. Так само роблять з правими частинами цих рівнянь. Дістаємо сумарне рівняння:

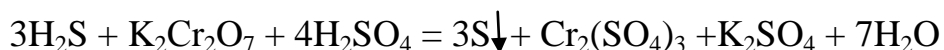


У лівій частині рівняння маємо 14 іонів водню, а у правій 6, тому, скоротивши їх число у обох частинах рівняння на 6, прийдемо до такого рівняння:

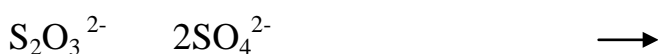


Складаючи рівняння реакцій в іонному вигляді, слід пам'ятати, що сума зарядів іонів в обох частинах рівняння однакова.

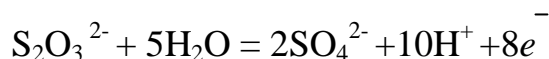
Щоб записати вище наведене молекулярно-іонне рівняння у молекулярній формі, треба до нього додати стільки відповідних «зайвих» катіонів ( $K^+$ ) та аніонів ( $SO_4^{2-}$ ), які не брали участі в окислювально-відновному процесі, щоб сумарні заряди у лівій і правій частинах рівняння дорівнювали нулю:



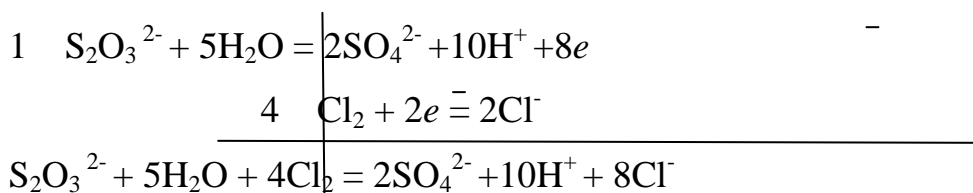
Тіосульфатнатрію  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  («антихлор») - активний відновник, що знезаражує хлор - сильний окисник:  $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$ . При повному окисленні іон  $S_2O_3^{2-}$  окислюється до  $SO_4^{2-}$ :



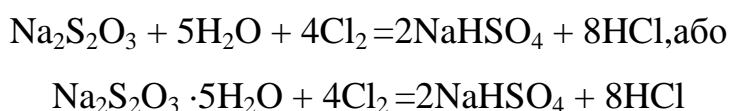
Для перетворення одного тіосульфат-іону у два іони сульфат-іонів бракує 5 кисневих атомів, джерелом яких є 5 молекул води:



Виходячи із законів атомного і електронного балансів та рівності сумарних зарядів у обох частинах рівнянь, складаємо сумарне рівняння окислення тіосульфат-іону вільним хлором:



У молекулярній формі це саме рівняння набуде такого вигляду:



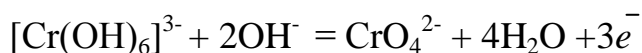
Отже, хлор окислюватиме тіосульфат-іон до сульфат-іону у розчині і «обкурюванні» ним сухого кристалогідрату  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

При змішуванні з пероксидом водню лужні смарагдово- зелені розчини хромітів жовтіють. Внаслідок окислювально-відновних перетворень виникають цитриново-жовті іони  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Відновником у цій реакції виступають хромітні комплекси  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  (точніше  $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^-$  або  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  .

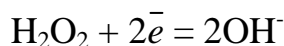
Оскільки від двох гідроксид-іонів відщеплюється 1 молекула води



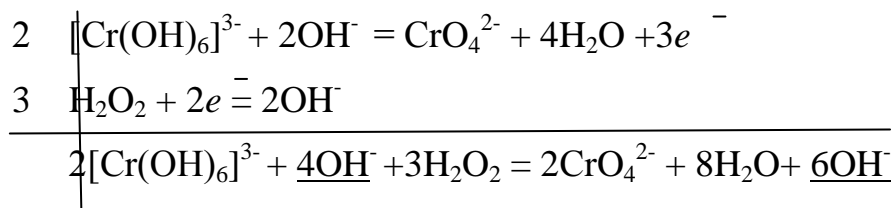
а залишковий оксид-іон приєднується до окисленого атома хрому з утворенням тетраедричного хромат (VI)-іону, то для формування останнього необхідно 8 іонів  $\text{OH}^-$ :



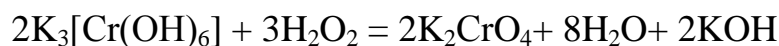
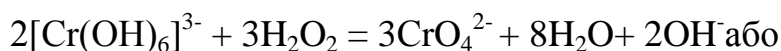
Пероксид водню виступає сильним окисником, утворюючи гідроксид-іони:



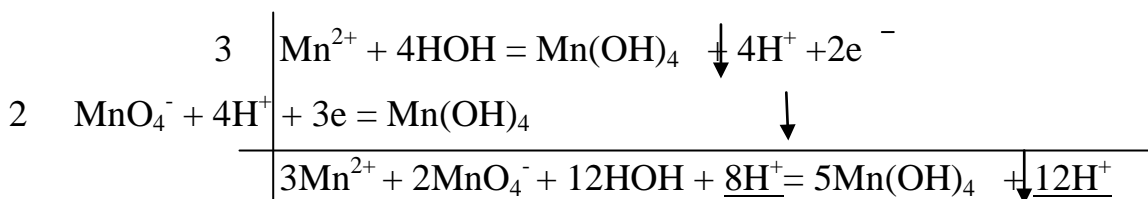
На основі рівнянь цих напівреакцій складаємо сумарне рівняння:



Після скорочення у лівій і правій частинах рівняння (вилучення 4-х іонів  $\text{OH}^-$ ) маємо рівняння в остаточному вигляді:



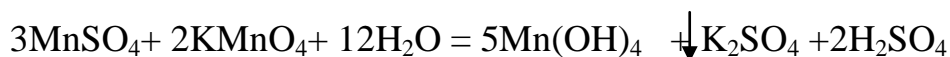
При зливанні блідо-рожевогорозчинусолі марганцю (II), наприклад  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , з розчином  $\text{KMnO}_4$ , фіалковий колір останнього миттю перетворюється на коричневий (випадає осад гідроксиду марганцю (IV), а розчин над осадом стає сильноокислим (реакція Гайярда):



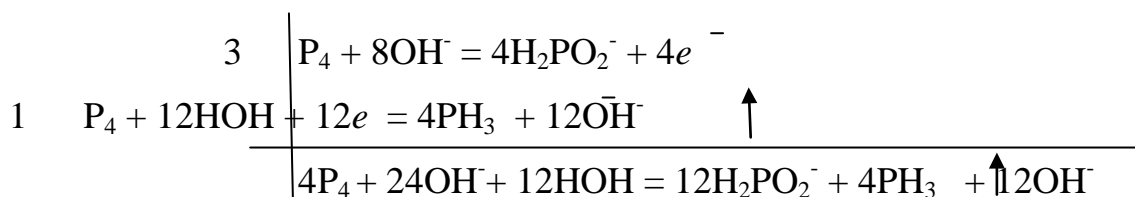
або після скорочення (на  $8 \text{ H}^+$  у лівій і правій частинах рівняння) маємо таке остаточне рівняння:



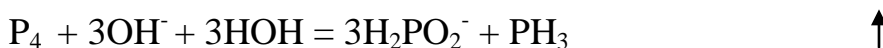
або молекулярній формі:



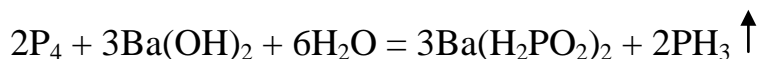
Розглянемо розчинення білого фосфору  $\text{P}_4$  у лугах. Так можна добути гіпофосфіти лужних, лужноземельних металів і талію (I) та надзвичайно отруйний газ фосфороводень — фосфін.



Поділивши всі коефіцієнти у даному рівнянні на 4, матимемо:



Рівняння реакції розчинення білого фосфору у гідроксиді барію у молекулярній формі набуде такого вигляду:

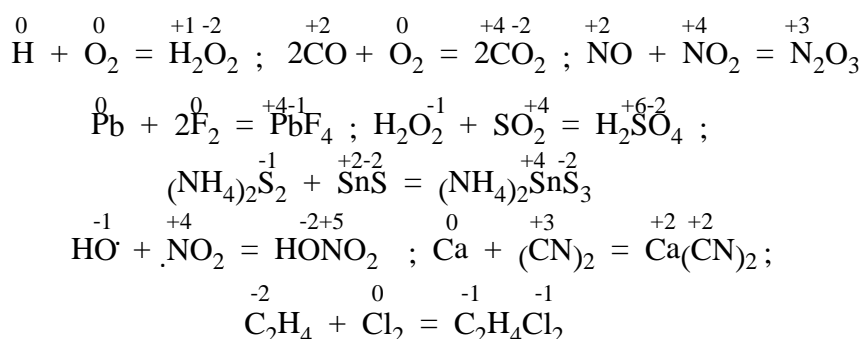


Порівнюючи дві розглянуті методи розрахунку коефіцієнтів, бачимо, що метод напівреакцій точніше відображує хімізм окислювально-відновних перетворень. У цьому методі оперують із справжніми (реальними) іонами та молекулами типу  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{PH}_3$ , а не іонами  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{P}^+$ ,  $\text{O}^-$ , яких у дійсності не існує. Таким чином, метод напівреакцій зовсім не потребує визначення ступенів окислення елементів. Однак цей метод обмежений, він не поширюється на всі окислювально-відновні реакції. Метод розрахунку коефіцієнтів із урахуванням ступенів окислення можна вважати більш універсальним.

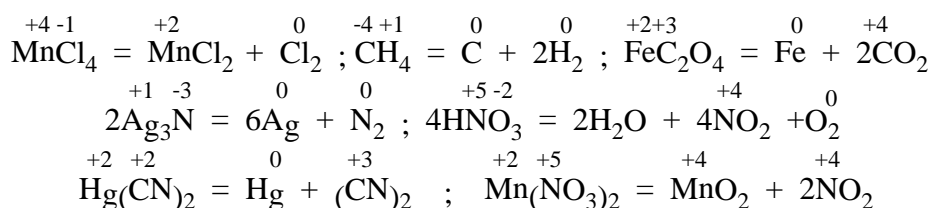
## КЛАСИФІКАЦІЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ

Питання про класифікацію окислювально-відновних процесів набагато складніше, ніж класифікація реакцій невалентних перетворень. Це й не дивно, адже окислювально-відновні перетворення за своєю природою та характером взаємодії речовин складніші й різноманітніші, ніж реакції невалентних перетворень. Вони зумовлюють глибокі зміни у структурі електронних оболонок атомів, іонів і молекул.

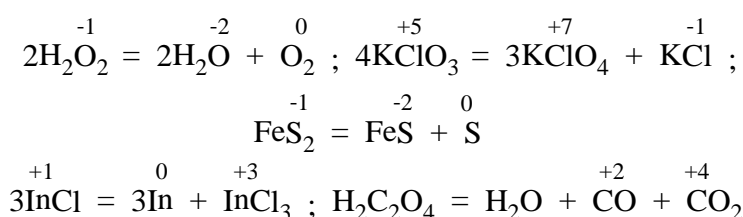
Як і реакції невалентних перетворень, окислювально-відновні процеси можуть мати характер сполучення простіших речовин у складніші:



Окислювально-відновними реакціями може бути розклад складніших речовин на простіші:

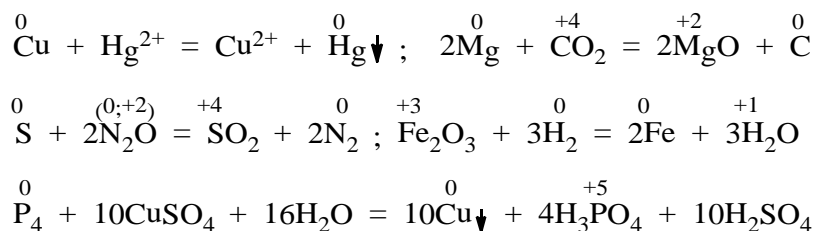


До цієї групи можна віднести й так звані реакції диспропорціонування, або самоокислення-самовідновлення, які розглядатимуться нижче, наприклад:

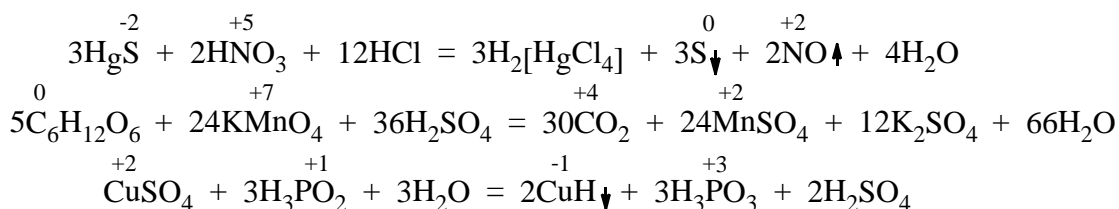




Серед окислювально-відновних перетворень можна виділити також групу реакцій, що являють собою витіснення однієї простої речовини іншою:



Проте існує чимало процесів, які не вкладаються у рамки розглянутих типів, наприклад:

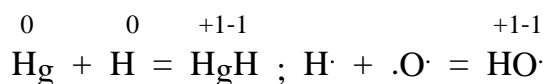


У зв'язку з цим використовують іншу класифікацію окислювально-відновних перетворень. За характером взаємодії відновників з окисниками ці процеси умовно поділяють на реакції міжатомного та міжмолекулярного окислення-відновлення, реакції внутрішньомолекулярного та внутрішньокристалічного окислення-відновлення й реакції диспропорціонування, самоокислення-самовідновлення або дисмутації.

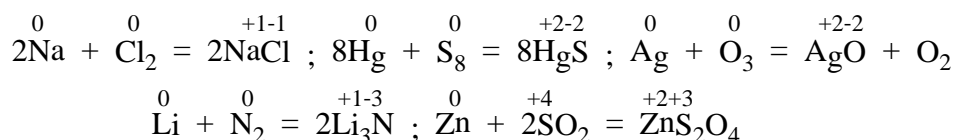
### Реакції міжатомного та міжмолекулярного окислення-відновлення

Реакціями міжатомного та міжмолекулярного окислення-відновлення називають такі процеси, під час яких відбувається обмін електронами, коли реагують між собою:

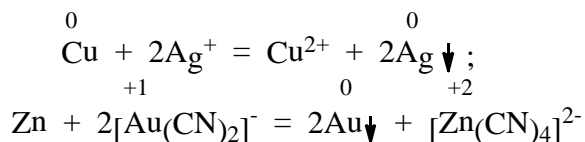
1) окремі атоми хімічних елементів:



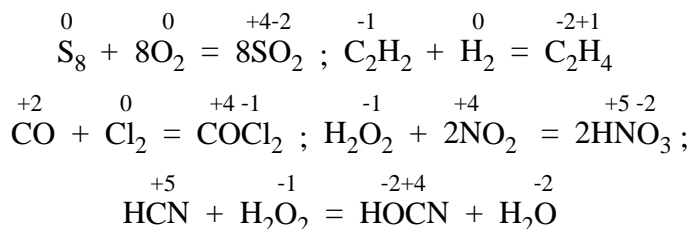
2) атоми з молекулами:



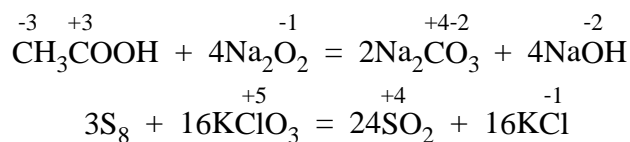
3) атоми з іонами:



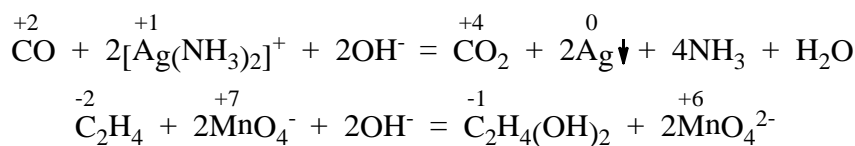
4) молекули з молекулами:



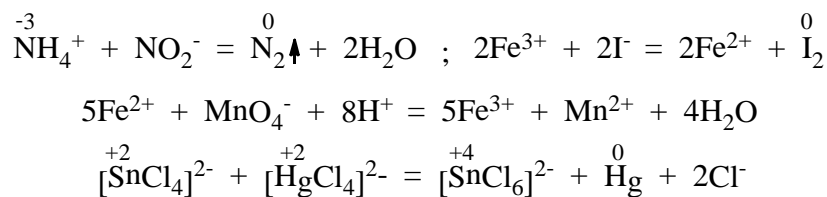
5) молекули з кристалами:



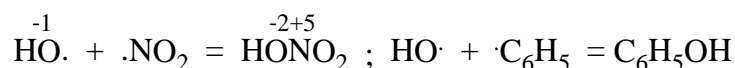
6) молекули з іонами:



7) іони з іонами:

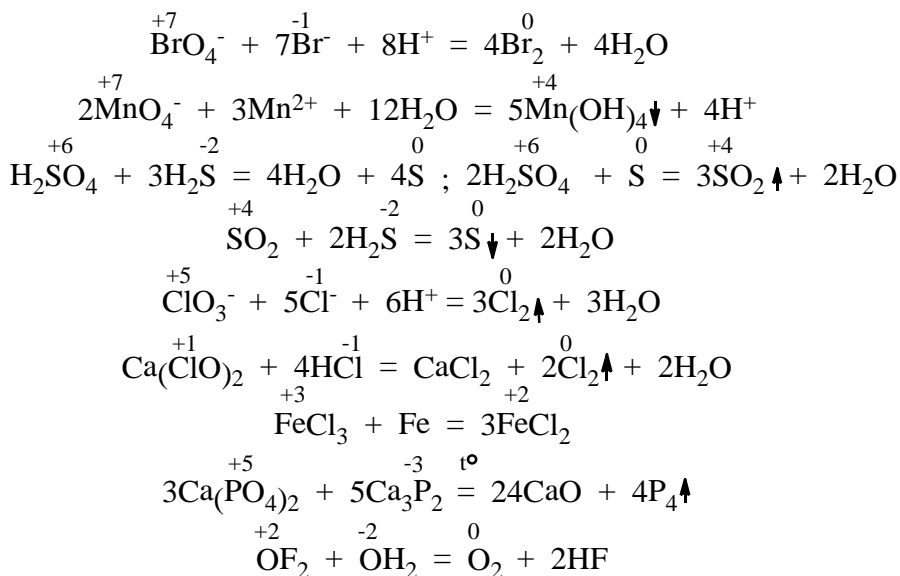


8) вільні радикали з радикалами:



Одним з видів реакцій міжатомного та міжмолекулярного окислення-відновлення є реакції компропорціонування, протилежні реакціям диспропорціонування. Під час проходження реакцій компропорціонування окисниками виступають атоми елемента у високих та найвищих ступенях

окислення, а відновниками - атоми цього елемента у низьких та найнижчих ступенях його окислення. Утворюються хімічні сполуки з проміжними ступенями окислення елемента, наприклад



З реакцій міжатомного та міжмолекулярного окислення-відновлення неабиякий інтерес становлять окислювально-відновні перетворення з участю сполук галогенів, кисню, сірки, азоту, фосфору, вуглецю тощо. Зупинимось на деяких найважливіших моментах.

Сполуки галогенів з воднем - галогеноводні ведуть себе як відновники. Причому в хімічних реакціях відновниками виступають лише HCl, HBr, HI.

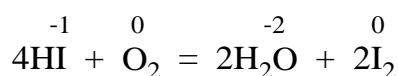
Хімічна стійкість зменшується

Сила кислот зростає

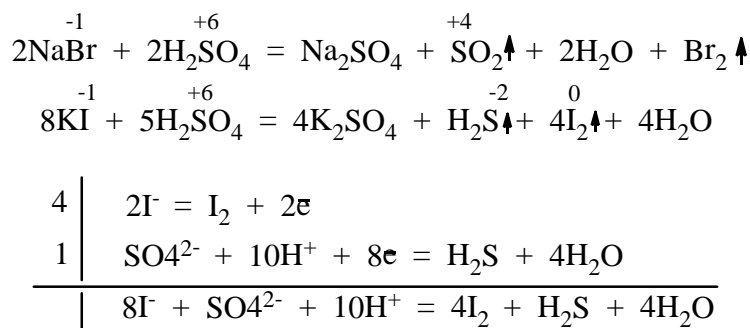
HF, HCl, HBr, HI

Відновна здатність зростає

HF можна окислити лише найсильнішим окисником - злектричним струмом на аноді. HCl окисляється до вільного хлору сильними окисниками (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MnO<sub>2</sub>, Ca(ClO)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> тощо). Йодоводень і йодоводнева кислота за звичайних умов окислюються навіть киснем повітря:

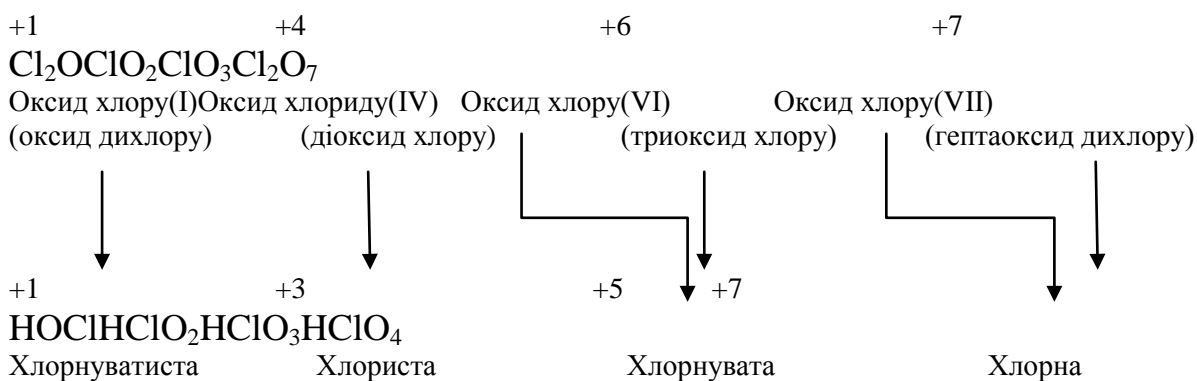


Оскільки HBr і HI виявляють підвищену відновну здатність, їх, на відміну від HF і HCl, не вдається одержати з відповідних солей дією концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, яка є активним окисником:

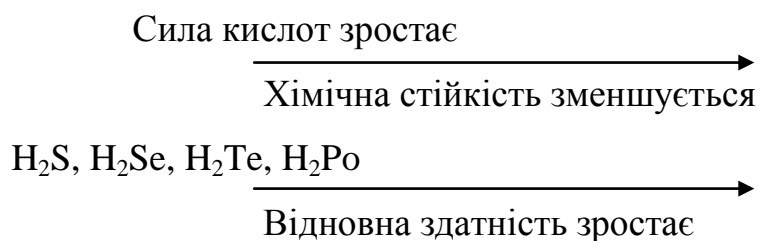


Йодид-іон I<sup>-</sup> - сильніший відновник, ніж Br<sup>-</sup>, тому він відновлює сульфатну сірку до найнижчого ступеня окислення - 2.

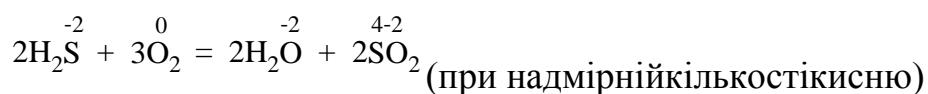
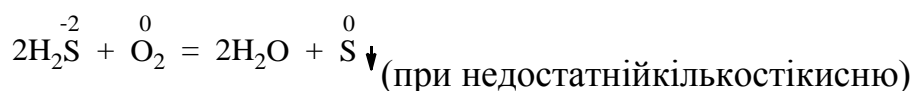
Хлор безпосередньо з киснем не сполучається, але оксиди хлору можна одержати з кисневмісних кислот хлору та їх солей. Для хлору відомі 4 оксиди:



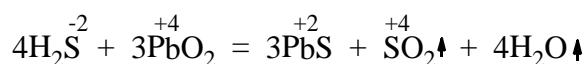
У ряді халькогеноводнів спостерігається така закономірність:



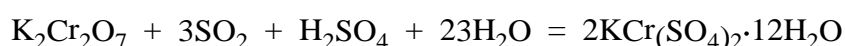
Підпалені на повітрі або в атмосфері кисню халькогеноводні горять:



Від контакту із сильними окисниками вони спалахують:

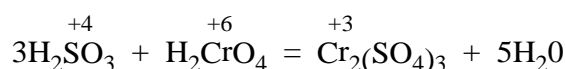


Оксид сірки (IV) (сірчистий газ) в окислювально-відновних перетвореннях може бути відновником і окисником, оскільки сірка перебуває у проміжному ступені окислення +4:



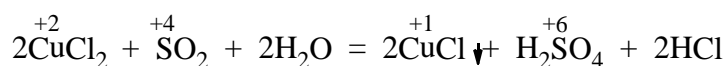
З одержаного розчину на хімічних заводах кристалізують калій-хромовий галун.

Заслуговує уваги реакція між сірчистою та хромовою кислотами:

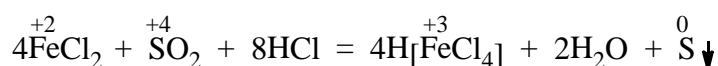


Тут з двох кислот утворюються сіль і вода.

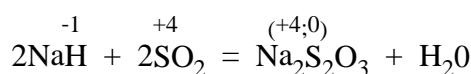
Оксид сірки (IV) відновлює і сполуки міді (II):



У сильноокислому середовищі  $\text{SO}_2$  окислює такі активні відновники, як  $\text{FeCl}_2$  та  $\text{SnCl}_2$ :

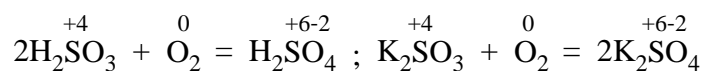


При «обкурюванні» твердого гідриду натрію сірчистим газом, останній відновлюється з утворенням тіосульфату:



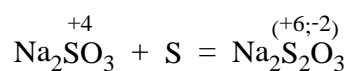
Сірчиста кислота і сульфіти,

залежно від умов реакції також можуть виявляти відновні і окислювальні властивості. Так, у водних розчинах вони повільно окислюються киснем повітря:

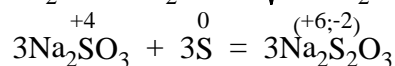
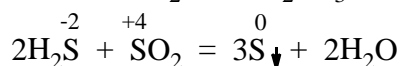
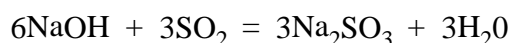


Кристалічні сульфіти металів стійкіші проти дії атмосферного кисню.

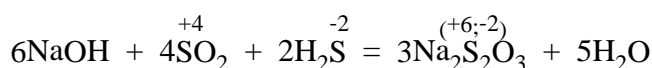
Сульфіти окислюються також вільною сіркою. Під час кип'ятіння водного розчину сульфіту з порошком сірки остання розчиняється з утворенням тіосульфату:



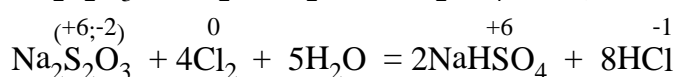
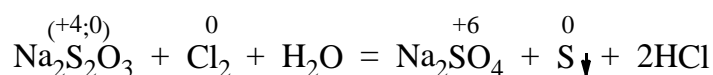
У заводських умовах тіосульфат натрію одержують пропусканням сірководню та сірчистого газу крізь розчин лугу:



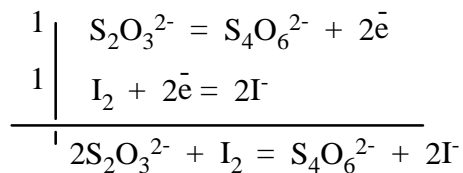
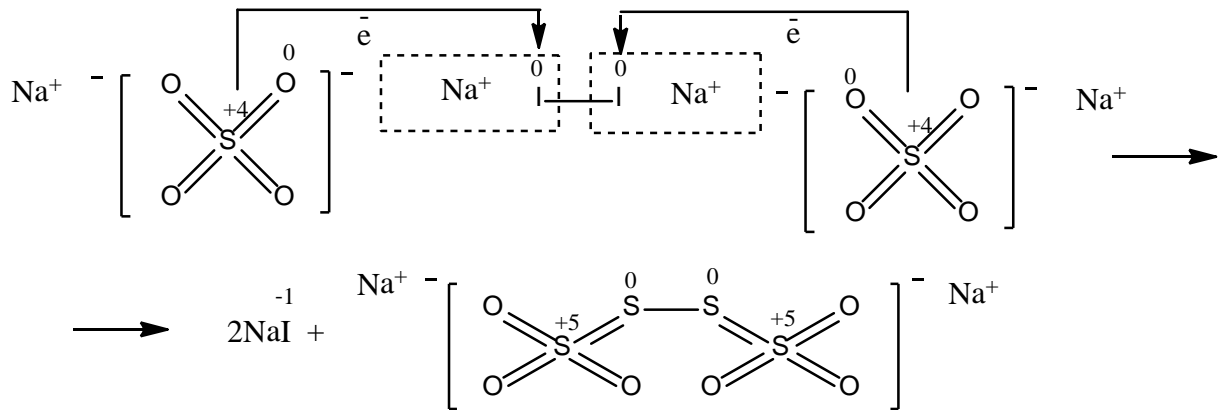
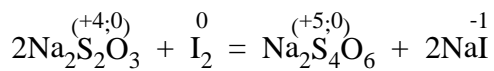
Сумарне рівняння:



У тіосульфат-іоні  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  атоми сірки перебувають у різних ступенях окислення (+4 і 0 або +6 і -2). Завдяки цьому тіосульфати є досить сильними відновниками:



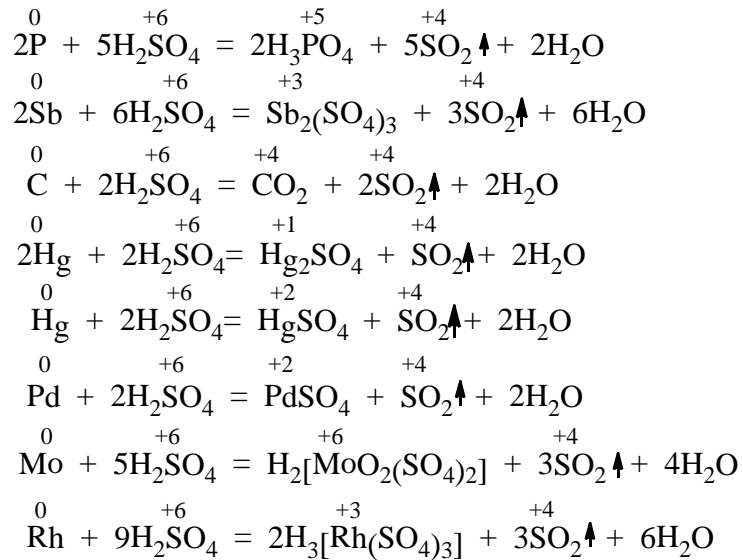
Так само тіосульфати окислюються гіпохлоритами, перманганатами, бромом тощо. Йод, що має меншу окислювальну здатність (нижче значення редокс-потенціалу), реагує з тіосульфатами з утворенням тетратіонатів:



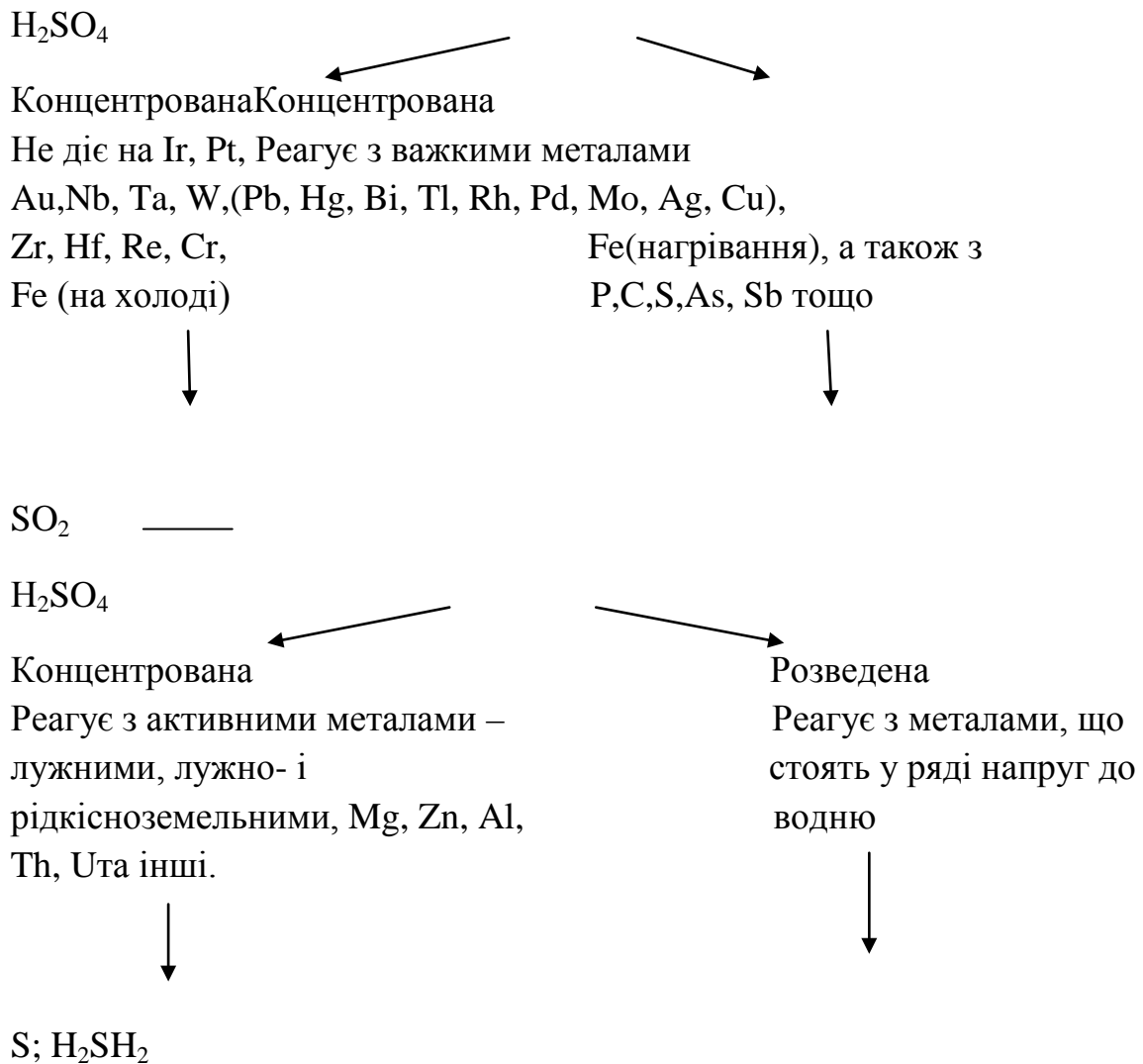
Убудь-

якому співвідношенні кількостей іюсульфату іюдоця реакція завжди відбувається згідно з наведеним рівнянням. Здавна її застосовують у аналітичній хімії для йодометричного визначення окисників.

Із сполук халькогенів у найвищому для них ступені окислення +6 найважливіше значення мають  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і сульфати. Оксид сірки (VI) і концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$  є досить сильними окисниками:

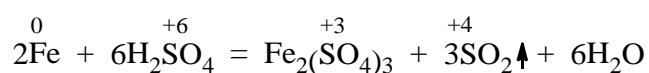


### Взаємодія металів і неметалів з сірчаною кислотою



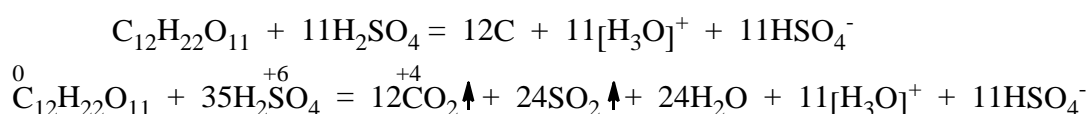


При нагріванні концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$  розчиняє також залізо:

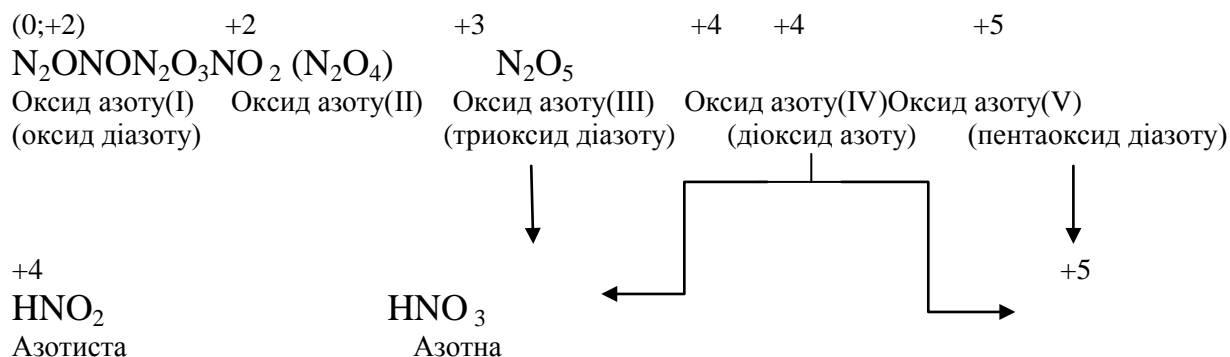


яке за звичайних умов нею пасивується, через що її і олеум перевозять у сталевих цистернах.

Концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відбирає воду навіть у хімічних сполуках, зокрема органічних. Через це вона, зневоднюючи, обуглює вуглеводи (клітковину, крохмаль, цукри) і одночасно окислює їх:



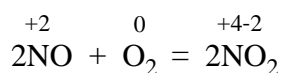
Під час вивчення кисневих сполук азоту у курсі хімії радимо вчителю пов'язувати кислотні функції азотних оксидів з їх окислювально-відновними властивостями:



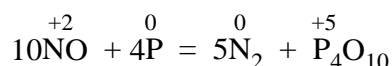
Перші два оксиди — несолетвірні, інші — кислотні оксиди.

Особливу увагу слід звернути на окислювально-відновні функції оксиду азоту (II)  $\text{NO}$  та діоксиду азоту  $\text{NO}_2$  і його димеру  $\text{-N}_2\text{O}_4$ , тому що саме вони найширше використовуються у лабораторній практиці та хімічній технології.

Зокрема, в окислювально-відновних перетвореннях  $\text{NO}$  поводить переважно як відновник. При відкриванні циліндра, наповненого  $\text{NO}$ , на повітрі безбарвний газ швидко буріє:

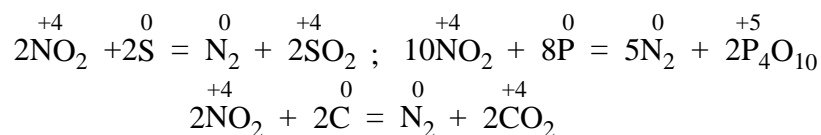


Іноді NO виявляє і окислювальні властивості, особливо відносно енергійних відновників. Так, фосфор згоряє в атмосфері оксиду азоту (II):

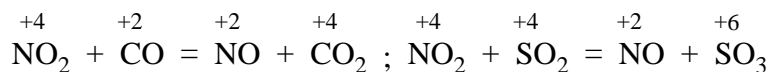


Однак запалена дерев'яна скалка, внесена у посудину з NO, гасне.

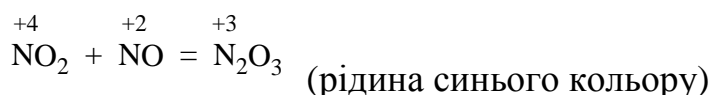
У окислювально-відновних реакціях NO<sub>2</sub> найчастіше виступає активним окисником. У його атмосфері горять сірка, фосфор і вугілля:



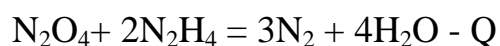
При кімнатній температурі NO<sub>2</sub> окислює чадний та сірчистий газ:



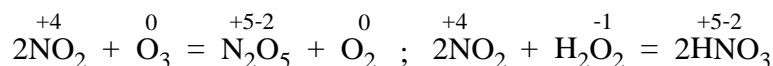
Оксид азоту (IV) окислює також оксид азоту (II) (краще при охолодженні):



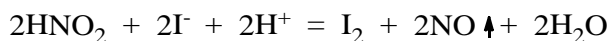
Пара аніліну, піридину, гідразину, диметилгідразину, змішуючись з NO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), вибухає або енергійно згоряє. Через це рідкий N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і розчин NO<sub>2</sub>у димучій HNO<sub>3</sub> широко використовують як високоефективне самозаймисте ракетне паливо:



Сильніокисникиздатніокислюватиоксидазоту (IV):

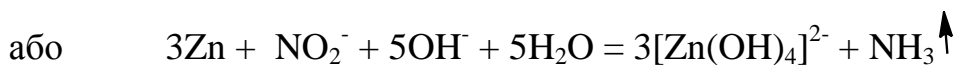
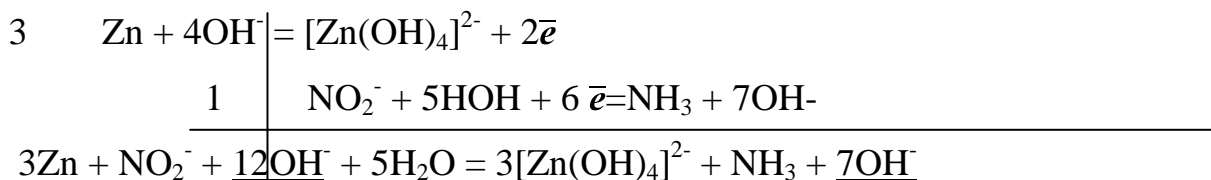


Азотиста кислота  $\text{HNO}_2$  - слабка. За силою, окислювальною здатністю і розчинністю солей вона нагадує хлористу кислоту  $\text{HClO}_2$ .  $\text{HNO}_2$  і її солі поведуть себе здебільшого як окисники. Як окисник  $\text{HNO}_2$  активніша за  $\text{HNO}_3$ . Так, дуже розведена  $\text{HNO}_3$  йоду з йодидів не витісняє, а  $\text{HNO}_2$  навіть незначної концентрації окислює йодиди:

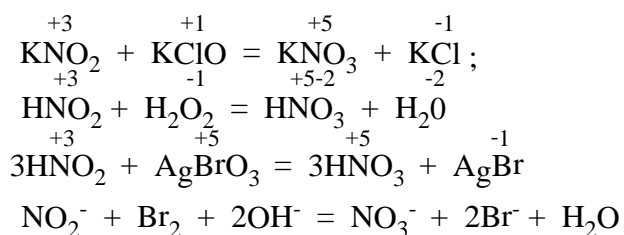


Отже,

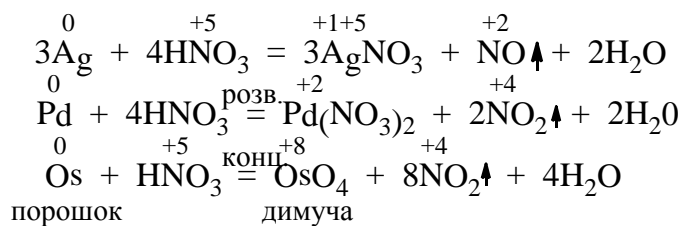
нітрити виявляють окислювальну здатність переважно у кислих розчинах. Проте сильні відновники відновлюють  $\text{NO}_2^-$ -іони в нейтральному і навіть у лужному середовищах:



$\text{HNO}_2$  і нітрити можна окислити, діючи на них перманганатами, гіпохлоритами, броматами, бромом, пероксидом водню у кислому, нейтральному та лужному розчинах:



$\text{HNO}_3$ - сильна кислота і енергійний окисник у концентрованому і розведеному станах. Та концентрована  $\text{HNO}_3$  має високу окислювальну здатність. Активні метали, розчиняючись у  $\text{HNO}_3$ , водню не витісняють. Цим азотна кислота нагадує хлорну кислоту  $\text{HClO}_3$ . Крім того, нітрати, як і хлорати, добре розчинні у воді. Як сильний окисник,  $\text{HNO}_3$  реагує не лише з активними, а й з благородними металами:



Взаємодія азотної кислоти з металами

HNO<sub>3</sub>

Концентрована Концентрована  
 Не діє на Ir, Pt, Реагує з важкими металами  
 Au, Nb, Ta, W, (Pb, Hg, Bi, Tl, Os, Pd, Ag, Cu), тощо  
 Zr, Hf, Re, Cr,  
 Al, Sr, Ca та ін.

NO<sub>2</sub>

Концентрована  
 Реагує з активними лужними,  
 лужно- і рідкісноземельними металами,  
 Mg, Zn, Th, U, а також розведена з  
 Fe, Sn

N<sub>2</sub>O

HNO<sub>3</sub>

Розведена  
 Реагує з важкими металами  
 (Bi, Pb, Tl, Hg, Ag, Cu тощо)  
 Mg, Al, Zn, U, Th, Pu

NO

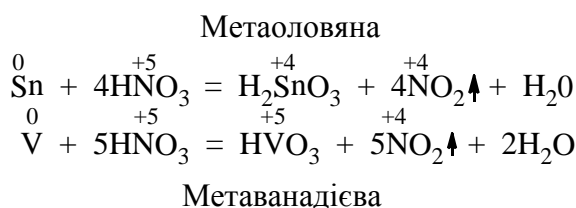
NH<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Розведена  
 Реагує з лужними, лужно- і  
 рідкісноземельними металами,

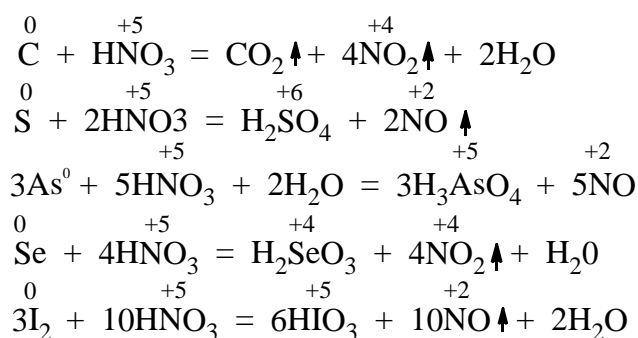
Слід зазначити, що наведені схеми взаємодії металів з азотною кислотою - дуже спрощені. Це пояснюється тим, що насправді реакція одного й того самого металу з  $\text{HNO}_3$  певної концентрації відбувається одночасно кількома паралельними шляхами. Внаслідок цього утворюється суміш різних продуктів відновлення азоту ( $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NOH}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  тощо), серед яких переважає за кількістю та чи інша азотна сполука. Особливо це характерно для хімічно активних металів.

Метали, що стоять у першій колонці, нерозчиняються у концентрованій  $\text{HNO}_3$ , тому що їх поверхня вкривається міцною тоненькою інерозчинною  $\text{HNO}_3$  оксидною плівкою. Наприклад, поверхня металічного хрому вкривається плівкою  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Пасивований алюміній не розчиняється у концентрованій  $\text{HNO}_3$ , завдяки чому її перевозять і зберігають в алюмінієвих цистернах. Поверхня таких активних металів, як стронцій і кальцій, вкривається щільною плівкою нерозчинних у концентрованій  $\text{HNO}_3$  нітратів.

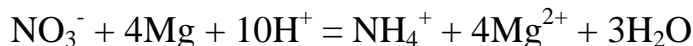
Переважає більшість металів, розчиняючись у  $\text{HNO}_3$ , утворюють нітрати. Проте деякі метали, особливо при дії концентрованої  $\text{HNO}_3$ , утворюють (подібно до неметалів) відповідні кислоти:



Азотна кислота окислює також чимало неметалів — вуглець, фосфор, арсен, сірку, селен, телур, йод тощо:

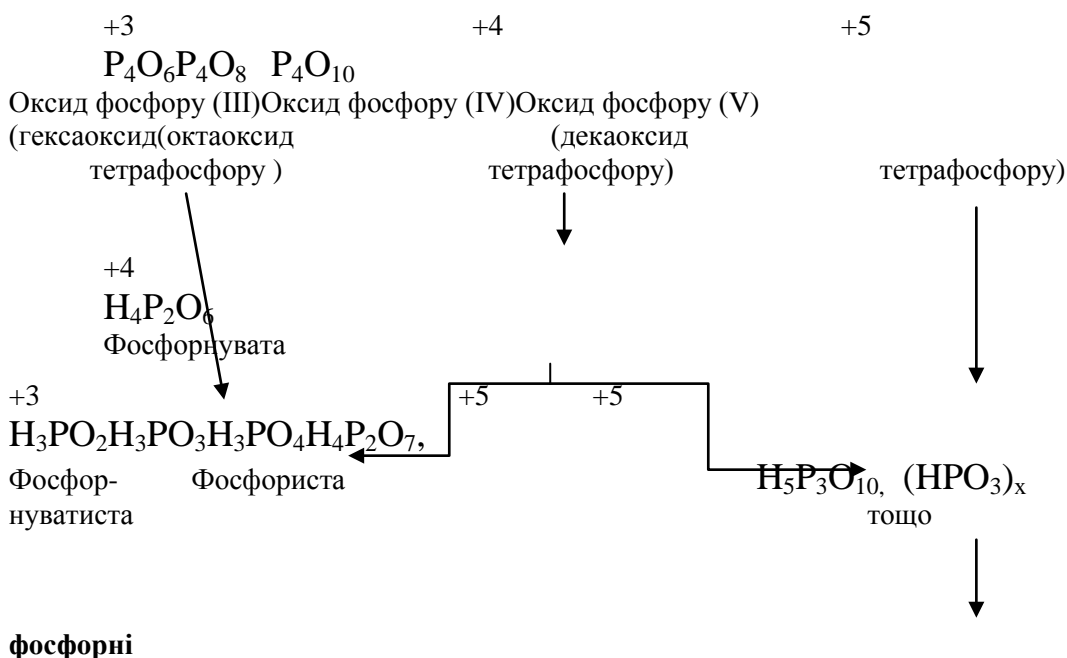


Солі  $\text{HNO}_3$  - нітрати є добрими окисниками у кислих і лужних розчинах:



У твердому стані при нагріванні нітриту і нітрати - надзвичайно енергійні окисники. Зокрема, нагрівання сухих нітритів або нітратів з ацетатами зумовлює сильні вибухи, а з тіоціанатами - потужну детонацію. Тому суворо заборонено випарювати досуха розчини, що містять одночасно аніони  $\text{NO}_2^-$  або  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  або  $\text{NCS}^-$ , а потім прожарювати сухі залишки.

Значне місце у курсі хімії відводиться вивченню «елемента життя і мислення» - фосфору та його сполук. Передусім під час вивчення теми «Фосфор» учителеві бажано навести схему, у якій відображено генетичний зв'язок оксидів фосфору з відповідними кислотами:

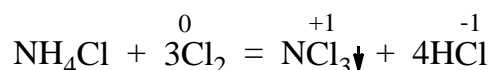


### Реакції самоокислення-самовідновлення

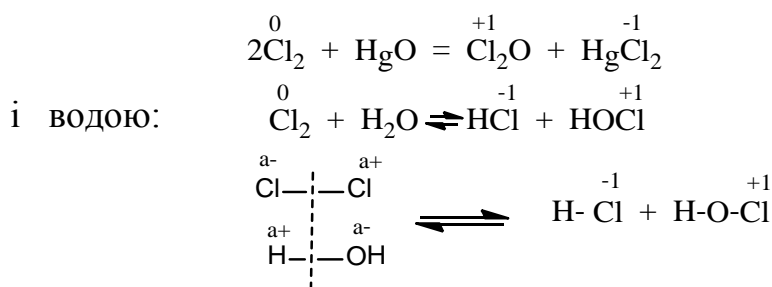
Другу групу окислювально-відновних процесів складають реакції диспропорціонування, дисмутації або самоокислення-самовідновлення. Вони мають місце тоді, коли молекули або іони однієї й тієї самої речовини

реагують між собою як відновник і окисник. Причина таких перетворень полягає в тому, що атоми одного й того самого елемента у проміжному ступені окислення можуть віддавати і приєднувати певне число електронів і набувати вищого та нижчого ступеня окислення.

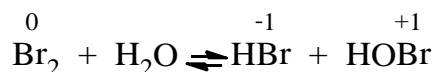
Зокрема, вільний хлор диспропорціонує, реагуючи з насиченим розчином хлориду амонію з утворенням важкої олієподібної і надзвичайно вибухонебезпечної рідини, нерозчинної у воді:



Хлор зазнає також самоокислення-самовідновлення при взаємодії з вологим оксидом ртуті (II)



Бром також реагує з водою:

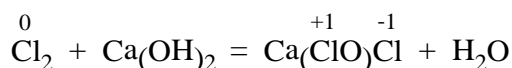


З лугами галогени реагують значно краще, ніж з водою. Взагалі всі активні неметали (Cl, Br, I, S, Se, Te, P), за винятком F, O, N, C, реагуючи з лугами, диспропорціонують з утворенням двох сполук - однієї з високим (але не найвищим) ступенем окислення і другої - з найнижчим ступенем окислення даного елемента. Причому при взаємодії простих речовин галогенів і халькогенів з лугами утворюються дві солі- одна кисневмісна (гіпогалогеніт (NaClO), галогенат (KBrO<sub>3</sub>) або халькогеніт (Rb<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), а друга безкиснева (бінарна) - галогенід (CsI) або халькогенід (K<sub>2</sub>S).

Наприклад, під час пропускання хлору крізь холодний натрійний луг відбувається така реакція:

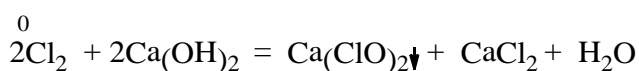


Аналогічно проходить реакція вільного хлору з вогким вапном на холоді:

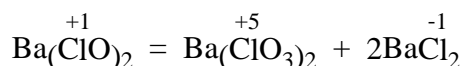


В результаті утворюється подвійна або змішана сіль - гіпохлорит-хлорид кальцію:  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 = 2\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$  («хлорне вапно»)

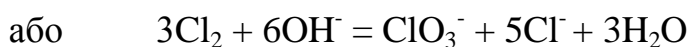
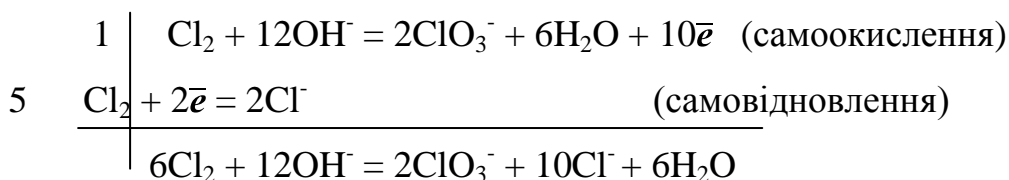
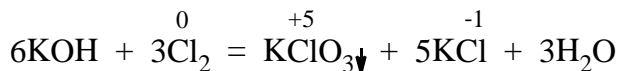
Чистий гіпохлорит кальцію одержують з «вапняного молока», пропускаючи крізь нього хлор. При цьому з розчину випадають кристали малорозчинного  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ :



Гіпохлорити і хлорити термічно нестійкі і від нагрівання у розчинах диспропорціонують з утворенням хлоратів та хлоридів:



Ось чому, коли хлор пропускають крізь нагріті луги, утворюються хлорати, а не гіпохлорити чи хлорити:

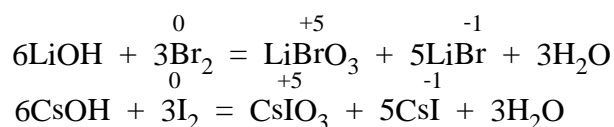




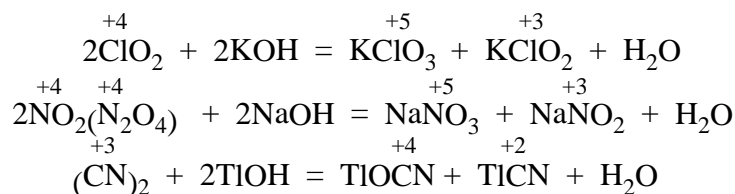
При повільному нагріванні без каталізатора диспропорціонують також і розплавлені хлорати:



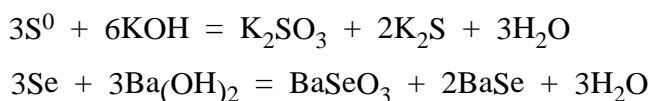
Гіпоброміти та гіпойодити важко одержати взаємодією відповідних лугів з бромом і йодом. Навіть без нагрівання ці галогени реагують з лугами з утворенням відповідних галогенатів і галогенідів:



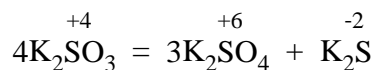
Аналогічно реагують з лугами і псевдогалогени:



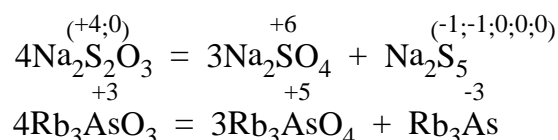
Подібно до галогенів реагують при нагріванні з лугами і халькогени:



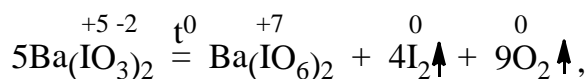
Сульфіти лужних і лужноземельних металів під час прожарювання диспропорціонують подібно до хлоратів:



Аналогічно диспропорціонують в таких самих умовах і тіосульфати та арсеніти:

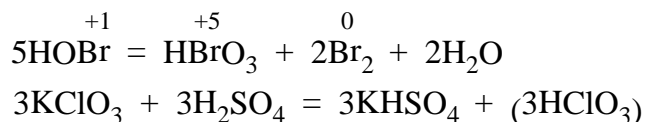


Йодати, на відміну від хлоратів, сульфітів та арсенітів, диспропорціонують інакше:



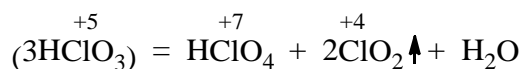
а бромати, нагріваючись, розкладаються без диспропорціонування.

Серед сполук галогенів диспропорціонують не лише солі їх кисневмісних кислот, а й самі кислоти:

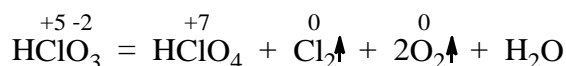


ТВЕРДИЙ КОНЦ.

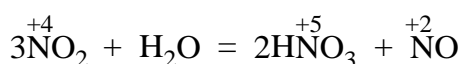
Безводна  $\text{HClO}_3$  зазнає самоокислення-самовідновлення:



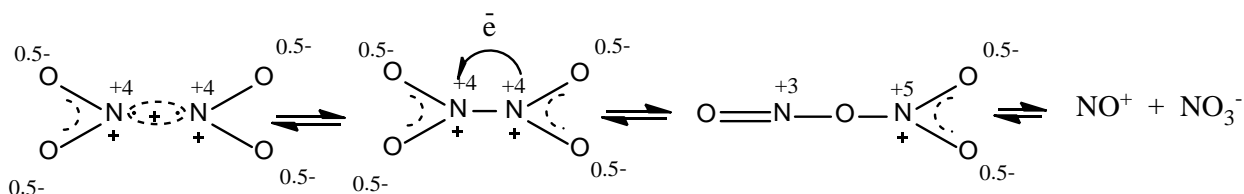
Концентрована  $\text{HClO}_3$  також розкладається за схемою:



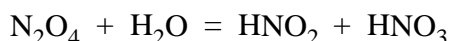
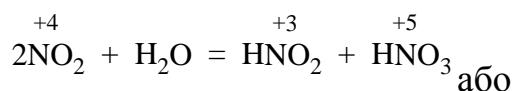
Велике практичне значення мають реакції диспропорціонування з участю азотних сполук. Як відомо, азотну кислоту на хімічних заводах одержують, розчиняючи оксид азоту (IV) у воді. Сумарне рівняння цього процесу звичайно записують так:



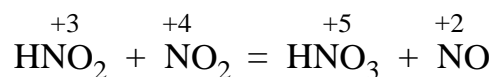
Розглянемо детально механізм цієї взаємодії:



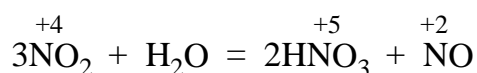
Оскільки  $\text{NO}_2$  ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) – подвійний (змішаний) кислотний оксид, то реагуючи з водою, він утворює дві кислоти – азотисту і азотну:



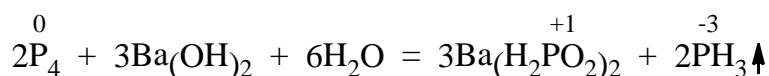
Потім діоксид азоту окислює утворену азотисту кислоту, а сам відновлюється до оксиду азоту (II):



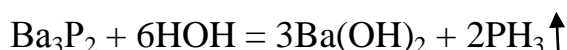
Додавши ці два рівняння, маємо:



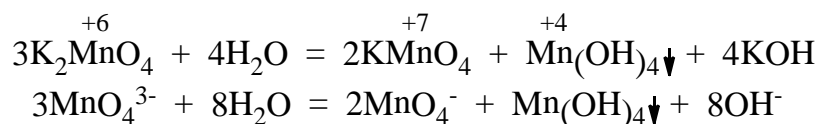
Зусіхалотропнихвидозмін фосфору в лугах розчиняється лише білий фосфор (принагріванні):



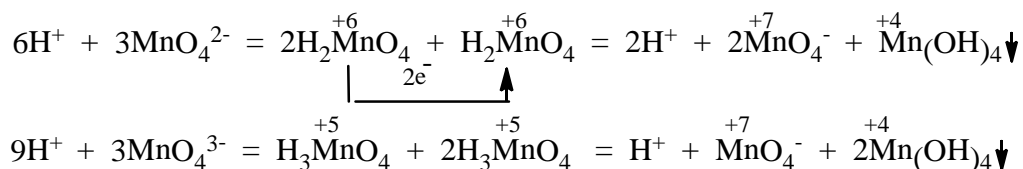
У цій реакції замість фосфіду барію утворюється фосфін, бо  $\text{Ba}_3\text{P}_2$ -сполука, яка легко розкладається водою:



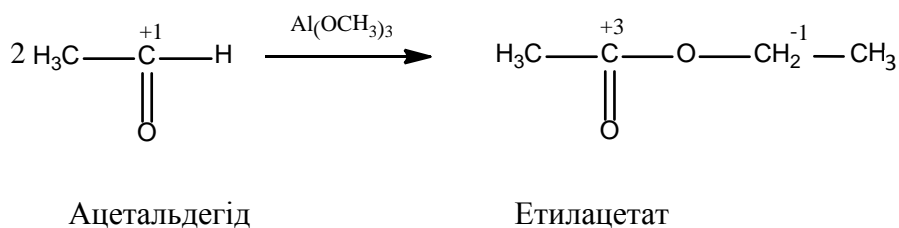
Реакції диспропорціонування властиві і сполукам марганцю, особливо тим, що мають його у ступенях окислення +5 і +6. Останні стійкі лише у сильнолужному середовищі, а у слабколужному або нейтральному розчинах вони розкладаються водою:



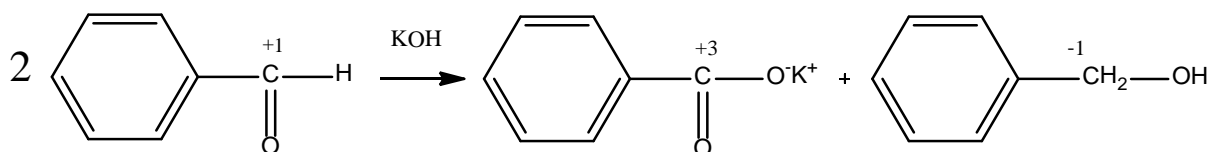
Ще швидше манганати (VI) зеленого кольору і манганати (V) синього кольору диспропорціонують у кислих розчинах:



Важливою органічною реакцією диспропорціонування є реакція Тищенка:

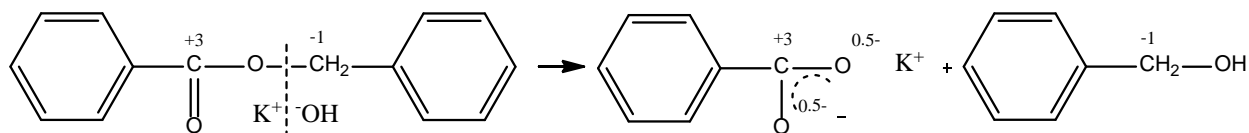


Окремим випадком реакції Тищенка є реакція Канніццаро, що відбувається з участю ароматичних альдегідів у присутності гідроксиду калію:

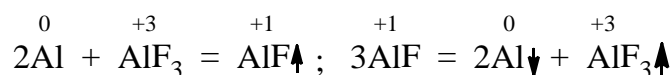


Бензальдегід    Бензоат калію    Фенілкарбінол (бензиловий спирт)

Реакція Канніццаро відрізняється від реакції Тищенка тим, що утворюваний складний ефір - бензилбензоат омилюється лугом до спирту і солі кислоти:



Реакції диспропорціонування властиві також сполукам деяких неперехідних металів — алюмінію, галію, індію, олова тощо. При нагріванні металічного алюмінію з  $\text{AlF}_3$  до  $1100^\circ\text{C}$  утворюється легкий монофторид алюмінію, який при охолодженні до  $700^\circ\text{C}$  диспропорціонує:

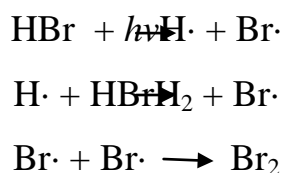


За допомогою цієї дисмутаційної транспортної реакції здійснюють глибоку очистку металічного алюмінію і одержують метал високої чистоти.

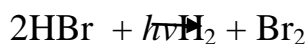
### Реакції внутрішньомолекулярного і внутрішньокристалічного окислення-відновлення

Перетворення такого типу відбуваються з речовинами, у молекулах або кристалах яких містяться одночасно атоми-відновники і атоми-окисники. Внутрішньомолекулярне або внутрішньокристалічне окислення-відновлення різних сполук відбувається здебільшого внаслідок їх нагрівання, інколи - дії світла, тиску, удару, тертя, детонації, дії каталізаторів тощо.

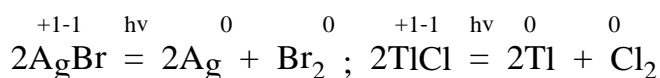
Бромоводень, наприклад, розпадається не тільки від сильного нагрівання, а й від дії світла. Ця фотохімічна реакція має ланцюговий характер:



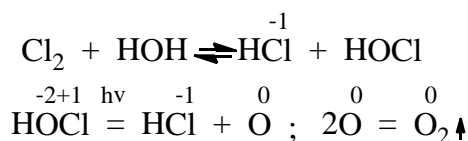
Сумарне рівняння фотолізу:



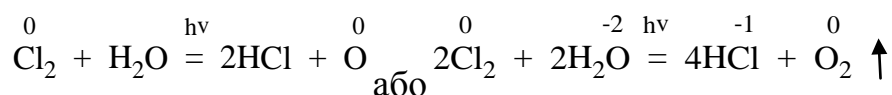
Від дії світла зазнають розкладу галоген і дисрібла і талію:



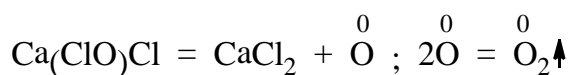
Гіпохлоритна кислота також розкладається під дією світла з виділенням атомарного кисню. Цим пояснюється те, що хлорна вода, тривалий час перебуваючи на сонячному світлі, поступово втрачає запах хлору:



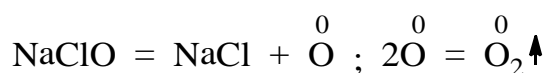
Сумарне рівняння:



Розкладаються на сонячному світлі і гіпохлорити, зокрема «хлорне вапно»:



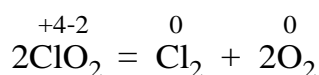
Сухі гіпохлорити від сильного нагрівання вибухають:



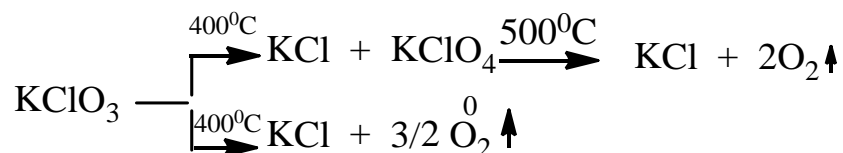
З вибухом розпадається і оксид хлору (I)  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Зріджений  $\text{Cl}_2\text{O}$  іноді вибухає навіть під час переливання його з однієї посудини в іншу, а газоподібний - від незначного нагрівання або контакту з горючими речовинами:



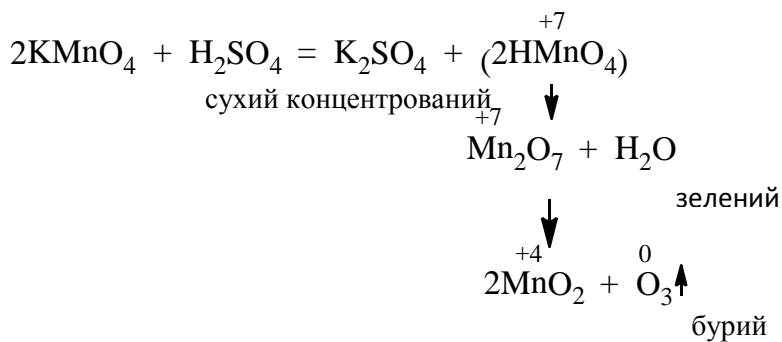
Оксид хлору (IV) розкладається з вибухом при внесенні у його середовище підігрітої скляної палички:



При повільному нагріванні бертолетова сіль плавиться і перетворюється на безбарвну рухливу рідину, яка починає розкладатися, причому її термоліз відбувається одночасно у двох напрямках:



Коли розплавлену бертолетову сіль нагрівати дуже швидко, вона вмить розігрівається до білого жару і нерідко вибухає. Розплавлена бертолетова сіль може вибухнути і від удару. Надзвичайно вибухонебезпечним є оксид марганцю (VII)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ :



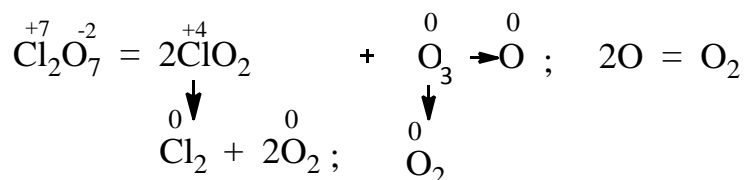
$\text{Mn}_2\text{O}_7$  вибухає від слабкого нагрівання. Проводячи досліди на уроках хімії, слід пам'ятати, що суміш сухого  $\text{KMnO}_4$  і концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не можна нагрівати!

Клітковина, спирт, ацетон, ефір від контакту з  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  займаються. Гума поводить себе зовсім інакше. Реагуючи з оксидом марганцю (VII), вона спричиняє потужну детонацію. Тому під час виконання досліду «хімічний вулкан» чи «хімічна гармата» радимо пильно стежити, щоб у сухому  $\text{KMnO}_4$  і концентрований  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не було органічних забруднень, зокрема, тирси, шматочків паперу, пластмаси, корку, а особливо гуми!

Внутрішньомолекулярного окислення-відновлення зазнає і хлорна кислота. Безводна  $\text{HClO}_4$  при нагріванні вище  $90^\circ\text{C}$  (іноді у процесі довгого зберігання) вибухає. Це пояснюють тим, що у безводній  $\text{HClO}_4$  існує динамічна рівновага:



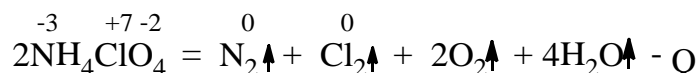
Оксид хлору (VII)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , що утворюється при цьому, відзначається надзвичайною вибуховістю:



Перхлорати металів, як і безводна  $\text{HClO}_4$ , також можуть зазнавати внутрішньокристалічного окислення-відновлення. Перхлорати лужних і лужноземельних металів стійкі до нагрівання й розкладаються лише при  $400^\circ\text{C}$  і вище:

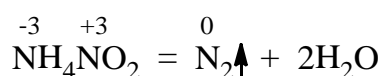


Перхлорат амонію при 200 °С швидко згоряє жовтим полум'ям:

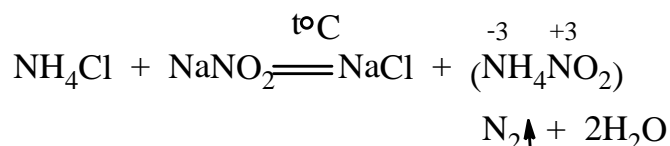


Цю реакцію використовують у двигунах ракет, що працюють на твердому пальному (порохах). З метою ефективного використання кисню і хлору у таке пальне вводять горючі речовини (поліуретани та порошкоподібні алюміній, літій тощо). Згоряючи, вони утворюють потужну струмину дуже розжарених газів, яка розвиває сильну реактивну тягу.

Подібно до галогенних сполук, велика кількість процесів внутрішньомолекулярного та внутрішньокристалічного окислення – відновлення відбувається під час перетворення азотних сполук. Чистий азот у лабораторіях одержують нагріванням розчину нітриту амонію:

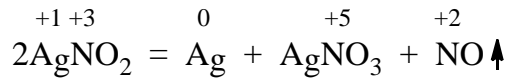
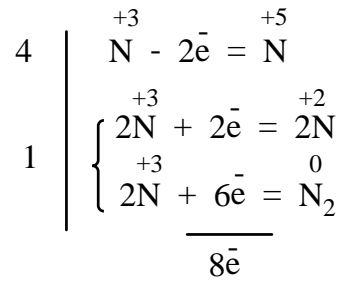
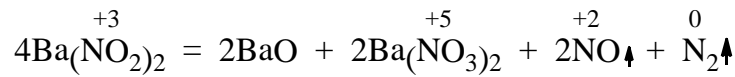


Через те, що нітритамонію – сполука досить рідкісна, то звичайно використовують суміші солей ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_2$  або  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2$ )

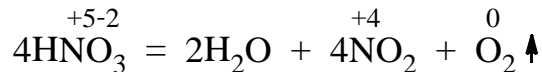


Слід зазначити, що нітрит амонію менш стійкий, ніж нітрат амонію  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , який при кип'ятінні його водного розчину не розкладається. Термоліз нітритів металів проходить через проміжну стадію утворення відповідних нітратів:

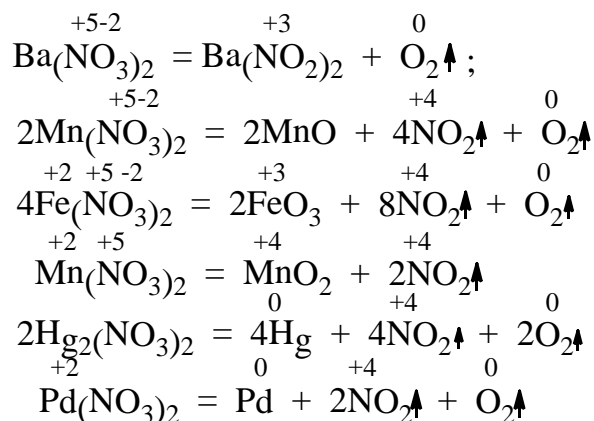
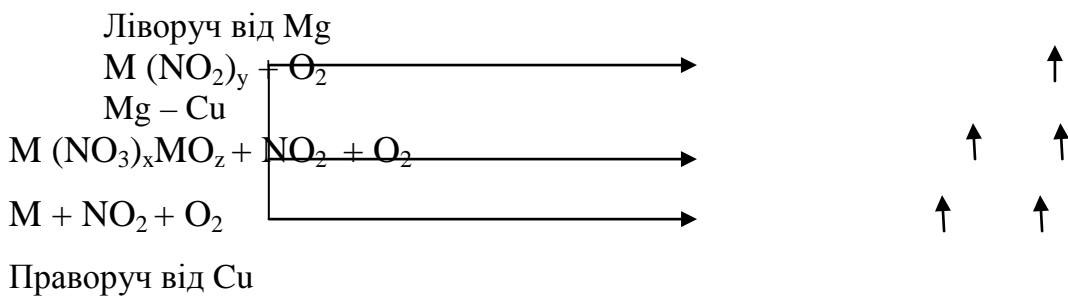




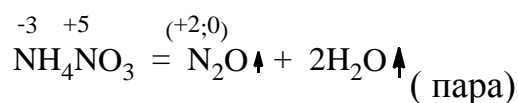
Безводна (димуча) азотна кислота розкладається від тривалої дії сонячних променів, а також під час перегонки під атмосферним тиском. При цьому безбарвна кислота стає жовтою, а згодом і червоно-бурою:



Розплавлені нітрати від сильнішого нагрівання розкладаються, стаючи енергійними окисниками. Продукти термолізу нітратів залежать від розташування відповідних металів у електрохімічному ряді напруг:

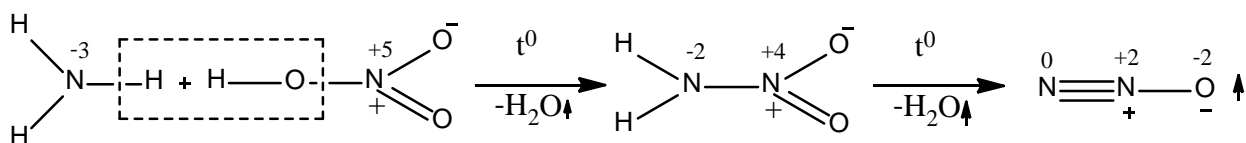


Нітрат амонію- амонійна селітра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при слабкому нагріванні до  $170^\circ\text{C}$  розкладається з утворенням оксиду діазоту:

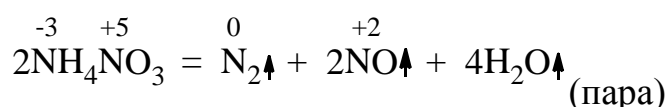


Механізм цього внутрішньокристалічного окислення-відновлення пояснюють так: спочатку при слабкому нагріванні нітрат амонію розпадається на аміак та азотну кислоту:

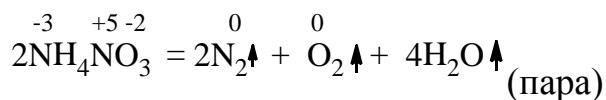
$\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ , які при дальшому нагріванні реагують з відщепленням води та утворенням нестійкої проміжної сполуки -  $\text{H}_2\text{N} - \text{NO}_2$ . Ця сполука відщеплює воду, утворюючи кінцевий продукт термолізу солі - веселящий газ -  $\text{N}_2\text{O}$ :



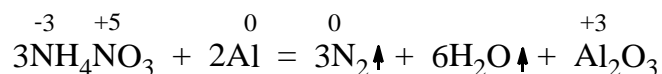
При високій температурі нітрат амонію спалахує з утворенням жовтого полум'я (подібно до перхлорату амонію):



Вибух ініціюючих вибухових речовин (гримучої ртуті, азиду свинцю тощо) викликає детонацію нітрату амонію:



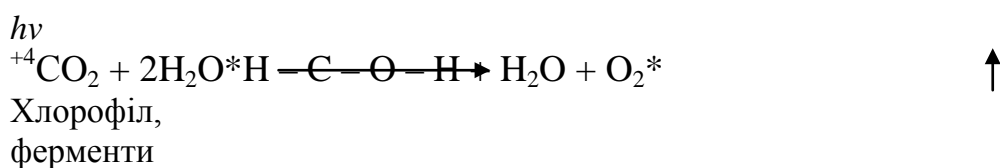
З метою використання кисню, який виділяється, до амонійної селітри додають горючі матеріали. Зокрема, суміш нітрату амонію з алюмінієвою пудрою під назвою «амонал» застосовують як вибухову речовину для висаджування у повітря скельних порід у кар'єрах, для прокладання шляхів і пробивання тунелів у горах тощо:



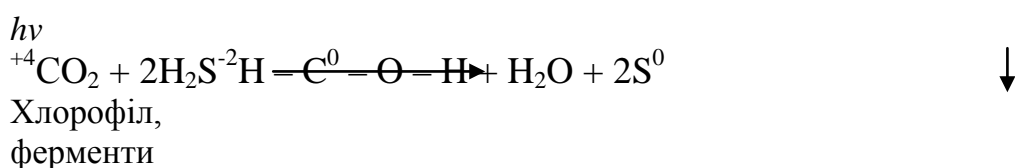
## **ЗНАЧЕННЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ПРИРОДІ, ВИРОБНИЦТВІ ТА НОВІЙ ТЕХНІЦІ**

Окислювально-відновні процеси відіграють надзвичайно важливу роль у природі, виробництві, техніці та побуті людини. Завдяки окислювально-відновним реакціям на ранній стадії життя нашої планети утворились гірські породи і мінерали. Процеси, що відбуваються у глибинах Землі (насамперед виверження вулканів, згоряння метеорних тіл і грозові розряди в атмосфері), завжди супроводжуються окислювально-відновними перетвореннями. Кисень земної атмосфери бере активну участь у цих перетвореннях. Цікаво, що у земній корі більшість порід і мінералів містять залізо (III), тоді як у місячних породах і ґрунті знаходять майже винятково Fe (II). Заліза (III) там дуже мало. Це пояснюють відсутністю вільного кисню і водяної пари на Місяці.

У живій природі окислювально-відновні реакції - основа всіх процесів обміну речовин, які є джерелом енергії. Одним із найважливіших процесів є асиміляція (засвоєння) вуглекислого газу атмосфери зеленим листям рослин, відомий під назвою явища фотосинтезу. Зелений пігмент листя - хлорофіл, вбираючи червоні промені сонячного спектра, внаслідок складного циклу реакцій перетворює вуглекислий газ і воду в органічні сполуки, насамперед крохмаль, глюкозу, клітковину та інші вуглеводи. Сумарно процес виражається таким рівнянням:



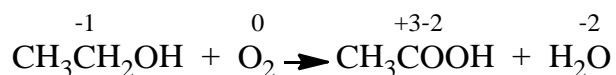
Своєрідний процес фотосинтезу відбувається в сіркобактеріях. Такі мікроорганізми є в ставках, болотах, стічних каналізаційних водах - тобто там, де утворюється й виділяється сірководень. Особливо багато їх у Чорному і Каспійському морях, глибинні води яких насичені сірководнем. Сіркобактерії використовують сірководень для фотосинтезу замість води, але при цьому виділяють не кисень, а сірку, яка нагромаджується в клітинах бактерій:



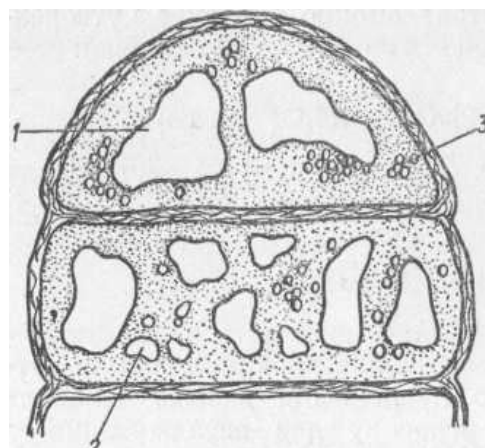
Перед відмиранням у цих бактеріях нагромаджується так багато сірки, що нерідко вміст її складає 80 % ваги самої бактерії.

Якщо різати ножом картоплину або яблуко, то свіжий зріз буріє. Чому так відбувається? Річ у тому, що свіжі овочі і фрукти містять у собі безбарвні поліфеноли, які від дії атмосферного кисню швидко окислюються з утворенням забарвлених хінонів.

Кулінарний оцет у харчовій промисловості одержують за допомогою біохімічного окислювально-відновного перетворення. Для цього крізь товщу дубових стружок із оцтовим грибокком *Micoderma aceti* просочують 10 %-й харчовий винний спирт і безперервно продувають повітря. Під впливом ферментів цього грибка проходить каталітична окислювально-відновна реакція, яку описують сумарним рівнянням:



У кисневій атмосфері не можуть існувати небезпечні бацили ботулізму. Вони розмножуються, розвиваються і діють лише в анаеробних умовах (без доступу кисню) і спричиняють псування рибних, м'ясних, овочевих і грибних консервів у закритих банках. При цьому збудники ботулізму (так звані бацили А) виділяють смертоносну «ковбасну отруту» - ботулін. Внаслідок



Мал. 6. Сірководнева бактерія:  
1, 2, 3 — мікроскопічні частинки сірки.

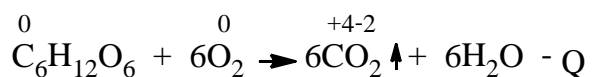
газоферментативних реакцій, що відбуваються при цьому, консервні банки роздуваються. Консерви, що мають такий вигляд упаковки, підлягають знищенню.

З іншого боку, у звичайній повітряній атмосфері у сховищах швидко псуються свіжі городина і садовина, адже вільний кисень прискорює процеси гниття. Щоб запобігти цьому, овочі і фрукти зберігають у вуглекислотній чи азотній атмосферах. Цікаво, що за 7 місяців зберігання втрати картоплі у азотному газовому середовищі складають близько 3%, тоді як за той самий час зберігання на звичайному повітрі втрати її внаслідок гниття перевершують 15 %!

Дихання більшості живих істот полягає у тому, що в зябрах або легенях Fe(II) гемоглобіну (Hb) крові зв'язує кисень з утворенням нестійкої координаційної сполуки (оксогомоглобіну HbO<sub>2</sub>), за допомогою якої і

розносить кисень по всьому організму. У капілярах тканин оксогомоглобін розпадається, і під дією відщепленого  $O_2$  у живих клітинах повільно «згоряють» поживні речовини - вуглеводи, жири, білки тощо. В організмах головоногих молюсків (спрутів, кальмарів, восьминогів та ін.) і деяких ракоподібних таку саму роль відіграє координаційна сполука  $Cu(II)$  блакитного пігменту їх крові — гемоціаніну з  $O_2$ .

Найкалорійнішим «пальним» для організму є жири, бо 1 г жиру при повному окисленні виділяє близько 9 ккал (37,7 кДж). Вуглеводи виділяють менше енергії - 1 г цукру виділяє під час «згоряння» всього 4,1 ккал (17,2 кДж). Окислення органічних сполук у живих клітинах - дуже складний цикл біохімічних реакцій з участю каталізаторів - ферментів (ензимів). Наприклад, повне окислення глюкози описується в сумарному вигляді таким найзагальнішим рівнянням:



Окислювально-відновні реакції - джерело теплової енергії, яка виділяється внаслідок спалювання різних видів палива (кам'яного і бурого вугілля, торфу, соломи, бадилля, дров, нафтопродуктів, природного газу тощо). Цю енергію застосовують у побуті - для обігрівання житла, приготування страв, у техніці - наприклад у двигунах внутрішнього згоряння (карбюраторні двигуни й дизелі), у реактивних та ракетних двигунах.

Ракетне пальне - це речовина або сукупність речовин (пального і окисника), згоряння яких у двигунах створює потужну реактивну тягу. Вона приводить у рух літальні апарати - ракети, космічні кораблі, орбітальні станції тощо. Енергія хімічного ракетного пального виділяється внаслідок окислювально-відновних реакцій його згоряння. Розжарені гази, які виділяються при цьому, є робочим тілом, яке, розширюючись, зумовлює перехід теплової енергії цих реакцій у кінетичну енергію газового потоку.

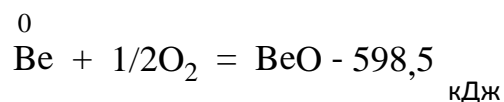
Витікаючи із сопла ракетного двигуна, він надає прискорення літальним апаратам або навпаки – при потребі гальмує їх рух у польоті (двигуни зворотної тяги). Переважна більшість сучасних ракетних двигунів працює на хімічному ракетному пальному. За агрегатним станом воно буває рідким, твердим, гібридним, псевдорідким, зокрема желеподібним. За кількістю компонентів, які зберігають окремо, ракетне пальне поділяють на одно- (пероксид водню), дво-, три- і багатокомпонентне. У складі ракетного пального розрізняють (за винятком однокомпонентного) відновник (власне пальне) - вуглеводні (найчастіше газ), бороводні (борани), аміни, рідкий водень, суспензії дрібнодиспергованих металів (літій, берилій, магній, алюміній, лантан, церій тощо) у рідкому пальному, їх гідриди (наприклад  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{CeH}_2$ ,  $\text{CeH}_3$  та ін.), тетрагідроборати ( $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ) та металоорганічні похідні ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  тощо). До складу багатокомпонентного ракетного пального входять також енергійні окисники - рідкі кисень, фтор та їхні суміші з озоном, а також фториди кисню ( $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{O}_3\text{F}_2$ ), азоту ( $\text{NF}_3$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$ ) та хлору ( $\text{ClF}_3$ ), тетраоксид діазоту ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), безводні пероксид водню й азотна кислота, перхлорати та ін. Розрізняють також ракетне пальне тривалого зберігання (наприклад,  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_3$ ), криогенне (компоненти зберігають при низьких температурах, зокрема, рідкий водень, рідкий кисень) та змішане (одні компоненти тривалого зберігання — газ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  тощо, інші - криогенні -  $\text{O}_2$ ,  $(\text{O}_2 + \text{O}_3)$ ,  $(\text{O}_2 + \text{F}_2)$ ,  $(\text{O}_3 + \text{F}_2)$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2$ . Так, на космодромі ім. Дж. Кеннеді (штат Флоріда) космічні ракети і ракетоплани перед стартом заправляють рідким воднем, який подають з велетенського криогенного резервуару-танка місткістю 3,5 млн. літрів! Як високоефективне ракетне пальне застосовують, зокрема, несиметричний диметилгідразин  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  разом з рідким киснем. На цьому пальному працювали і двигуни американських космічних кораблів.

Крім того, ракетне пальне поділяють на самозаймисте ( $\text{H}_2 + \text{F}_2$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}_4$ ) і таке, що підпалюється у камері згоряння спеціальними пристроями або самозаймистими добавками.

Чим вища температура горіння ракетного пального і нижчі молекулярні маси газоподібних продуктів його згоряння, тим більша швидкість їх витікання із сопла двигуна, а отже, - його потужність.

У двигунах перших ступенів космічних ракет-носіїв найчастіше згоряють – рідкий кисень, у двигунах верхніх ступенів і космічних кораблів - рідківодень – кисень або метил-, диметилгідразинразом з тетраоксидом діазотучи рідким киснем. Двигуни міжконтинентальних балістичних ракет працюють переважно на твердому (порохах), рідше — рідкому ракетному пальному.

Ще на світанку ракетобудування український радянський вчений і винахідник Ю.В. Кондратюк запропонував метали як високоефективне пальне для ракет. Зокрема, металічне пальне на основі берилію має найвищий питомий імпульс  $I_s$  - величину, яка показує, яку тягу може розвивати ракетний двигун при згорянні у ньому 1 кг пального за 1 с (Н·с). В результаті згоряння 1 кг цього металу вивільнюється 66 500 кДж тепла:



Високоенергетичні метали можна спалювати не лише в розплавленому чи розпиленому стані, а й у вигляді суспензій у рідкому пальному. Так, колоїдним (берилієвим) пальним можна замінити вибухонебезпечну суміш рідких водню й озону.

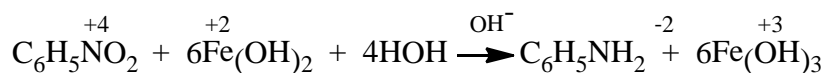
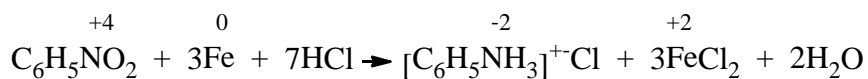
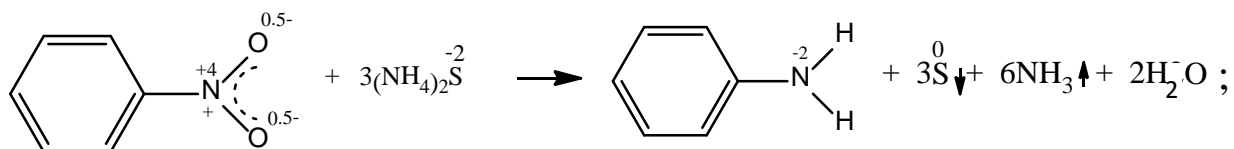
Радянський вчений і винахідник Ф. А. Цандер вважав задоцільне спалювати у польоті відпрацьовані металічні ступені космічних ракет.

Широковикористовують окислювально-відновні процеси у металургійній індустрії: виплавляння чавуну і сталі, добування і очистка кольорових, рідкісних та розпорошених металів тощо.

Виробництво найважливіших продуктів неорганічного синтезу - аміаку, сірчаної, азотної та соляної кислот - пов'язане з використанням окислювально-відновних процесів.



Окислювально-відновні реакції застосовують в органічному синтезі - в процесах гідратування, дегідратування, окислення, відновлення, діазотування, галогенування тощо. Без них неможливо обійтися при добуванні метанолу, формальдегіду, фенолу, ацетону, оцтової кислоти, гліцерину та багатьох інших речовин. Зокрема, широко використовують в органічному синтезі відому реакцію Зініна — перетворення нітробензолу в анілін:

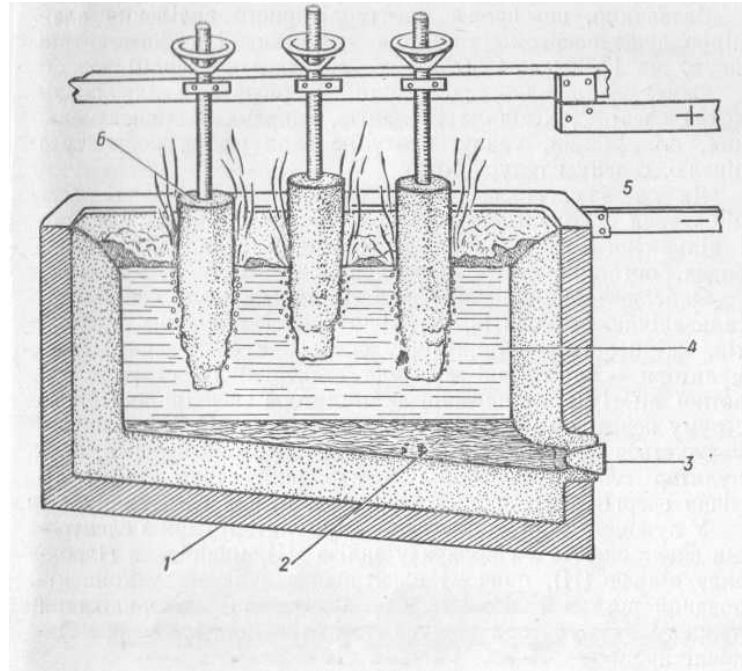


Надзвичайно цікаві і важливі реакції окислення-відновлення відбуваються у процесах електролізу. Електрична енергія при цьому перетворюється в хімічну. Електролізом рафінують (очищають) забруднені метали, а також захищають від корозії метали, покриваючи їх тонким шаром інших металів (хромування, нікелювання, срібнення, золочення тощо).

Електролізом розплавів і розчинів одержують метали (алюміній, берилій, хром, цинк, галій, тантал, лужні, лужно-тварідкоземельні метали), неметали ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) і такі важливі продукти, як  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , хлорати, перхлорати,  $\text{N}_2\text{H}_4$  тощо. Розглянемо детальніше механізм електрохімічних процесів, які проходять при електролітичному одержанні алюмінію.

На заводах металічний алюміній (глинець) одержують електролізом розчину чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (глинозему) у розплавленому кріоліті - гексафтороалюмінаті натрію  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  - з домішкою (до 20 %) флюсу  $\text{CaF}_2$  при 960—980 °С. Як видно з мал. 7, стальний корпус (чан) електролізер афутерований з внутрішнього боку вугільними або графітовими блоками, які

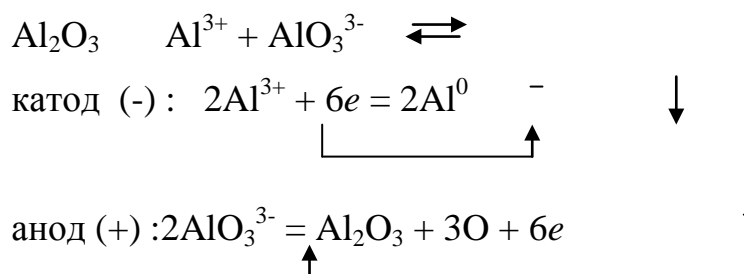
проводять струм і разом з розплавленим алюмінієм є катодом. Анодом служать вугільні чи графітові стержні, які у міру поступового вигорання занурюють в електроліт. Електроліз проводять при низькій напрузі струму (4-5 В), але при дуже великій його силі (до 60 000-100 000 А) і густині.



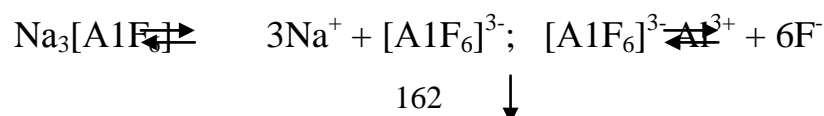
Мал.7. Електролітичне добування алюмінію:

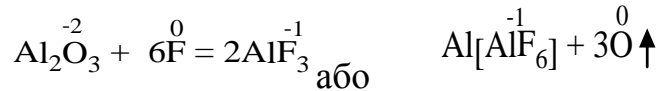
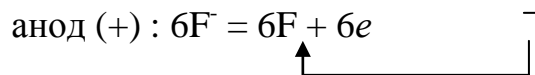
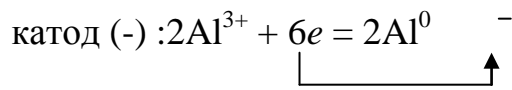
1-залізний чан, футерований вугіллям; 2- розплавлений алюміній; 3 – пробка;  
4- розчин глинозему ( $Al_2O_3$ ) у розплавленому кріоліті  $Na_3[AlF_6]$ ; 5- до  
джерела струму; 6 – вугільні або графітові аноди

Механізми електрохімічних процесів, які мають місце у системі  $Al_2O_3$ - $Na_3[AlF_6]$  —  $CaF_2$  надзвичайно складні. Першим розкладається від дії струму оксид алюмінію (глинозем), бо саме він має найнижчий потенціал розкладу:

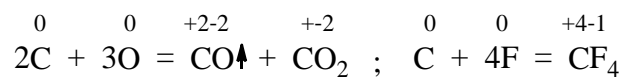


Якщо припустити, що паралельно розкладається і кріоліт, то електроліз може проходити і так:





Атомарні кисень і фтор реагують з розжареними вугільними чи графітовими анодами, які поступово згоряють:



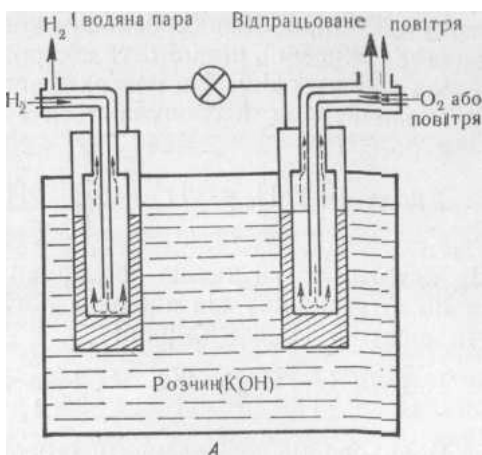
Зазначимо, що процес електролітичного виділення алюмінію дуже енергомісткий: для добування 1 т його витрачають від 17 000 до 22 000 кВт · год електроенергії!

Окислювально-відновні реакції застосовують для розділення багатьох хімічних елементів, зокрема рідкісноземельних, платиноїдів, урану, нептунію і плутонію, кобальту і нікелю, селену і телуру тощо.

Як уже зазначалось раніше, окислювально-відновні реакції здавна використовують в аналітичній хімії для якісного і кількісного визначення елементів у мінералах, сплавах, водах, органічних речовинах тощо.

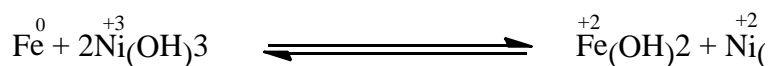
Окислювально-відновні процеси покладено в основу дії гальванічних елементів, акумуляторів і паливних елементів, які перетворюють хімічну енергію в електричну. Акумулятори - це хімічні джерела електричного струму зворотної дії. При заряджанні акумулятора енергія постійного струму переходить в хімічну, яка у прихованій формі нагромаджується в пластинах акумулятора. Розряджаючись, акумулятор генерує постійний електричний струм, тобто хімічна енергія його сполук перетворюється в електричну.

У лужному залізо-нікелевому акумуляторі один з електродів виготовляють з гідроксиду заліза (II), інший - з гідроксиду нікелю (II),



причому електроди занурюють у концентрований розчин КОН. Під час заряджання й розряджання лужного акумулятора відбуваються такі окислювально-відновні процеси:

Розрядження

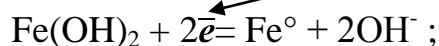


Зарядження

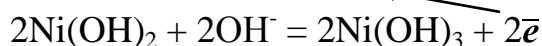
Зарядження

Заряджання акумулятора:

Пластина (-)



Пластина (+)

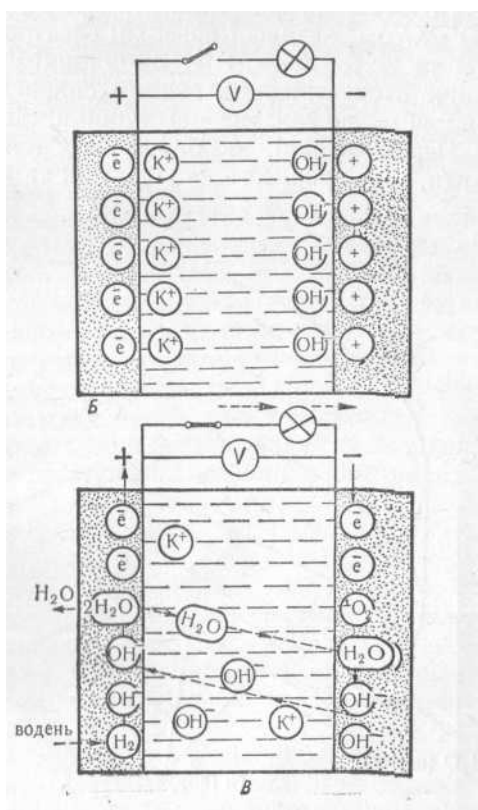
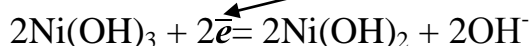


Розряджання акумулятора:

Пластина (+)



Пластина (-)



Мал. 8. Схема воднево-кисневого елемента:

**А** — загальна схема електрохімічного генератора;

**Б** — елемент з розімкненим електричним колом;

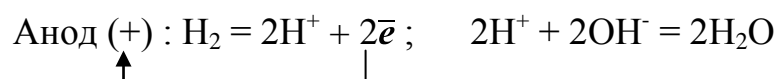
**В** — воднево-кисневий елемент у дії

Напруга на клеммах лужного залізо-нікелевого акумулятора складає при його розряджання близько 1,3В. За таким принципом діють і кадмій-нікелеві акумулятори.

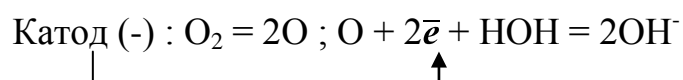
Акумулятори застосовують на транспорті для заведення двигунів автомашин, тракторів, танків, літаків, а також для живлення електроенергією пересувних радіостанцій та електродвигунів на підводних човнах.

Останнім часом у техніці почали використовувати нові джерела електричного струму - паливні елементи. В них електричний струм виникає в результаті хімічної взаємодії горючих речовин (водню, бензину, природного газу, гідразину тощо) з окисниками і передусім з киснем. На мал. 8 зображено схему й принцип дії воднево-кисневого паливного елемента, а на мал. 9 - один з таких елементів у розрізі.

Анод омивається струминою газоподібного водню, а катод - струминою кисню. Електричний струм генерується при безпосередньому контакті трьох фаз - газової (водень, кисень), рідкої (луг або розчин кислоти) і твердої (матеріал електродів). На поверхні аноду атоми водню втрачають свої електрони й сполучаються з гідроксид іонами лужного електроліту:

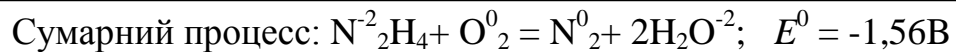
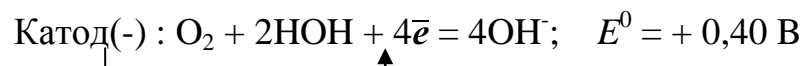
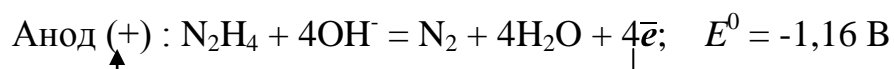
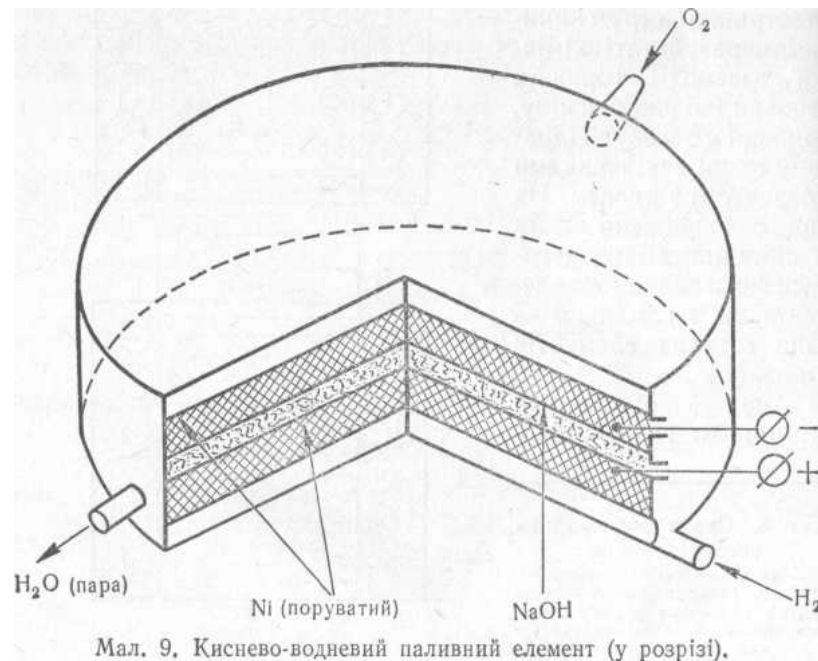


На катоді атоми кисню приєднують електрони, які рухаються по провіднику від аноду, а потім сполучаються з водою, утворюючи гідроксид-іони:



Воднево-кисневі елементи генерують струм густиною 500- 700 мА/см<sup>2</sup> активної поверхні електродів при напрузі близько 1 В та ККД 60-70 %. За останнім показником вони майже вдвічі перевершують сучасні силові установки і насамперед теплові двигуни (парові турбіни, дизелі тощо).

Перспективні, особливо у космічній техніці, паливні елементи, що працюють на гідразині та кисні. У них відбуваються такі напівреакції:



Завдяки повній розчинності гідразину у воді можна дістати електричний струм високої густини.

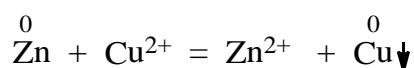
Слід відзначити також компактність і простоту конструкції паливних елементів, а також те, що їх можна виготовляти у будь-якій геометричній формі, залежно від типу космічного апарату. Крім того, вони не мають рухливих частин, нечутливі до вібрації та ударів, радіації та космічної порожнечі. Функціонуючи, воднево- і гідразино-кисневі паливні генератори не виділяють отруйних вихлопних газів та кіптяви. Вони в шість разів легші за найдосконаліші акумуляторні батареї. Паливні елементи безшумні, не генерують випромінювань, а отже, не створюють радіоперешкод. На відміну від сонячних батарей, вони виробляють електричний струм вдень і вночі, на освітленому та затіненому боках Місяця, Марса чи Меркурію. Отже, паливні елементи перспективні для довготривалих космічних подорожей. Вони

можуть забезпечити потребу в електроенергії для живлення найрізноманітніших електронних приладів - радіо- та телеапаратури, лазерів, бортових ЕОМ, а також для побутових потреб космонавтів.

У реакціях, які проходять у воднево- та гідразинокисневих елементах, цінним продуктом є вода, яка необхідна для життєдіяльності космонавтів, терморегулювання та орієнтації космічних кораблів та орбітальних станцій. Зокрема, добова потреба у воді для одного космонавта становить 3,5- 13,6 кг залежно від умов та тривалості польоту. Її можна задовольнити при генеруванні за добу 8-40 кВт·год електричного струму паливними елементами. Підраховано, що у цьому випадку під час польоту тривалістю один місяць економія маси корабля завдяки воді становитиме 110-410 кг на одного члена екіпажу. Добування води - ще одна важлива перевага паливних елементів над сонячними батареями.

Найперспективніша галузь, де використовують воднево- кисневі паливні елементи - гідроенергетика. При малому навантаженні гідроелектростанції (наприклад вночі, коли працює мало споживачів електроенергії) паливний елемент функціонує як електролізер, тобто розкладає воду й нагромаджує водень і кисень у газгольдерах високого тиску. Якщо гідроелектростанції перевантажені, воднево-кисневий елемент «спалює» стиснені водень та кисень і працює як електрохімічний генератор, тобто виробляє додатковий електричний струм.

Електрохімічну природу мають і шкідливі процеси корозії металів. Причому найчастіше кородують не чисті, а забруднені метали і сплави. Дуже чистий цинк майже не розчиняється у розведеній  $H_2SO_4$ . Та варто до цинку доторкнутись мідною дротинкою або до реакційної суміші додати кілька крапель розчину  $CuSO_4$ , як починає енергійно виділятися водень. Що ж при цьому відбувається? Спочатку активніший цинк витісняє мідь з її солі:



Мідь осідає на поверхні цинку і, таким чином, створюється гальванічний елемент, який прискорює розчинення цинку в кислоті. Газоподібний водень виділяється не на поверхні цинку, а на поверхні менш активного металу - міді.

У випадку корозії при контакті двох металів благородніший з них відіграє роль катода, а активніший стає анодом і зазнає руйнування. У цьому можна легко переконатись, пробивши цвяхом консервну банку і змочивши отвір кілька разів водою. Невдовзі з'явиться руда пляма іржі  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , бо залізо віддає свої електрони олову, а саме окислюється. Отже, олово, яке раніше було захисним покриттям для заліза, після пошкодження захисного шару допомагає руйнувати залізо. Оцинковане залізо кородує інакше. При пошкодженні цинкового захисного шару під дією вологи й кисню повітря активніший цинк руйнуватиметься, що і захищатиме залізо від корозії.

Захист металів від корозії - одна з найважливіших проблем сучасної хімії. Адже корозія щороку «з'їдає» близько 10 % світового видобутку заліза та його сплавів, що завдає величезної шкоди народному господарству.

Існує кілька способів боротьби з корозією металів. Це насамперед змащування металевих деталей мастилами, а також покриття їх лаками, фарбами та захисним шаром інших металів (хромом, нікелем, цинком, оловом, кадмієм, сріблом, золотом тощо).

Дуже часто для попередження корозії металів, що перебувають у агресивних розчинах, до останніх додають інгібітори - формальдегід, анілін, тіосечовину, які адсорбуються на поверхні металу й захищають його від корозії. Це використовують у парових котлах, хімічних апаратах, системах охолодження тощо.

Для захисту металів від корозії часто вживають і хімічний метод пасивації. Суть його полягає у тому, що поверхню металу обробляють різними окисниками ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$  та ін.), які, окислюючи метали, утворюють на їх поверхні захисний шар - оксидні плівки. Крім того, на захищених поверхнях адсорбуються аніони-окисники, які перешкоджають дальшій корозії.



Дуже поширений також електрохімічний захист металів. Він буває двох видів - катодний з накладеним струмом і протекторний. Наприклад, для захисту від корозії сталевих труб, прокладених під землею, її з'єднують із зовнішнім джерелом струму так, щоб вона була катодом. Анодом є метал або графітова пластина, які також закопують у землю. Протекторним захистом найчастіше користуються для боротьби з корозією корпусів морських суден. При цьому до корпусу корабля пригвинчують товсті цинкові пластини, які в процесі корозії стають анодом, поступово руйнуються і цим врятовують корпус судна від роз'їдаючої дії морської води.

Ми розглянули далеко не всі окислювально-відновні процеси, що відбуваються в природі, та галузі їх застосування. В останні десятиріччя дослідження цих процесів дуже розширилися. Особливо успішно і плідно розвивається хімія благородних газів і трансуранових елементів, фізико-хімія - нових видів ракетного пального, фіксація атмосферного азоту координаційними сполуками перехідних металів, метало- та фторорганічна хімія, вивчаються біохімічні процеси тощо.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Оганесян Е.Т. «Неорганічна хімія», 1984.
2. Глінка М.Л. «Загальна хімія», 1982.
3. Сухомлінов А.К. «Практикум із неорганічної хімії», 1983.
4. Льовітін Є.Я., Брізіцька А.М., Ключова Р.Г. «Загальна та неорганічна хімія» - Х.: Прапор, Видавництво НФАУ, 2000.
5. Ріпан Р., Четяну І. «Неорганічна хімія» - М.: Мир, 1971.
6. Ахметов Н.С. «Неорганічна хімія», 1975.
7. Хомченко Г.П. «Хімія для тих, що вступають до Вузів», 1991.
8. Глінка М.Л. «Завдання і вправи з загальної хімії», 1987.
9. Васильєва Я.Б. «Лабораторні роботи із загальної і неорганічної хімії», 1986.
10. Хомченко Г.П. «Завдання з хімії», 1991.
11. «Загальна і неорганічна хімія з елементами проблемного вивчення», 1990.
12. «Хімія» - посібник для самоконтролю і самопідготовки, 1985.
13. Лідін Р.А., Молочко В.А., Андрєєва Л.Л. «Хімічні властивості неорганічних речовин». М.: Хімія. – 1996.
14. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. Ч.1, 1968; Ч.2, 1971.
15. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основи координаційної хімії, 1977.
16. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія, 1979.
17. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія, 1988; 1998.
18. Василєга-Дерибас М.Д., Фурсенко А.О. Методична розробка. Номенклатура і термінологія в загальній та неорганічній хімії (Історія, теперішній стан, наукові основи і правила), 1991.
19. Манилов К.Р., Тютюнник В.М. Біографія атома, 1984.
20. Лазаров Д. Электрон и химические процессы, 1987.
21. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії, 2009.
22. Цветкова Л.Б. Загальна хімія: теорія і задачі, Частина 1, 2007.
23. Середа А.С. Неорганічна хімія, 2008.
24. Бодак О.І., Телегус В.С., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії, 1991.
25. Красовський О.М., Старчак В.Г. Загальна та неорганічна хімія у прикладах і завданнях, 1992.
26. Василєва М. Д. Чудодійні розчини, 1996.
27. Перепелиця О.П. Властивості та екологічний вплив хімічних елементів. Довідник, 1997.

## ЗМІСТ

<b>ДО ІСТОРІЇ ВЧЕННЯ ПРО ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ.....</b>	<b>3</b>
<b>КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....</b>	<b>34</b>
<b>ОКИСНИКИ І ВІДНОВНИКИ.....</b>	<b>36</b>
<b>ЕКВІВАЛЕНТИ РЕЧОВИН, ЩО БЕРУТЬ УЧАСТЬ В ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЯХ.....</b>	<b>56</b>
<b>РЯД НАПРУГ МЕТАЛІВ. СТАНДАРТНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ.....</b>	<b>61</b>
<b>РЕДОКС-ПОТЕНЦІАЛИ – МІРА ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНОЇ ЗДАТНОСТІ РЕЧОВИН.....</b>	<b>69</b>
<b>ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА НА ВЕЛИЧИНИ РЕДОКС-ПОТЕНЦІАЛІВ.....</b>	<b>72</b>
<b>ФАКТОРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ НАПРЯМ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ.....</b>	<b>76</b>
<b>СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ.....</b>	<b>117</b>
<b>КЛАСИФІКАЦІЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ.....</b>	<b>128</b>
<b>ЗНАЧЕННЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ПРИРОДІ, ВИРОБНИЦТВІ ТА НОВІЙ ТЕХНІЦІ.....</b>	<b>155</b>
<b>ЛІТЕРАТУРА.....</b>	<b>169</b>

Василега-Дерибас М. Д., Панасенко О. І., Буряк В. П., Парченко В. В.,  
Кремзер О. А., Мельник І. В., Постол Н. А., Куліш С. М., Гоцуля А. С.,  
Щербина Р. О., Сафонов А.А., Саліонов В.О.

# ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Навчальний посібник

Підписано до друку 07.11.2014

Формат 60x84 1/16

Папір офсетний

Друк цифровий

Ум. друк. арк.. 9,82. Зам. № 153.

Наклад 100 прим.

Надруковано ТОВ «Карат»

69091, м.Запоріжжя

вул. Немировича-Данченка/Гастело 71/46