

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**О.М. ПОЛУМБРИК
О.І. КАРНАУХОВ
П.В. ФЕДОРЕНКО**

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

**За загальною редакцією
доктора хімічних наук, професора О.М.Полумбрика**

Допущено
Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник
для студентів нехімічних спеціальностей
вищих навчальних закладів

Київ НУХТ 2002

УДК 546+544+504+550.424

Рецензенти: *М.С. Слободяник*, д-р хім. наук, проф.,
чл.-кор. НАНУ

В.А. Копилевич, д-р хім. наук, проф.

Полумбрик О.М., Карнаухов О.І., Федоренко П.В. Окисно-відновні процеси: Навч. посіб. — К.: НУХТ, 2002. — 344 с.

Посібник створений відповідно до чинних програм із загальної і неорганічної хімії для студентів нехімічних спеціальностей (інженерних, агрохімічних, екологічних, біологічних, технологічної харчової і легкої промисловості) вищих навчальних закладів. Він рекомендується студентам денної та заочної форм навчання для поглибленого вивчення тем «Окисно-відновні реакції», «Електрохімічні процеси», «Корозія та захист металів» курсів загальної і неорганічної хімії. ✓

Посібник корисний викладачам, аспірантам, вчителям хімії середніх шкіл, технікумів, коледжів, а також абітурієнтам для підготовки до вступних іспитів з хімії, слухачам підготовчих відділень.

О.М. Полумбрик, д-р хім. наук
О.І. Карнаухов, канд. хім. наук
П.В. Федоренко, канд. психол. наук

Гриф надано Міністерством освіти і науки України 01.10.2001 р.,
лист № 14/18.2 — 1405

Всі права належать авторам. Будь-яке використання цього видання або його елементів (фрагментів), тобто копіювання, тиражування, розповсюдження тощо можливе лише за наявності попередньої письмової згоди авторів.

© О.М. Полумбрик,
О.І. Карнаухов,
П.В. Федоренко, 2002

© НУХТ, 2002

ЗМІСТ

Передмова	6
1. Реакції окиснення—відновлення	9
1.1. Валентність хімічних елементів	10
1.2. Ступінь окиснення	16
1.3. Електронегативність	20
1.4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій	28
1.4.1. Метод електронного балансу	31
1.4.2. Іонно-електронний метод	34
1.5. Типи рівнянь окисно-відновних реакцій	38
1.5.1. Реакції диспропорціонування	38
1.5.2. Реакції внутрішньомолекулярного окиснення—відновлення	40
1.5.3. Міжмолекулярні окисно-відновні реакції	42
1.5.4. Реакції, в яких змінюється ступінь окиснення атомів трьох елементів	50
1.5.5. Окисно-відновні реакції за участю комплексних сполук	52
1.5.6. Вплив середовища на перебіг окисно-відновних реакцій	54
1.6. Огляд найважливіших окисників і відновників ...	63
1.6.1. Окисники	76
1.6.2. Відновники	98
1.7. Окисно-відновна амфотерність (двоїстість)	109
1.8. <i>Вправи</i>	118
2. Термодинаміка окисно-відновних процесів	125
2.1. Термодинамічні фактори, що зумовлюють напрямок хімічних реакцій	125
2.1.1. Ентальпія утворення	126
2.1.2. Ентропія	130
2.1.3. Енергія Гіббса	132
2.2. Напрямок окисно-відновних реакцій у водних розчинах. Окисно-відновні потенціали	140
2.3. <i>Вправи</i>	143
3. Електродні потенціали металів	145
3.1. Механізм виникнення електродних потенціалів металів	145

3.2. Газові електроди	147
3.3. Стандартні електродні потенціали металів	148
3.4. Гальванічні елементи	156
3.5. ЕРС гальванічного елемента	158
3.6. <i>Вправи</i>	161
4. Електроліз як окисно-відновний процес	164
4.1. Електроліз водних розчинів електролітів	166
4.2. Кількісні характеристики процесів електролізу. Закони Фарадея	170
4.3. Практичне використання електролізу	177
✓ 4.3.1. Одержання флуориду	179
4.3.2. Одержання пероксиду гідрогену	179
4.3.3. Одержання калію перманганату	180
4.3.4. Одержання хлорної кислоти	181
4.4. Електрохімічні джерела струму (елементи)	183
4.4.1. Первинні джерела струму	184
4.4.2. Вторинні джерела струму — акумулятори ...	185
4.4.3. Паливні елементи (електрохімічні генератори)	189
4.5. <i>Вправи</i>	193
5. Корозія металів та сплавів	197
5.1. Хімічна корозія металів і сплавів	201
5.2. Електрохімічна корозія	203
5.3. Біологічна корозія	207
5.4. Радіаційна корозія	210
5.5. Захист металів і сплавів від корозії	211
5.5.1. Створення протикорозійних сплавів	212
5.5.2. Захисні покриття поверхні металу	213
5.5.3. Зниження корозійної активності середовища	218
5.5.4. Електрохімічний захист від корозії	220
5.6. <i>Вправи</i>	221
6. Електродні потенціали окисно-відновних систем	223
6.1. Правило Лютера і окисно-відновна рівновага	241
6.2. Залежність окисно-відновних потенціалів від концентрації окисненої та відновленої форм речовини	248
6.3. Залежність окисно-відновних потенціалів від рН середовища	250
6.4. Вплив температури на ок-в потенціал	
6.5. Вплив утворення складів на окисно-відновні потенціали	
6.6. Вплив комплексоутворення на окисно-відновні потенціали	

6.4	Константа рівноваги окисно-відновних реакцій ...	254
6.5	Механізми реакцій окиснення—відновлення	270-261
6.6	Окисно-відновні еквіваленти	273
6.7	Вправи	277
7.	Окисно-відновні процеси навколо нас	282
7.1.	Фотосинтез — основа життя на Землі	282
7.2.	Окисно-відновні біореагенти	285
7.3.	Окисно-відновні реакції як основа металургійних процесів. Одержання металів із руд	287
7.4.	Міграція елементів-неметалів у біосфері як комплекс окисно-відновних процесів	295
7.4.1.	Форми сполук нітрогену в ґрунті та їх перетворення	302
7.4.2.	Кругообіг сульфуру в біосфері	307
7.5.	Коливальні окисно-відновні процеси	312
7.6.	Окисно-відновні реакції як метод генерування вільних радикалів	314
7.7.	Вправи	316
Додаток. Методичні рекомендації до вивчення окисно-відновних реакцій		
Іменний покажчик		
Предметний покажчик		
Література		

ПЕРЕДМОВА

Науково-технічний прогрес тісно пов'язаний з інтенсивним розвитком хімічного виробництва. Поступальний рух основних галузей промисловості й сільського господарства, харчових технологій, медицини все більшою мірою визначається використанням в них хімічних процесів, екологічно безпечних маловідходних виробництв, сучасних синтетичних матеріалів і речовин. Передові галузі техніки — мікроелектроніка, атомна енергетика та космічна техніка — активно застосовують нові матеріали, в тому числі надчисті, жароміцні, керамічні, конструкційні тощо. Розв'язання найважливіших проблем цивілізації — екологічної, продовольчої, енергетичної — залежить від успіхів агрохімії, хімії мінеральних добрив, засобів захисту рослин і тварин, хімії перероблення ядерного палива і вугілля, воднової енергетики, застосування безвідходних технологій, ефективних методів знезараження стічних вод і викидів тощо.

Хімізація основних галузей виробництва є визначальною тенденцією розвитку людства, що одночасно породжує нові проблеми, зумовлені зростаючою загрозою здоров'ю людей, станом навколишнього середовища, природній рівновазі. Екологічні проблеми пов'язані переважно із заміною одних засобів виробництва іншими — економічно вигіднішими, що потребують менших затрат праці й матеріалів, проте можуть завдавати шкоди навколишньому середовищу. Внесок хімії у розв'язання цих проблем величезний.

Світ, що оточує людину, можна розглядати як єдину хімічну лабораторію, де одночасно відбувається безліч хімічних перетворень, більшість яких належить до окисно-відновних процесів. Вони відбуваються і самій людині, і в землі, і в біосфері. З ними пов'язані дихання і обмін речовин, гниття та бродіння, регенерація Оксигену в природі внаслідок фотосинтезу, нервова діяльність людини і тварин. Ці реакції відбуваються під час

горіння палива, корозії металів. Вони є суттєвими для всіх металургійних, електрохімічних виробництв і кругообігу простих речовин у природі.

Окисно-відновні реакції лежать в основі перетворення хімічної енергії в інші види енергії й тому є важливими для енергетики планети Земля.

Окисно-відновні реакції як джерело енергії застосовують у двигунах внутрішнього згорання, ракетних і реактивних двигунах тощо. *двигунах тощо.*

Варто звернути увагу на так званий соціально-економічний аспект окисно-відновних реакцій. З цього погляду їх можна поділити на дві групи:

1) окисно-відновні реакції, що відбуваються в природі незалежно від людини (чисельник);

2) окисно-відновні реакції, пов'язані зі свідомою діяльністю людини (знаменник).

З розвитком науково-технічного прогресу спостерігається повільне зменшення цього дробу, тобто тенденція співвідношення спрямована у бік техногенної діяльності людини.

Якщо друга група реакцій у навчально-методичній літературі висвітлена повною мірою, то опис окисно-відновних реакцій, що відбуваються поза впливом людини, має значну кількість білих плям. З огляду на це у пропонованому посібнику звернута увага на деякі біогеохімічні аспекти окисно-відновних реакцій, що має поглибити знання щодо суті природних явищ і перевести їх у другу групу окисно-відновних реакцій.

Для правильного написання хімічних рівнянь і розв'язання задач, що ними закінчується кожен розділ посібника, слід враховувати умови, за яких відбуваються хімічні процеси. А це можливо тільки завдяки вивченню властивостей елементів та їх сполук, систематичній роботі з підручниками із загальної та неорганічної хімії.

Мета посібника — навчити студентів правильно знаходити продукти реакцій, за допомогою електродних потенціалів обґрунтувати можливість перебігу тих чи інших окисно-відновних процесів, набуті навичок знаходження стехіометричних коефіцієнтів. У посібнику наведені якісні та кількісні характеристики окисно-відновних реакцій, розглянуто електроліз як окисно-відновний процес, різні види корозії металів і сплавів, механізми реакцій окиснення—відновлення, міграція елементів у біосфері тощо.

Зрозуміло, що весь величезний матеріал стосовно окисно-відновних реакцій охопити було важко. Так, менше уваги приділено окисно-відновним реакціям органічних речовин, біохімічним процесам дихання, бродіння, гниття тощо.

Основу посібника склали лекції з окисно-відновних реакцій, електрохімічних процесів, корозії, хімічної екології, які автори читали впродовж багатьох років студентам технічних, технологічних і екологічних спеціальностей НУХТ, Київського інженерно-технічного інституту, Київського Національного торговельно-економічного університету, а також агрохімічних спеціальностей Національного аграрного університету (НАУ). Глави 1-3, 7 написав проф. О.І. Карнаухов, глави 4-6 — проф. О.М. Полумбрик, вправи і додаток (методичні рекомендації до вивчення окисно-відновних реакцій) підготував доц. П.В. Федоренко.

Автори глибоко вдячні колегам — викладачам кафедр загальної і неорганічної хімії НУХТ та органічної і біонеорганічної хімії НАУ, постійне спілкування з якими і обговорення питань, викладених нижче, сприяло поліпшенню якості посібника.

Автори складають щире подяку рецензентам: докторові хімічних наук, професору, члену-кореспонденту НАНУ М.С. Сло-бодянику, доктору хімічних наук, професору В.А. Копилевичу і проф. Н.В. Романовій за вчасні цінні поради.

Всі зауваження щодо подальшого покращання змісту посібника будуть з вдячністю враховані авторами у подальшій роботі.

1. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ — ВІДНОВЛЕННЯ

Окисно-відновні процеси належать до числа найпоширеніших хімічних реакцій і не одне сторіччя використовуються людиною.

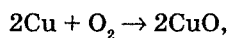
Окиснення—відновлення — одне з найважливіших перетворень, що відбувається в природі. Дихання живих організмів, засвоєння вуглекислого газу рослинами в процесі фотосинтезу з виділенням простої, утворюваної Оксигеном речовини — кисню, являють собою окисно-відновний процес, що зумовлює існування життя на Землі.

Майже вся сучасна хімічна промисловість — одержання простих і складних речовин (металів, сірки, хлору, йоду, аміаку, лугів, сульфатної, нітратної та інших кислот) — заснована на окисно-відновних реакціях. А освоєння космосу та паливна енергетика не можливі без використання окисних властивостей кисню.

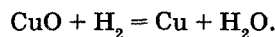
Для одержання великої кількості енергії використовують реакцію спалювання палива. У двигунах внутрішнього згоряння це — суміш парів бензину з повітрям, у ракетах і космічних апаратах — гас, гідразин, метилгідразин, бороводні, суміш фтору в рідким киснем, рідкий кисень, легкі метали Li, Be, Al, металлоорганічні сполуки $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$ тощо.

Перші спроби розробити теоретичні основи окисно-відновних процесів були зроблені наприкінці XVIII ст.

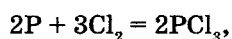
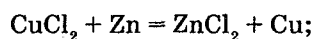
Після відкриття кисню вченим, передусім французові А.А. Лавуазьє, вдалося з'ясувати, що процес горіння — це реакція приєднання кисню. Тому такого типу реакції назвали окисненням. Було висунуто кисневу теорію, згідно з якою окиснення є процесом сполучення речовин з киснем, наприклад:



а відновлення — відбирання Оксигену іншою речовиною, при-
міром:



Проте значна кількість окисно-відновних процесів відбу-
вається без участі Оксигену та його сполук, зокрема



і не підлягає поясненню з погляду кисневої теорії. З розвитком
теорії будови атомів хімічних елементів та хімічного зв'язку на
початку ХХ ст. було розроблено основи сучасної електронної
теорії окисно-відновних процесів.

Одним з перших визначення окисно-відновним реакціям
як процесу перенесення електронів дав відомий український
хімік Л.В. Писаржевський.

Для розуміння закономірностей перебігу окисно-віднов-
них процесів потрібно розглянути основні поняття, що впли-
вають з електронної будови атомів хімічних елементів: ва-
лентність, ступінь окиснення та електронегативність.

1.1. Валентність хімічних елементів

Валентність є фізичне поняття, що характеризує
здатність атомів одних хімічних елементів утворювати певну
кількість хімічних зв'язків з атомами інших хімічних елементів.

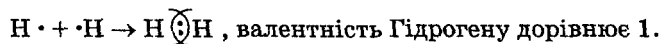
Для сполук з іонним типом хімічного зв'язку валентність
визначається кількістю електронів, що їх віддає атом під час ут-
ворення позитивно зарядженого іона, і кількістю електронів, що
їх приймає атом елемента, утворюючи негативно заряджений іон.

Наприклад, у молекулі КСl, побудованій за іонним типом
зв'язку, валентність Калію і Хлору дорівнюватиме одиниці, ос-
кільки позитивно заряджений іон калію утворюється за умови
втрачання атомом Калію одного електрона ($\text{K}^0 - 1\bar{e} \rightarrow \text{K}^+$), а не-
гативно заряджений іон хлору утворюється за рахунок приєднан-
ня атомом Хлору одного електрона ($\text{Cl}^0 + 1\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^-$). В іонній

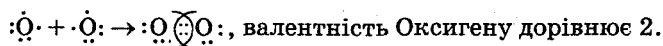
молекулі BaF_2 валентність Барію буде дорівнювати двом ($\text{Ba}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$), а Флуору одиниці ($\text{F}^0 + 1\bar{e} \rightarrow \text{F}^-$).

Проте переважна більшість молекул побудована за ковалентним типом хімічного зв'язку завдяки утворенню спільних електронних пар. Тому валентність хімічних елементів у ковалентного типу молекулах визначається кількістю електронних пар, за допомогою яких даний атом зв'язаний з іншими атомами. При цьому полярність утворених зв'язків не враховується, а тому валентність не має знака, тобто не може бути негативною або позитивною.

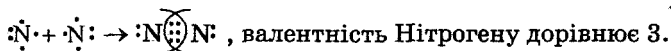
Наприклад, у молекулі водню — простої речовини, утвореної Гідрогеном (ковалентний неполярний зв'язок), між атомами Гідрогену існує одинарний зв'язок:



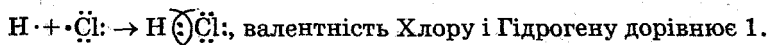
У молекулі кисню (ковалентний неполярний зв'язок) між атомами Оксигену є подвійний зв'язок:



У молекулі азоту — простої речовини, утвореної Нітрогеном (ковалентний неполярний зв'язок), між атомами Нітрогену є три зв'язки:



У молекулі гідроген хлориду (ковалентний полярний зв'язок) між атомами Гідрогену і Хлору наявний один зв'язок:



У молекулі води (ковалентний полярний зв'язок) кожний атом Гідрогену утворює з атомом Оксигену по одному зв'язку, а кількість зв'язків Оксигену дорівнює двом:

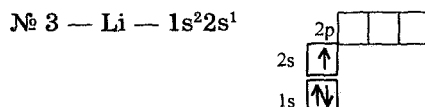


У молекулі аміаку (ковалентний полярний зв'язок) кожний атом Гідрогену утворює з атомом Нітрогену по одному зв'язку, кількість зв'язків Нітрогену три:

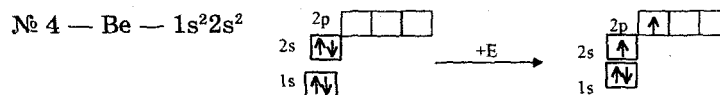


Згідно з методом валентних зв'язків числове значення валентності відповідає кількості ковалентних зв'язків, що їх утворює атом, і залежить не тільки від кількості неспарених електронів, але й від наявності неподілених електронних пар і вільних орбіталей.

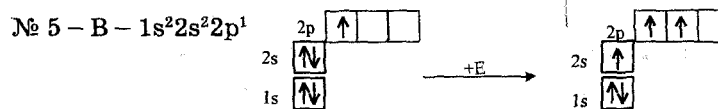
Характеристику валентних можливостей атома можна одержати, виходячи з розміщення електронів у зовнішньому електронному шарі. Як приклад розглянемо елементи II періоду періодичної системи.



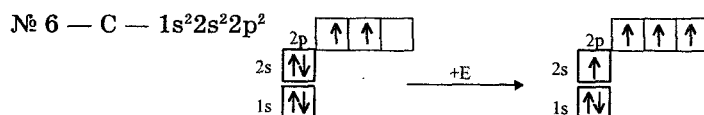
У атома Літію один неспарений електрон $2s^1$, який він легко втрачає, виявляючи валентність, що дорівнює 1 (LiCl , LiH , ... тощо)



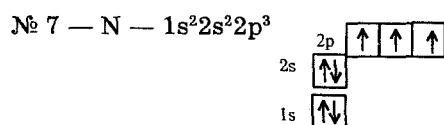
У незбудженому стані атом Берилію не має неспарених електронів, але при наданні йому енергії легко переходить у збуджений стан, і за цих умов у нього з'являються два неспарених електрони $2s$ і $2p$, які зумовлюють валентність, що дорівнює 2 (BeO , BeCl_2). Крім того, атом Берилію може виявляти акцепторні властивості за рахунок двох вільних $2p$ -орбіталей. В цілому, максимальна валентність Берилію може дорівнювати 4 — два звичайні ковалентні та два донорно-акцепторні зв'язки ($\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), або чотири донорно-акцепторні зв'язки ($[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$).



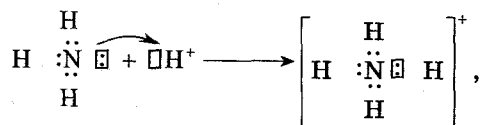
У незбудженому стані Бор має один неспарений електрон, але валентність 1 для нього мало характерна, тому що атом легко переходить у збуджений стан і виявляє валентність 3 (BCl_3). Атом Бору може також утворювати один донорно-акцепторний зв'язок за рахунок вільної $2p_z$ -орбіталі. Загальна максимальна валентність Бору дорівнює 4 — три звичайні ковалентні зв'язки і один ковалентний донорно-акцепторного типу ($[\text{BF}_4]^-$, $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$).



Атом Карбону в незбудженому стані має два неспарених електрони* і виявляє валентність 2 (CO), але якщо один з $2s$ -електронів переходить на $2p_z$ -орбіталь, збуджений атом Карбону стає 4-валентним (CH_4 , CO_2 , CCl_4). У 4-валентному стані атом Карбону не може утворювати зв'язки за донорно-акцепторним механізмом.



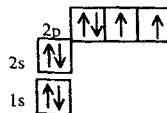
Атом Нітрогену не може бути у збудженому стані, оскільки в нього нема вільних орбіталей, куди можна було б перевести $2s$ -електрон. Тому Нітроген виявляє валентність 3, утворюючи три ковалентні зв'язки за допомогою неспарених $2p$ -електронів (NH_3 , NCl_3). Але максимальна валентність Нітрогену може дорівнювати 4. Четвертий зв'язок атом Нітрогену утворює за рахунок неподіленої пари електронів $2s$, проявляючи донорні властивості (NH_4^+ , $\text{NH}_3 \cdot \text{BCl}_3$):



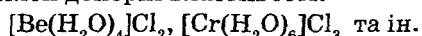
⊕ □ — символ донорно-акцепторного зв'язку.

* При заселенні еквівалентних орбіталей меншій енергії відповідає паралельне розташування спінів, тобто на енергетичних підрівнях йде спочатку наповнення за одним електроном, а потім — за другим з протилежним спіном (правило Гунда). Відповідно досить стійкими є оболонки з половинним числом (d^5 , f^7) навіть p -електронів або з повним числом цих електронів.

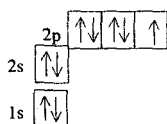
№ 8 — O — $1s^2 2s^2 2p^4$



У Оксигену звичайна валентність дорівнює 2, тому що в атомі є два неспарених електрони. В деяких випадках Оксиген здатний проявляти донорні властивості:

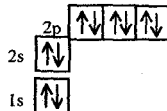


№ 9 - F - $1s^2 2s^2 2p^5$



Атом Флуору має один неспарений електрон і тому його валентність завжди дорівнює 1 (HF , NF_3). Маючи неподілені електронні пари ($2s^2$, $2p_x^2$, $2p_y^2$), Флуор може виявляти донорні властивості (BF_4^- , AlF_6^{3-}).

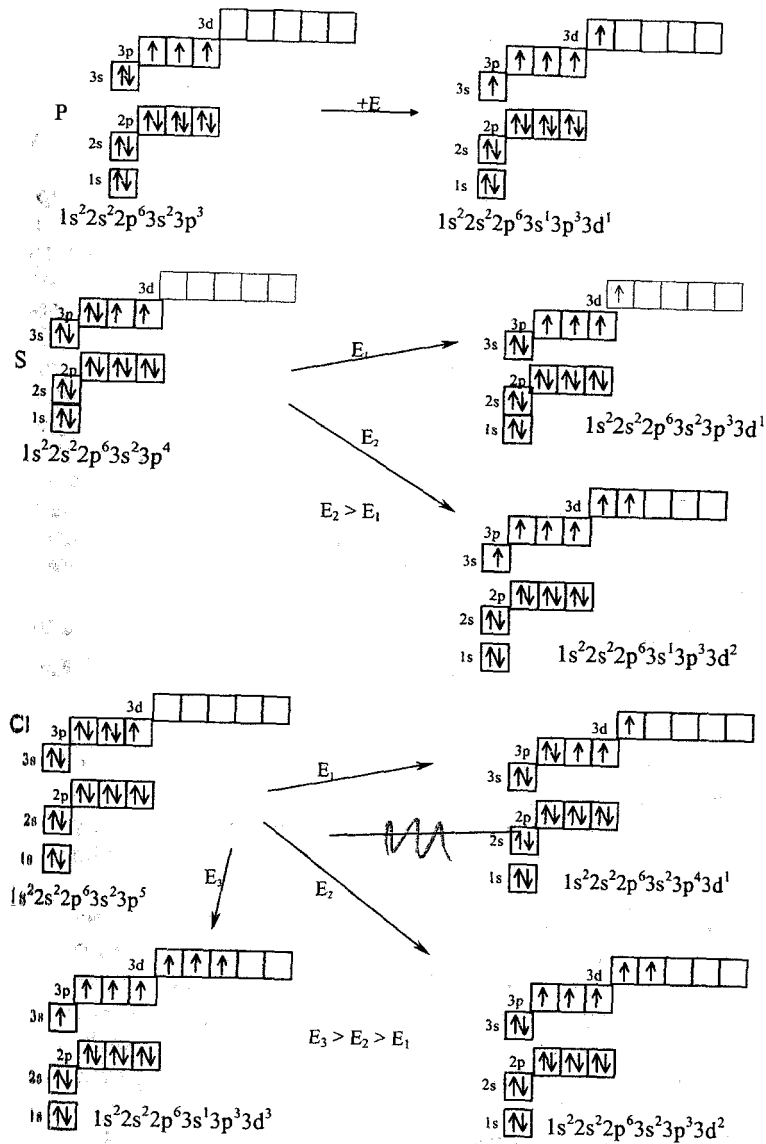
№ 10 - Ne - $1s^2 2s^2 2p^6$



У атома Неону немає неспарених електронів, тому він не утворює сполук з іншими елементами, і його валентність дорівнює 0.

Завдяки тому, що у елементів II періоду є чотири валентні орбіталі ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), незалежно від механізму утворення максимально можлива кількість ковалентних зв'язків дорівнює чотирьом. У елементів III, IV і наступних періодів в утворенні зв'язків можуть брати участь d- і f-орбіталі, і тому валентні можливості атомів зростають. На прикладі елементів III періоду — Фосфору, Сульфуру і Хлору розглянемо участь d-орбіталей в утворенні хімічних зв'язків.

З електронно-графічних формул видно, що у незбудженому і збудженому станах у атома Фосфору може бути 3 і 5, у Сульфуру — 2 і 4, 6, у Хлору — 1 і 3, 5, 7 неспарених електронів і відповідно таку валентність можуть проявляти ці елементи.



Навчальне видання

Полумбрик Олег Максимович
Карнаухов Олександр Іванович
Федоренко Павло Варфоломійович

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

*За загальною редакцією доктора хімічних наук
професора О.М. Полумбрика*

Редактори В.П. Оroveцька, Т.П. Хоменко
Комп'ютерна верстка Ю.В. Федосенко

Підп. до друку 21.10.2002 р. Обл.-вид. арк 17,8 .
Наклад 1000 пр. Вид. № 107/01. Зам. № 1244

РВЦ НУХТ, 01033 Київ-33, вул. Володимирська, 68