

## Тема 2 ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

- 1 Властивості речовин. Явища.
- 2 Рівняння хімічних реакцій
- 3 Класифікація хімічних реакцій
  - 3.1 Класифікація за ознакою зміни кількості і складу речовин
  - 3.2 Класифікація за валентним станом атомів
  - 3.3 Класифікація за напрямком перебігу реакції
  - 3.4 Класифікація за фазовим станом
  - 3.5 Класифікація за енергетичними ефектами
  - 3.6 Класифікації за іншими ознаками
- 4 Загальні уявлення про окисно-відновні реакції. Ступінь окиснення
- 5 Відновлювальна та окиснювальна здатність речовин
  - 5.1 Типові відновники
  - 5.2 Типові окисники
  - 5.3 Окисно-відновна двоїстість
- 6 Рівняння окисно-відновних реакцій
  - 6.1 Метод електронного балансу
  - 6.2 Іонно-електронний метод
  - 6.3 Типи окисно-відновних реакцій
- 7 Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій
- 8 Висновки
- 9 Питання для самоперевірки

### 2.1 ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН. ЯВИЩА

**Речовина** – це форма існування матерії, яка складається з окремих частинок, має масу спокою і певну сукупність фізичних та хімічних властивостей.

Склад кожної індивідуальної речовини виражають хімічними формулами (рис. 2.1).

**Хімічна формула** – це умовний запис складу речовин за допомогою хімічних символів та індексів.

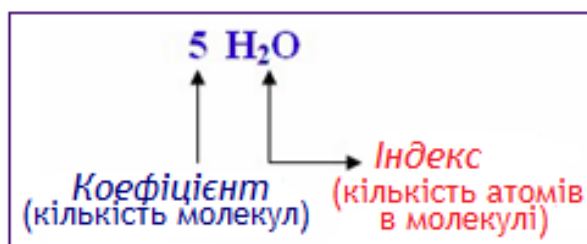


Рисунок 2.1 – Хімічна формула; відмінність між поняттями коефіцієнт та індекс

Хімічна формула дає інформацію про:

- 1) **якісний склад** (з атомів яких елементів складається речовина);
- 2) **кількісний склад** (скільки атомів кожного елемента входить до складу молекули чи іона);
- 3) **одну молекулу речовини**.

Наприклад, з формули  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  видно, що речовина утворена елементами нітрогеном, гідрогеном, хромом і киснем (якісний склад); до складу молекули входять два атоми азоту, вісім атомів водню, два атоми хрому і сім атомів кисню (кількісний склад). Крім того, формула  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  позначає одну молекулу складної речовини амоній дихромату.

Кожна речовина характеризується сукупністю своїх фізичних властивостей. Наприклад, етиловий спирт – безбарвна рідина певного складу (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–OH), з різким запахом і смаком, добре розчинна у воді, має густину 783 кг/м<sup>3</sup>, температуру кипіння 78,3°C, температуру плавлення –117°C. Звичайна сіль NaCl – тверда кристалічна речовина білого кольору, без запаху, добре розчинна у воді, має солоний смак, густину 2200 кг/м<sup>3</sup>, температуру плавлення 801°C, температуру кипіння 1456°C.

**Фізичні властивості** речовини – це колір, запах, густина, розчинність, температури кипіння та плавлення, електропровідність, діелектрична проникність, агрегатний стан тощо.

Агрегатний стан може бути твердим, рідким, газоподібним (рис. 2.2), плазмовим.



Рисунок 2.2 – Агрегатні стани речовини. Фізичні явища

З речовинами постійно відбуваються ті чи інші зміни, які інколи неможливо визначити візуально. Будь-які зміни називаються явищами.

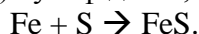
**Фізичні явища** – це зміни агрегатного стану, розміру, положення, форми тіла, які не супроводжуються зміненням складу речовини, структури молекул чи утворенням нових продуктів.

Наприклад, подрібнення твердого тіла, плавлення, випаровування, сублімація, конденсація (рис. 2.2) тощо.

**Хімічні властивості** речовини – це здатність особливим чином вступати у хімічну взаємодію з певним колом інших хімічних речовин і розкладатися при різкому змінненні температурного режиму.

**Хімічні явища, або хімічні реакції** – це змінення складу і структури речовин, при якому одні речовини перетворюються в інші, але атомні ядра залишаються незмінними.

Наприклад, при сумісному нагріванні суміші сірки (S) з подрібненим залізом (Fe) утворюється нова сполука – ферум (II) сульфід FeS, тобто проходить хімічна реакція:



Хімічні реакції завжди супроводжуються фізичними ефектами, які підтверджують перебіг реакції. Візуальними ознаками хімічних реакцій звичайно є виділення газу, випадіння осаду, утворення малодисоційованої сполуки (води, слабкої кислоти, слабкої основи, органічних речовин), змінення забарвлення реакційного середовища чи енергетичний ефект (виділення чи поглинання теплоти, свічення тощо).

Хімічні реакції відрізняються від фізичних явищ і від ядерних процесів. Внаслідок фізичних явищ речовини зберігають незмінними свої склад і властивості, але можуть

змінити зовнішню форму, положення чи агрегатний стан. При хімічних реакціях утворюються нові речовини з новими властивостями, однак ніколи не утворюються атоми нових елементів. А внаслідок ядерних процесів обов'язково відбуваються змінення в атомних ядрах, що приводить до виникнення нових елементів.

## 2.2 РІВНЯННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Для опису хімічних реакцій застосовують рівняння хімічних реакцій.

**Рівняння хімічної реакції** – це умовний запис, в якому за допомогою хімічних формул сполук і стехіометричних коефіцієнтів зазначають склад і кількість вихідних речовин і продуктів реакції.

В рівнянні хімічної реакції формули вихідних речовин вказують в лівій частині, а кінцевих продуктів, що утворилися у результаті реакції, – в правій (рис. 2.3).

Слід пам'ятати, що під час хімічної взаємодії відбувається перегрупування атомів чи атомних груп, при якому можуть зазнати змін лише електронні оболонки атомів, але ядра атомів лишаються незмінними, тобто нові елементи не утворюються. Для прикладу розглянемо реакцію згоряння метану  $\text{CH}_4$  в кисні  $\text{O}_2$ , внаслідок чого утворюється вуглекислий газ і вода (рис. 2.3). При цьому розриваються зв'язки С–Н в молекулі метану  $\text{CH}_4$  і О–О в молекулі кисню  $\text{O}_2$ . На схемі видно, що ті самі атоми С, Н і О, що містилися у вихідних сполуках, після реакції перегрупувалися і входять до складу продуктів реакції – нових сполук з новими властивостями, відмінними від властивостей вихідних речовин.

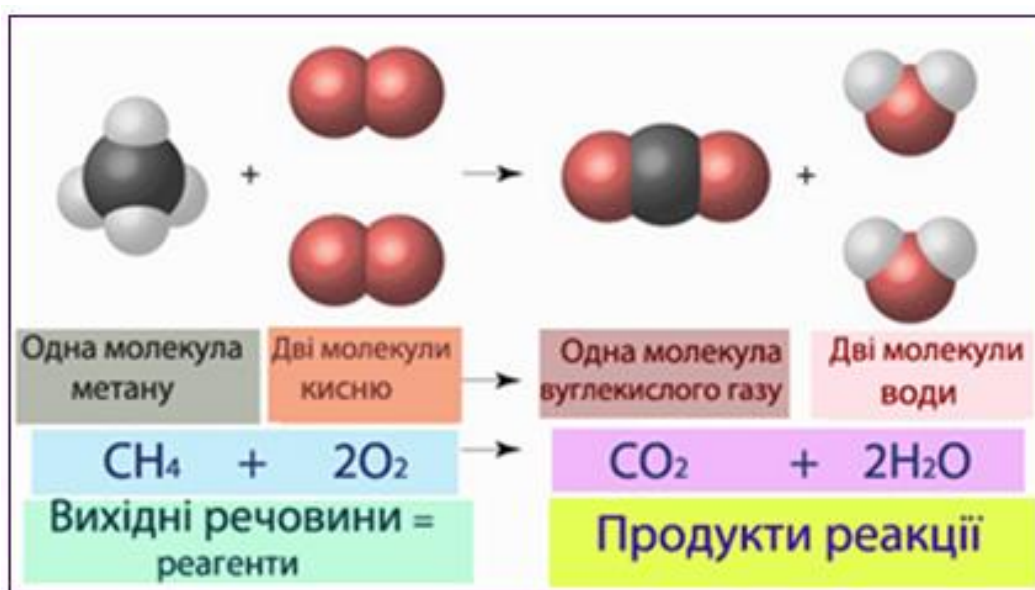


Рисунок 2.3 – Хімічна символіка: рівняння хімічної реакції

## 2.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Різноманітність хімічних реакцій, кількість яких не піддається підрахункам, неможливо охопити єдиною універсальною класифікацією, тому існує декілька класифікацій, в яких реакції поділяються на окремі групи за певними спільними ознаками (рис. 2.4).

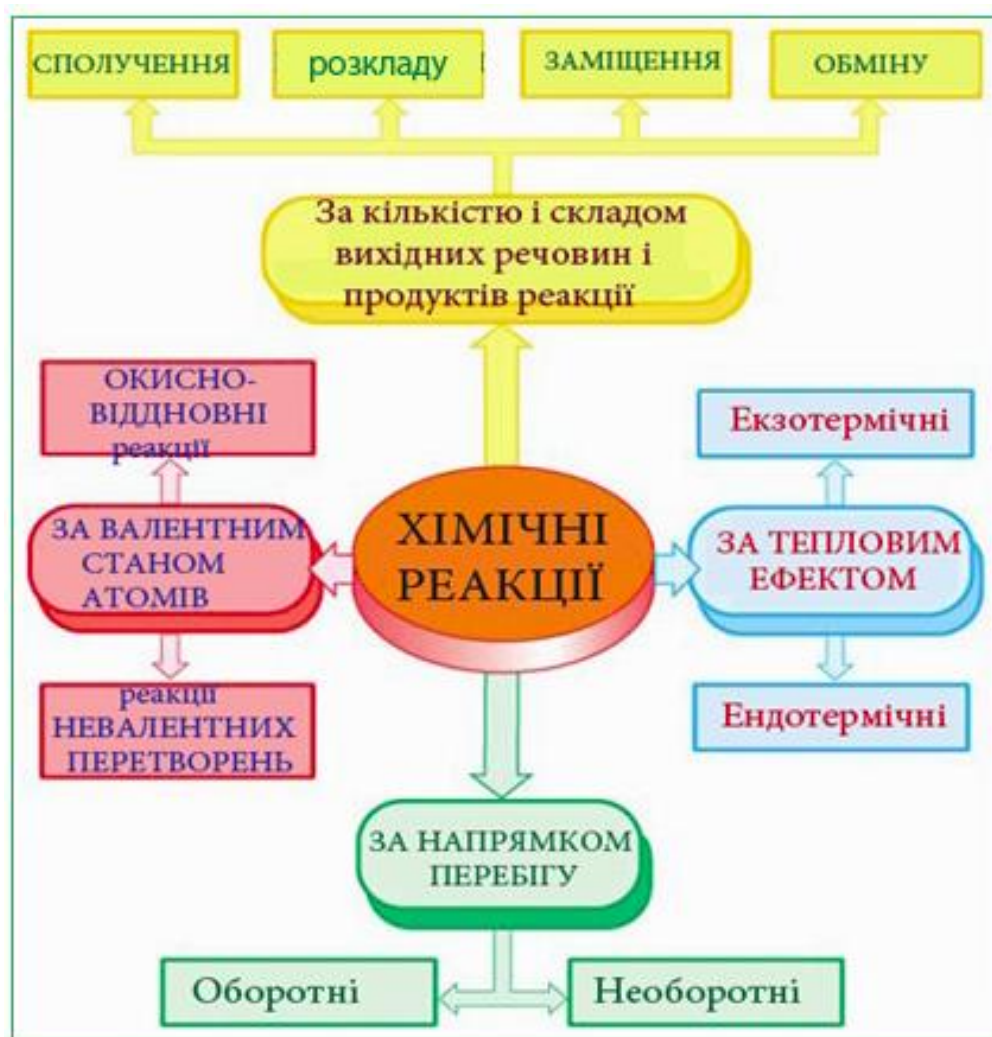


Рисунок 2.4 – Класифікація хімічних реакцій за окремими ознаками

### 2.3.1 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ОЗНАКОЮ ЗМІНИ І КІЛЬКОСТІ РЕЧОВИН

Розподіл реакцій на типи за ознакою зміни кількості і складу вихідних речовин та кінцевих продуктів реакції наведений в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Тип хімічних реакцій

Умовна схема реакції	Назва реакції	Приклад
$A B \rightarrow A + B$	Розкладу	$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ $2HgO \rightarrow 2Hg + O_2$
$A + B \rightarrow A B$	Сполучення	$2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$ $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
$A B + C \rightarrow A C + B$	Заміщення	$2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$
$A B + C D \rightarrow A D + B C$	Обміну	$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3$ $NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

Розглянемо окремі типи реакцій докладніше.

- **Реакції розкладу**, в яких з однієї складної речовини утворюється декілька продуктів (рис. 2.5). У загальному вигляді:

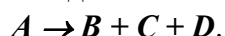
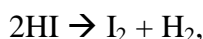




Рисунок 2.5 – Реакції розкладу

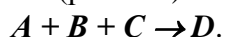
Як приклад можна навести розклад гідроген йодиду, внаслідок чого утворюються дві прості сполуки – водень і йод:



У результаті реакцій розкладу інколи із складнішої речовини можуть утворюватися і декілька менш складних сполук, наприклад: розклад кальцій гідрогенкарбонату, продуктами якого є кальцій оксид, вуглекислий газ і вода:



- **реакції сполучення**, в яких з декількох речовин відносно простого складу утворюється одна складніша речовина (рис. 2.6):



Наприклад, реакція утворення нітратної кислоти:

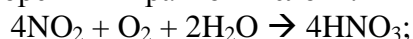


Рисунок 2.6 – Реакції сполучення

- **реакції заміщення**, в яких проста речовина заміщує одну з складових частин складної речовини, при цьому утворюються нова проста і нова складна речовини (рис. 2.7):

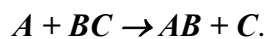


Рисунок 2.7 – Реакції заміщення

Найчастіше реакції заміщення протікають між простою та складною речовинами, у процесі яких атоми простої речовини заміщують атоми одного з елементів складної речовини, утворюючи інші просту і складну речовини, наприклад:



- **реакції обміну**, в яких молекули складних речовин обмінюються своїми складовими частинами (рис. 2.8):

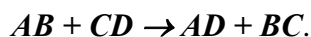
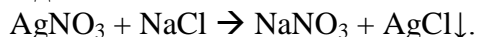
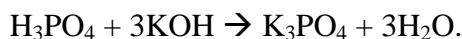


Рисунок 2.8 – Реакції обміну

Як правило, реакції обміну перебігають у розчинах чи розплавах. Наприклад, обмінна реакція між двома солями у водному розчині, внаслідок чого утворюються дві нові солі:



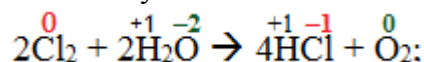
Іншими поширеними типами реакцій обміну вважаються **реакції нейтралізації** – взаємодія між кислотою і лугом, внаслідок якої утворюються сіль і вода, наприклад:



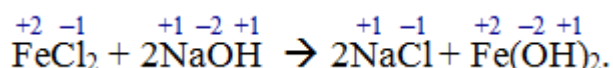
### 2.3.2 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ВАЛЕНТНИМ СТАНОМ АТОМІВ

За ознакою зміни валентних станів атомів виділяють:

- **окисно-відновні реакції**, під час яких відбувається зміння ступенів окиснення у атомів одного чи декількох вихідних речовин. Цей тип реакцій докладно буде розглядатися пізніше, а тут ми обмежимося тільки прикладом рівняння окисно-відновної реакції, в якому вказані ступені окиснення елементів:



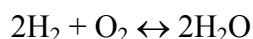
- **реакції невалентних перетворень**, в процесі яких змінюється тільки склад речовин, а електронні оболонки окремих атомів залишаються незмінними, а отже й ступені окиснення в атомах всіх елементів не змінюються. Типовими випадками реакцій невалентних перетворень є реакції обміну, а також деякі реакції сполучення та розкладу, наприклад:



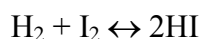
### 2.3.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА НАПРЯМКОМ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЇ

Залежно від напрямку перебігу хімічні процеси поділяються на такі типи:

- **оборотні реакції**, при яких протікання прямої і зворотної реакцій може відбуватися або одночасно, або за певних умов, наприклад, реакція



при температурі 800-1500<sup>0</sup>С проходить в прямому напрямку, а при 3000-4000<sup>0</sup>С – у зворотному. А для реакції



при 300-400<sup>0</sup>С перебіг проходить одночасно як у прямому, так і зворотному напрямках (рис. 2.9).

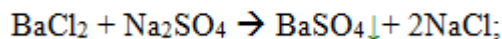
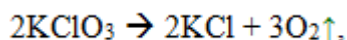
Слід пам'ятати, що при запису рівнянь оборотних реакцій замість знаків рівності чи стрілочки (= чи →) використовують дві стрілки, напрямлені у протилежні боки (↔ або ⇌).



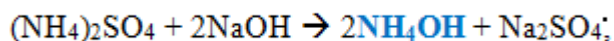
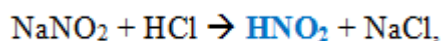
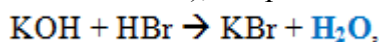
Рисунок 2.9 – Оборотні реакції

- **необоротні реакції**, що йдуть в одному напрямку до повного витрачання хоча б одного з реагентів. Як правило, необоротні реакції мають свої особливі ознаки (рис. 2.10):

a) продукти реакції виходять з реакційного середовища у вигляді осаду чи газу, наприклад:



b) утворюються малодисоційовані сполуки (тобто слабкі електроліти: вода, слабка кислота чи слабка основа), наприклад:



c) змінюється забарвлення реакційного середовища. Наприклад, внаслідок взаємодії натрій хромату з сульфатною кислотою розчин з жовтого перетворюється на яскраво-оранжевий:



d) виділяється велика кількість теплоти (горіння, вибух), наприклад:

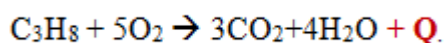


Рисунок 2.10 – Ознаки необоротних реакцій

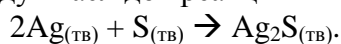
### 2.3.4 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ФАЗОВИМ СТАНОМ

Необхідно зазначити, що іноді цей вид поділу реакції на типи невірно називають класифікацією за агрегатним станом. Деколи поняття «агрегатний стан» і «фазовий стан» співпадають, однак таке трапляється не завжди.

**Фаза** – це однорідна частина реакційної системи, що характеризується однаковими фізичними і хімічними властивостями та складом і відокремлюється від інших частин системи поверхнею поділу, при переході через який відбувається стрибкоподібна зміна властивостей.

Виходячи з цього визначення, можна прогнозувати, що, наприклад, у випадку взаємодії між двома газами або між водними розчинами двох речовин відбувається майже миттєве змішування реагентів, тому вся реакційна система завдяки своїй однорідності уявляє собою одну суцільну фазу, в якій рівномірно перемішані і вихідні речовини, і продукти реакції.

Однак якщо у порошок сірки покласти срібний виріб, він досить швидко вкриється чорною плівкою аргентум (I) сульфідом внаслідок реакції

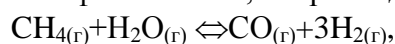


Вихідні речовини Ag і S перебувають у твердому агрегатному стані, але між ними існує поверхня поділу, тому вони утворюють дві різні фази – саме на поверхні поділу і відбувається власно хімічна взаємодія. А продукт реакції  $\text{Ag}_2\text{S}$  – це ще одна тверда фаза.

Аналогічна ситуація складається і при взаємодії двох рідин, що не змішуються між собою, наприклад, нерозчинної у воді олеїнової кислоти  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$  з водним розчином лугу KOH. Більш важкий розчин лугу займає нижню частину посудини, олеїнова кислота, яка має меншу густину, зосередиться зверху, а хімічна взаємодія проходить на межі поділу двох рідин, які утворюють самостійні фази, незважаючи на те, що обидві рідини перебувають в однаковому агрегатному стані.

Отже, за фазовим станом реакції поділяються на такі групи (рис. 2.11):

- **гомогенні реакції**, при яких речовини, що містяться в системі, не відокремлюються одна від одної поверхнею поділу. При гомогенних реакціях всі речовини повинні перебувати чи у розчиненому, чи у газуватому стані. Якщо необхідно підкреслити, що деяка реакція є гомогенною, у рівнянні після формул речовин у дужках зазначають їх фазові стани, наприклад, реакція конверсії метану:

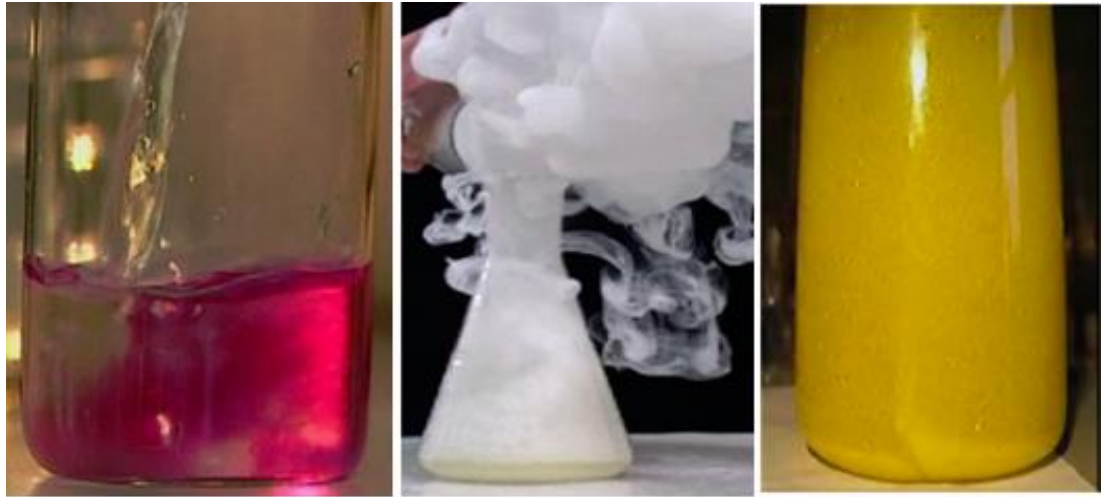


чи реакція розчинення рідкого хлор (IV) оксиду з утворенням суміші хлоритної та хлоратної кислот:





- **гетерогенні реакції**, що характеризуються наявністю поверхні поділу фаз, тобто хоч одна сполука знаходиться в іншому агрегатному стані, ніж решта речовин, наприклад:

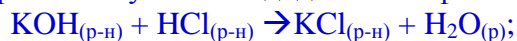


**а**

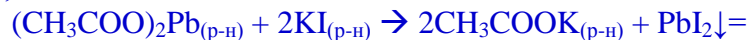
**б**

**в**

Рисунок 2.11 – Приклади реакцій: а) гомогенна реакція між розчином луку і хлоридною кислотою (рожеве забарвлення зумовлене додаванням фенолфталеїну)



в) гетерогенна реакція, що проходить при змішуванні двох безбарвних розчинів вихідних речовин, внаслідок чого випадає жовтий осад за схемою:



### 2.3.5 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ЕНЕРГЕТИЧНИМИ ЕФЕКТАМИ

За характером енергетичної дії виділяють такі реакції:

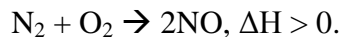
- **термохімічні реакції**, які супроводжуються тепловим ефектом, тобто енергія підводиться до реакційної системи чи відводиться від неї у формі теплоти (рис. 2.12). За знаком теплових ефектів реакції поділяються на такі типи:

- **екзотермічні реакції**, що супроводжуються виділенням теплоти, наприклад, реакція горіння бутану:



Знак  $\Delta H < 0$  в рівняннях екзотермічних реакцій вказує на виділення теплоти, внаслідок чого тепловміст реакційної системи зменшується.

- **ендотермічні реакції**, при яких теплота поглинається, наприклад, утворення нітроген (II) оксиду, яка може перебігати тільки за умов дуже високих температур, тобто при поглинанні значної кількості теплоти:



Знак  $\Delta H > 0$  в рівняннях ендотермічних реакцій вказує на поглинання теплоти, внаслідок чого тепловміст реакційної системи зростає.



*а*

*б*

Рисунок 2.12 – Термохімічні реакції: а) екзотермічна реакція згоряння бутану:



б) ендотермічна реакція амоніаку з щавлевою кислотою



- **фотохімічні реакції**, які відбуваються під дією світла чи супроводжуються випромінюванням світлової енергії (рис. 2.13). Прикладом фотохімічної реакції може бути хлорування метану при опромінюванні світлом:



чи окиснення фосфору, внаслідок чого спостерігається свічення:

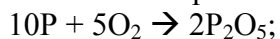


Рисунок 2.13 – Приклад фотохімічної реакції при взаємодії складної органічної сполуки люмінолу  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$  з окисником у лужному середовищі

- **електрохімічні реакції**, які відбуваються під впливом електричної енергії або самі є джерелом електричного струму (рис. 2.14). Електрохімічні реакції відбуваються в гальванічних елементах, при електролізі та при корозії металів.

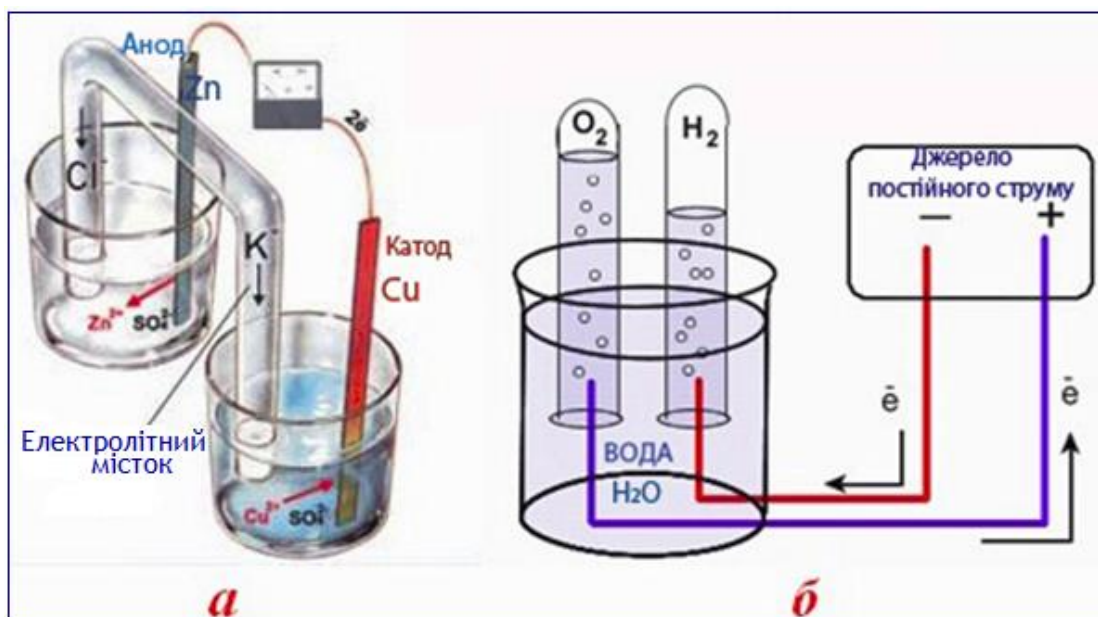


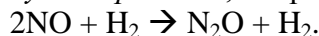
Рисунок 2.14 – Електрохімічні реакції:

- а) в гальванічному елементі внаслідок хімічної реакції виникає електричний струм;  
 б) при електролізі під дією електричного струму відбувається перебіг хімічної реакції

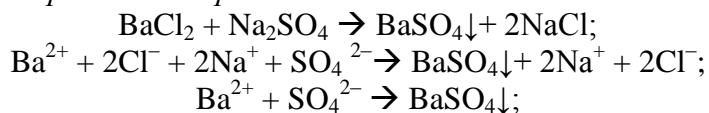
### 2.3.6 КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ІНШИМИ ОЗНАКАМИ

Залежно від природи реагуючих частинок реакції поділяються на такі типи:

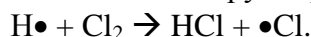
- **молекулярні реакції**, при яких взаємодія між речовинами проходить внаслідок зіткнення окремих молекул реагуючих речовин, наприклад:



- **іонні реакції**, які перебігають при взаємодії між іонами:

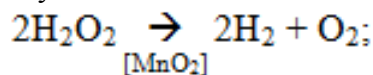


- **радикальні реакції**, при яких однією з взаємодіючих частинок є радикал. Радикали при запису позначають за допомогою точки поруч з формулою (•), наприклад:

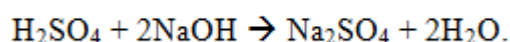
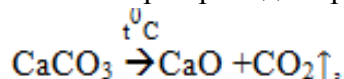


За наявністю стороннього впливу на швидкість взаємодії реакції поділяються на:

- **каталітичні реакції**, що протікають у присутності каталізаторів – спеціальних речовин, які прискорюють реакцію, наприклад, розкладання гідроген пероксиду в присутності манган (IV) оксиду:



- **некаталітичні реакції**, в яких прискорюючий вплив каталізатору відсутній. Наприклад, без наявності каталізатора проходять реакції:



Одна й та ж сама реакція залежно від ознаки, що розглядається, може класифікуватися по-різному. Наприклад, синтез  $\text{NH}_3$  із  $\text{N}_2$  і  $\text{H}_2$  у присутності залізного каталізатора є реакцією сполучення і одночасно належить до окисно-відновних, гомогенних, молекулярних, каталітичних, термохімічних і оборотних реакцій.

Наведені класифікації охоплюють лише більшість неорганічних реакцій, але ними не вичерпуються всі типи хімічних реакцій. Реакції, що протікають за участю органічних сполук можуть класифікуватися ще й за іншими ознаками.

Хімічні реакції лежать в основі добування безлічі важливих з практичної точки зору речовин, які у природі існують в обмеженій кількості (наприклад, нітратні добрива), чи не зустрічаються зовсім (сульфаніламиди та інші лікарняні препарати, багато пластмас, поліетилен тощо). Хімічні реакції дозволяють синтезувати нові, невідомі у природі речовини, необхідні для життєдіяльності людини.

## 2.4 ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ. СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ

У природі та техніці більшість реакцій супроводжується зміщенням чи повним передаванням електронів від одних взаємодіючих частинок до інших. Ці процеси мають надзвичайно важливе значення і являють собою особливий вид хімічної взаємодії, яка називається окисно-відновними реакціями.

**Окисно-відновні реакції** – це хімічні процеси, при яких відбуваються змінення ступенів окиснення у атомів одного чи декількох елементів.

Як приклад природних окисно-відновних реакцій можна навести процеси фотосинтезу, дихання та метаболізму, що відбуваються в живих організмах. У промисловості на основі окисно-відновних процесів базується безліч технологічних операцій, а саме: добування металів, виробництво кислот, лугів, солей та інших неорганічних і органічних сполук. Окисно-відновні реакції є невід'ємною складовою частиною електрохімічних процесів (електроліз, робота гальванічних елементів, акумуляторів, хемотронів тощо). Однак, крім позитивного, окисно-відновні реакції можуть інколи мати і негативне значення і бути причиною великих збитків. Наприклад, корозія металів, лісові пожежі, утворення шкідливих і токсичних речовин внаслідок згоряння палива при роботі ТЕЦ і двигунів внутрішнього згоряння, виробництві певних речовин.

Під час окисно-відновних реакцій змінюється валентний стан взаємодіючих атомів завдяки перерозподілу електронної густини при утворенні хімічних зв'язків, а це спричиняє зміну ступенів окиснення атомів.

**Ступінь окиснення** – це умовний заряд атома в молекулі, який визначається, виходячи з припущення, що молекула складається з одноатомних іонів.


Знак заряду гіпотетичного іона встановлюється з урахуванням полярності ковалентного зв'язку та зміщення спільних електронних пар у бік атома більш електронегативного елемента, який набуває від'ємного ступеня окиснення, а атом з меншою електронегативністю – додатного.

Доречно згадати поняття «електронегативність».

**Електронегативність**  $\chi$  – це величина, що характеризує здатність атома одного елемента зміщувати у свій бік від атома іншого елемента електронну густину зв'язку, що хімічно сполучає обидва атоми.

Внаслідок зміщення електронної густини на атомі елемента з більшою електронегативністю формується частковий негативний заряд, а на сполученому з ним атомі іншого елемента – частковий позитивний заряд. За електронегативністю елементи розташовуються у ряд:

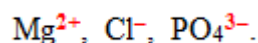
Rb, K, Na, Li, Ca, Mg, Be, In, Al, Sr, Ga, Sb, Si, B, As, H, Te, P, C, Se, I, S, Br, Cl, N, O, F

Збільшення електронегативності елементів 

Ступінь окиснення записується арабськими цифрами угорі над символом хімічного елемента з попереднім знаком «+» або «-», наприклад,

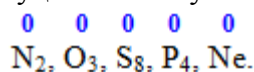
+2 -3 +1  
Fe, N, H.

Слід зазначити, що заряди іонів у сполуках на відміну від ступеня окиснення записуються арабськими цифрами із знаком «+» або «-» після цифри і розміщуються *угорі праворуч* від символів хімічних елементів, наприклад,

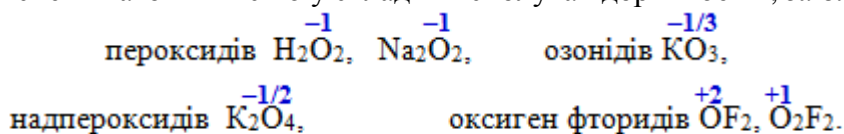


Для знаходження ступенів окиснення атомів елементів у сполуці спираються на певні **правила визначення ступенів окиснення**.

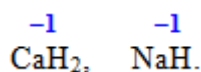
1. Атоми елементів у простій сполуці мають ступінь окиснення, що дорівнює нулю:



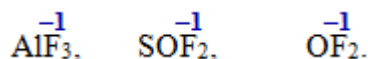
2. Ступінь окиснення атомів кисню у складних сполуках дорівнює  $-2$ , за винятком:



3. Атоми водню у складних сполуках мають ступінь окиснення  $+1$ , крім гідридів активних металів:



4. Атоми F як найбільш електронегативного елемента у складних сполуках *завжди* виявляють ступінь окиснення  $-1$ .



5. Ступінь окиснення атомів лужних металів у складних сполуках дорівнює  $+1$ , а лужноземельних  $+2$  (рис. 2.14).

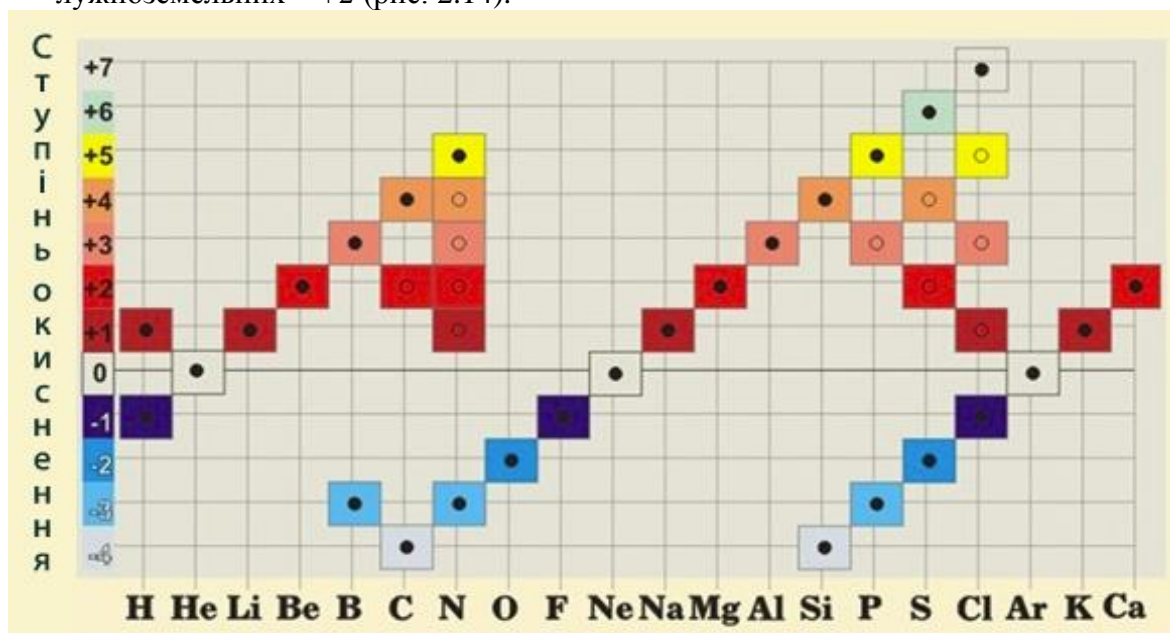
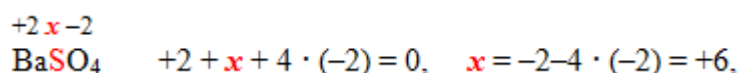


Рисунок 2.14 – Ступені окиснення атомів s- і p-елементів (порядкові номери №№1–20)

6. У нейтральних молекулах та кристалах алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю (рис. 2.15 а), а у будь-якому іоні – заряду іона (рис. 2.15 б). Виходячи з цього, визначаються ступені окиснення атомів усіх елементів у молекулі або іоні. Наприклад, ступені окиснення атомів S і Cr в молекулі  $\text{BaSO}_4$  та в іоні  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  можна обчислити за методом простих алгебраїчних рівнянь з одним невідомим:



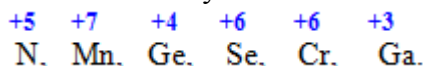
$$2x - 2 \quad -2$$

$$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} \quad 2x + 7 \cdot (-2) = -2, \quad x = 1/2 (2 - 7 \cdot (-2)) = +6.$$



Рисунок 2.15 – Схема алгоритму визначення невідомого ступеню окиснення на прикладі молекули CO<sub>2</sub> та іона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

7. **Вищий (максимальний) ступінь** окиснення для атомів більшості елементів, за невеликим винятком (елементи VIII групи, F, O, Br) визначається за номером групи періодичної системи: *max. ст.ок. = № групи*. Наприклад, елементи N, Mn, Ge, Se, Cr і Ga розміщуються відповідно у VA-, VIIB-, IVA-, VIA-, VIB- і IIIA-підгрупах, тому для кожного з них максимальний ступінь окиснення є таким:



Однак цьому правилу не підкоряється частина d-елементів (рис. 2.16), а також наведені нижче p-елементи, над символами яких зазначений максимальний ступінь окиснення:

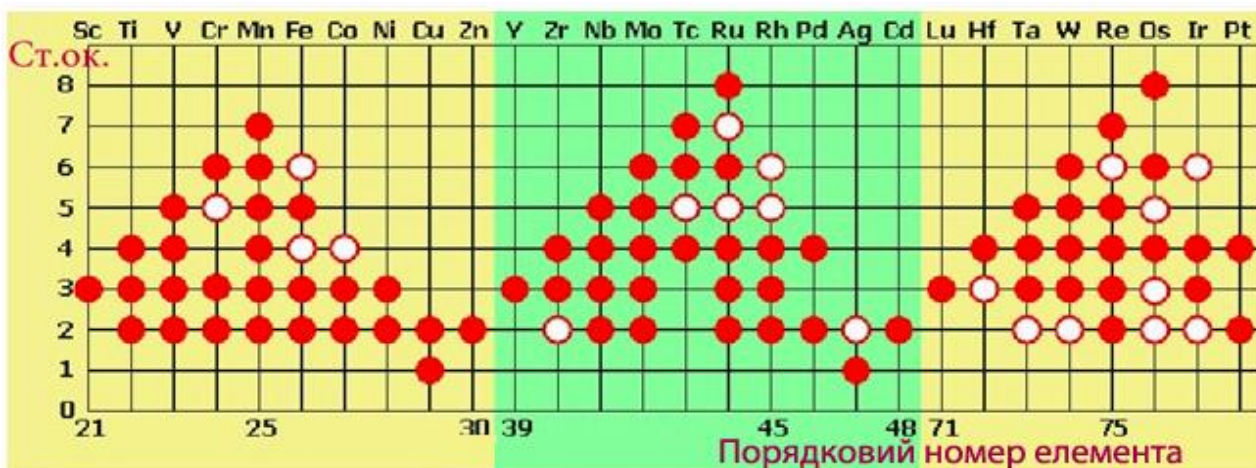
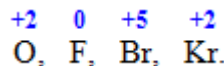
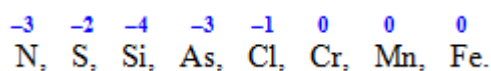
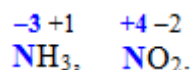


Рисунок 2.16 – Ступені окиснення d-елементів

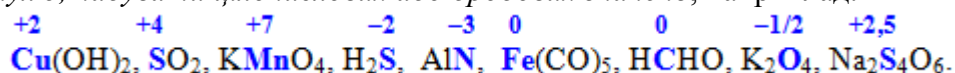
8. **Нижчий (мінімальний) ступінь окиснення** для атомів елементів IVA-VIIA-підгруп розраховується із співвідношення: *min. ст.ок. = (№ групи - 8)*, наприклад, селен є елементом VIA-підгрупи, тому його нижчий ступінь окиснення:  $6 - 8 = -2$ . Для d-елементів нижчий ступінь окиснення дорівнює нулю. Приклади мінімальних ступенів окиснення деяких елементів:



Розглянемо деякі особливості визначення ступенів окиснення на прикладі сполук  $\text{NH}_3$  і  $\text{NO}_2$ . В амоніаку атоми більш електронегативного елемента N мають більш негативний умовний заряд порівняно з атомами елемента H (значення електронегативностей цих елементів складають:  $\chi_{(\text{N})} = 3,0$  і  $\chi_{(\text{H})} = 2,1$ ). У нітроген (IV) оксиді більш електронегативним є кисень ( $\chi_{(\text{O})} = 3,5$ ,  $\chi_{(\text{N})} = 3,0$ ), тому атом N набуває вже позитивного ступеня окиснення:



У цілому ступінь окиснення атомів у сполуках може бути позитивним, негативним, дорівнювати нулю, набувати цілочислових або дробових значень, наприклад:



Ступінь окиснення не слід ототожнювати з валентністю атомів навіть тоді, коли їх абсолютні значення випадково збігаються. Валентність визначається кількістю зв'язків, якими даний атом сполучається з іншими атомами, тому вона не може мати від'ємних значень або дорівнювати нулю. Як приклад можна розглянути ряд органічних сполук, в яких чотиривалентний атом карбону виявляє різні ступені окиснення (в структурних формулах кожний зв'язок позначений рисочкою):

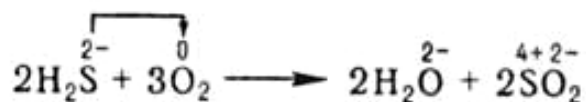
-4 $\text{CH}_4$	+4 $\text{CO}_2$	-1 $\text{C}_2\text{H}_2$	-2 $\text{CH}_3\text{OH}$	+2 $\text{HCOOH}$	-3 +3 $\text{CH}_3\text{COOH}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\   \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad // \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$

З іншого боку, ступінь окиснення не має нічого спільного з дійсним, або ефективним зарядом атомів у сполуках. Наприклад, у сполуках  $\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_3$  і  $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$  атоми хрому (+3) і хрому (+6) мають ефективні заряди відповідно +1,2 і 0,2.

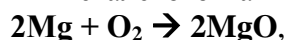
Необхідно пам'ятати, що ступінь окиснення є поняттям умовним і певною мірою формальним, однак широко використовується при вивченні окисно-відновних властивостей речовин, при встановленні коефіцієнтів, а також при стехіометричних розрахунках для окисно-відновних реакцій.

Більшість хімічних реакцій супроводжується зміною електронної густини або навіть електронних конфігурацій атомів реагуючих речовин, а це, в свою чергу, приводить до змінення ступенів окиснення елементів.

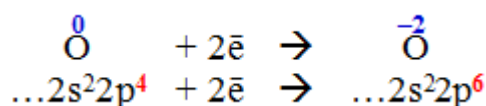
В окисно-відновних реакціях зміна ступенів окиснення зумовлена зміщенням електронів від атомів одного елемента до атомів іншого, але формально це зміщення зручно вважати повним переходом електронів від атомів одного елемента до атомів іншого, як це показано на схемі:



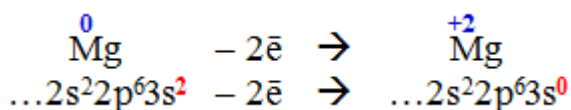
Для прикладу візьмемо горіння металевого магнію за рівнянням



яке супроводжується переходом двох електронів від атома магнію до атома кисню. Внаслідок приєднання двох електронів атоми кисню набувають стабільної електронної конфігурації, що складається з восьми електронів ( $2s^2 2p^6$ ):



З іншого боку, в атомі магнію після втрати двох електронів з зовнішнього 3s-підрівня електронна конфігурація ( $2s^2 2p^6$ ) теж стає стабільною:

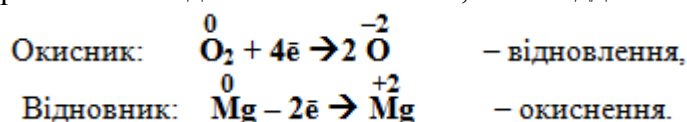


Процес віддавання атомом електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення, називається **окиснення**, а процес приєднання електронів, при якому ступінь окиснення зменшується, – **відновлення**.

Атом, який приєднує електрони і зменшує свій ступінь окиснення, називається **окисник**, а атом, що віддає електрони і підвищує свій ступінь окиснення, називається **відновник**.

Терміни «окисник» і «відновник» поширюються і на сполуки, що містять відповідно атоми-окисники і атоми-відновники.

Отже, при згорянні магнію речовиною-окисником є кисень, якій відновлюється внаслідок реакції, а речовиною-відновником – магній, який піддається окисненню:



Підвищення ступеню окиснення при віддаванні електронів і зниження ступеню окиснення при їх приєднанні зручно уявити, користуючись графічною шкалою (рис. 2.17) і пам'ятаючи про негативний заряд самих електронів.

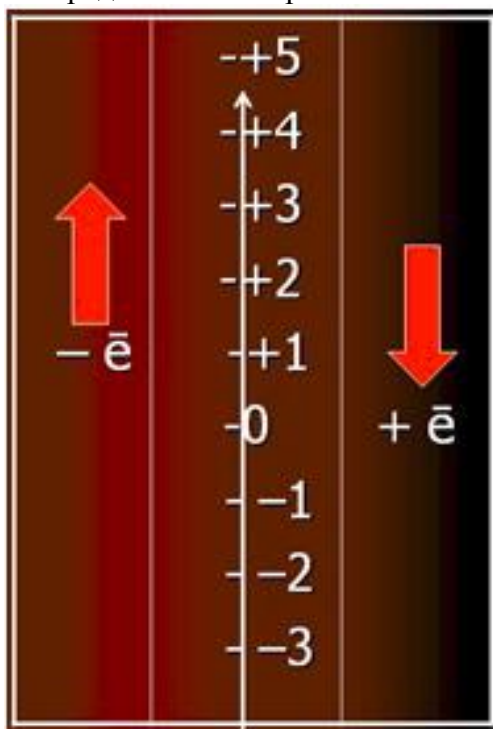


Рисунок 2.17 – Підвищення та зниження ступеню окиснення

Терміни «окиснення» і «відновлення» зберігаються і в тому випадку, коли електрони лише *зміщуються* від якогось атома (процес окиснення) або до нього (процес відновлення). Обидва процеси є обов'язковими та взаємозалежними складовими однієї загальної реакції і відбуваються одночасно, тому неможливий перебіг відновлення без окиснення і навпаки (рис. 2.18).





Рисунок 2.18 – Взаємозалежність процесів окиснення та відновлення

## 2.5 ВІДНОВЛЮВАЛЬНА І ОКИСНЮВАЛЬНА ЗДАТНІСТЬ РЕЧОВИН

Окисно-відновні властивості речовин залежать від багатьох чинників: будови атомів і положення елементів у періодичній системі, а також від значення ступеня окиснення елементів, що входять до складу сполуки.

У малих періодах із зростанням порядкового номера елемента зменшується атомний радіус, а кількість валентних електронів на зовнішньому шарі збільшується, тому послаблюється здатність атома віддавати електрони і, навпаки, посилюється здатність приєднувати їх, тобто *відновні властивості зменшуються, а окисні – зростають*.

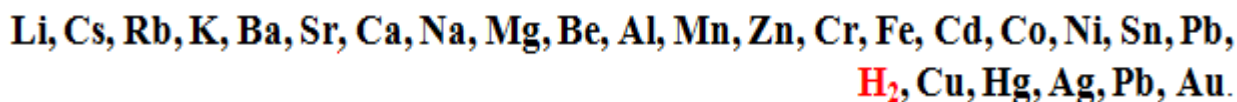
У головних підгрупах у міру збільшення заряду ядра зростає як кількість електронних шарів, так і радіус атома, зовнішні електрони розміщуються все далі від ядра і дужче екрануються внутрішніми електронними шарами. Через те полегшується віддавання електронів (отже, *посилюється відновна активність*) і ускладнюється їх приєднання (*послаблюються окисні властивості атомів елементів*).

### 2.5.1 ТИПОВІ ВІДНОВНИКИ

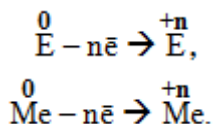
До типових відновників належать такі групи сполук.

1. *Нейтральні атоми*, на зовнішньому рівні яких міститься невелика кількість електронів (1-4): *метали та деякі неметали* (H<sub>2</sub>, B, C, Si). У цій групі відновників особливо важливими є метали ІА-, ІІА-підгруп, Al, Zn, Fe, а також лантаніди і актиноїди.

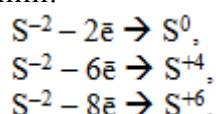
Відновні властивості металів у реакціях, що протікають у водних розчинах, зменшуються від початку до кінця певної послідовності, яка називається **ряд напруж металів**:



У хімічних реакціях неметали E<sup>0</sup> і метали Me<sup>0</sup> віддають електрони і окислюються за однією з загальних схем:

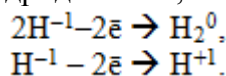


2. *Негативно заряджені іони неметалів E<sup>n-</sup>*, які здатні віддавати не тільки надлишкові електрони, але і власні електрони зі свого зовнішнього електронного шару. Наприклад, сульфід-іон може окислюватися до вільної сірки і навіть до більш високих ступенів окиснення, включаючи максимальний:

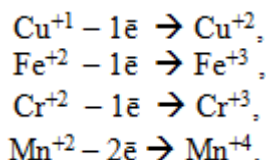


При однаковому негативному заряді відновна властивість іонів зростає із збільшенням атомного радіуса. Так, серед галогенід-іонів відновні властивості посилюються в ряді: Cl<sup>-1</sup> < Br<sup>-1</sup> < I<sup>-1</sup>, а фторид-іон F<sup>-1</sup> відновних властивостей взагалі не виявляє.

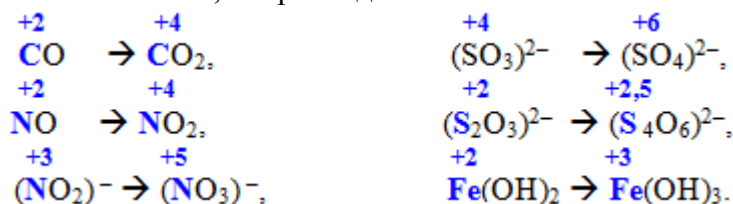
До цієї ж групи відновників належать також гідриди лужних та лужноземельних металів (NaN, CaH<sub>2</sub>), що містять гідрид-іон H<sup>-1</sup>, який легко окислюється:



3. *Іони деяких металів у низьких ступенях окиснення*, які здатні виявляти і більш високі ступені окиснення, наприклад:



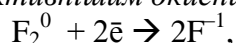
4. *Складні іони або молекули*, що містять атоми у проміжних ступенях окиснення, теж виявляють відновні властивості, наприклад:

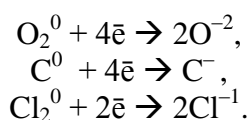


### 2.5.2 ТИПОВІ ОКИСНИКИ

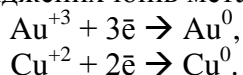
До типових окисників належать такі групи сполук.

1. *Нейтральні атоми і молекули неметалів*. Найсильніші окисники серед простих речовин містяться у VIIA- і VIA-підгрупах (атоми цих елементів можуть приєднувати відповідно один або два електрони), а найслабкіші – атоми елементів IVA-підгрупи, яким до набуття стабільної електронної конфігурації необхідно приєднати аж чотири електрони. У межах однієї підгрупи із зростанням порядкового номера окисні властивості зменшуються. Так серед галогенів окислювальна здатність послаблюється в ряді: F<sub>2</sub><sup>0</sup> > Cl<sub>2</sub><sup>0</sup> > Br<sub>2</sub><sup>0</sup> > I<sub>2</sub><sup>0</sup>, а найактивнішим окисником є фтор.



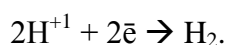


2. Позитивно заряджені іони металів, які здатні приєднувати електрони і відновлюватися. Окисні властивості іонів металів у реакціях, що перебігають у водних розчинах, зменшуються від кінця ряду напруг до його початку, тобто найсильнішими окисниками серед позитивно заряджених іонів металів є катіони золота (+3):

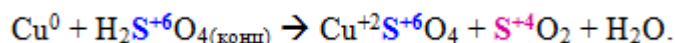
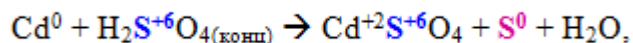
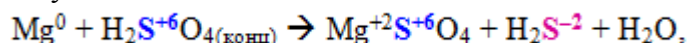


Якщо металу притаманні змінні ступені окиснення, то його окиснювальна властивість тим сильніша, чим вищий ступінь окиснення виявляють атоми метала. Наприклад,  $\text{Cu}^{3+}$  є більш сильним окисником, ніж  $\text{Cu}^{2+}$ .

3. Позитивно заряджені іони гідрогену  $\text{H}^+$ , що містяться у розчинах неокиснювальних кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розв})}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , органічні кислоти), виявляють окисні властивості, тому можуть окислювати метали, які стоять у ряді напруг до водню, а самі при цьому відновлюються:



4. Складні молекули чи іони, що містять атоми елементів у максимальному (або достатньо високому) ступені окиснення: кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  і  $\text{HNO}_3$  та їх солі; іони  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  тощо. При цьому глибина і характер відновлення залежать від умов реакції: типу відновника, концентрації реагенту, реакційного середовища, природи розчинника, температури. Наприклад, концентрована сульфатна кислота може відновлюватися різним чином залежно від положення металу в ряді напруг: чим активніший метал і чим вища концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тим глибше її відновлення, яке відбувається за однією із схем:



Розведена нітратна кислота теж може відновлюватися металами до різних продуктів, які містять атоми N в невисоких ступенях окиснення, наприклад:  $\text{N}^{+2}\text{O}$ ,  $\text{N}^{+1}_2\text{O}$ ,  $\text{N}^0_2$ ,  $\text{N}^{-3}\text{H}_3$  (або  $\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+5}\text{O}_3$ , якщо  $\text{HNO}_3$  береться у надлишковій кількості). У цьому випадку спостерігається зворотна залежність: чим активніший метал і чим сильніше розведена нітратна кислота  $\text{HNO}_3$ , тим глибше вона відновлюється.

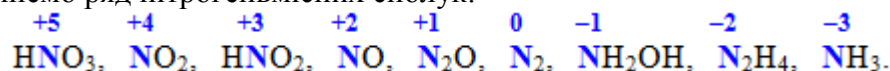
Характер відновлення перманганат-іона ( $\text{MnO}_4^-$ ) – сильного окисника, що широко застосовується в хімічних процесах, залежить від середовища: в кислому  $\text{MnO}_4^-$  відновлюється до  $\text{Mn}^{+2}$ , у нейтральному – до  $\text{Mn}^{+4}$ , у лужному – до  $\text{Mn}^{+6}$ .

### 2.5.3 ОКИСНО-ВІДНОВНА ДВОЇСТІТЬ

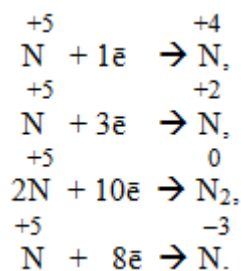
Ступінь окиснення атомів певного елемента у конкретній сполуці суттєво впливає на окисно-відновні властивості.

При підвищенні ступеня окиснення збільшується окиснювальна здатність атомів елемента, а при зниженні – навпаки, посилюються відновлювальні властивості.

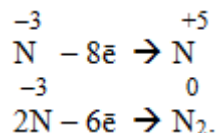
Розглянемо ряд нітрогенвмісних сполук:



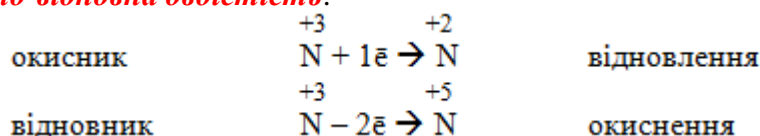
Нітратна кислота  $\text{HNO}_3$ , в якій нітроген (+5) виявляє максимальний ступінь окиснення, характеризується виключно окисними властивостями і може тільки відновлюватися за однією із схем:



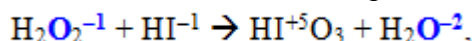
Амоніак  $\text{NH}_3$  містить атоми нітрогену (-3) у *мінімальному ступені окиснення*, тому він може бути *лише відновником* і здатний *тільки окислюватися*, наприклад:



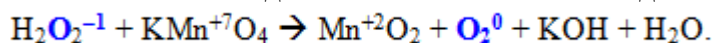
Сполуки, в яких N має *проміжний ступінь окиснення* (від +4 до -2), залежно від умов можуть виявляти як окисний, так і відновний характер – така властивість називається *окисно-відновна двоїстість*:



Деякі речовини, що містять атоми елементів у проміжному ступені окиснення, залежно від складу сполуки, з якою вони взаємодіють, можуть виявляти відновні або окисні властивості. Наприклад,  $\text{H}_2\text{O}_2$  та інші пероксиди з більш сильними відновниками поведуть себе як окисники і відновлюються внаслідок реакції, наприклад:

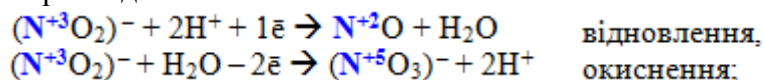


а з більш сильними окисниками – як відновники і окислюються під час реакції, наприклад:

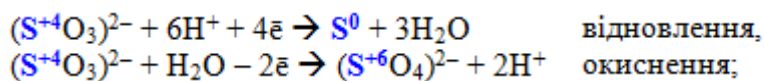


Аналогічні властивості характерні і для багатьох інших сполук:

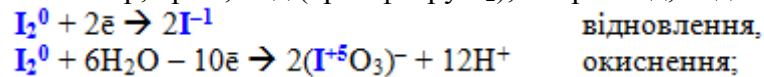
- нітритна (азотиста) кислота  $\text{HNO}_2$  та її солі нітриту, до складу яких входить нітрит-іон  $\text{NO}_2^-$ , наприклад:



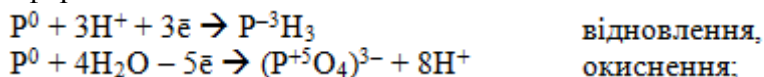
- сульфітна (сірчиста) кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$  та її солі сульфїти, що містять сульфїт-аніон  $\text{SO}_3^{2-}$ :



- вільні галогени хлор, бром, йод (крім фтору  $\text{F}_2$ ), наприклад, йод:



- вільний фосфор:



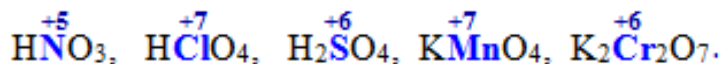
- вільна сірка:



Підсумовуючи розглянуті відомості про окисники та відновники, можна зробити загальний висновок:

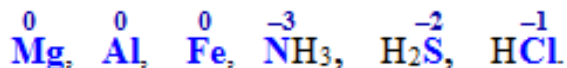
Атоми елементів, що мають *найвищий (максимальний) ступінь окиснення*, можуть лише *приєднувати електрони* і тому в окисно-відновних реакціях виявляють *виключно окиснювальні властивості*.

Наприклад:



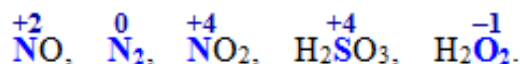
Атоми елементів, які мають **найнижчий (мінімальний) ступінь окиснення**, можуть лише віддавати електрони і тому виявляють тільки відновлювальні властивості.

Наприклад:



Атоми елементів, які мають **проміжний ступінь окиснення**, можуть як приєднувати електрони, так і віддавати їх, тому залежно від умов реакції здатні виявляти як окиснювальні, так і відновлювальні властивості – **окисно-відновна двоїстість**.

Наприклад:



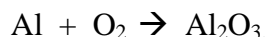
## 2.6 РІВНЯННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Будь-який окисно-відновний процес можна умовно поділити на дві напівреакції: окиснення і відновлення. Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно оцінити окисно-відновні властивості реагентів і визначити речовину-окисник, до складу якої входять атоми елемента у максимальному (або близькому до нього) ступені окиснення, та речовину-відновник, що містить атоми елемента в низькому ступені окиснення. Далі, виходячи з хімічного характеру кожного з цих елементів, слід спрогнозувати склад сполук, що утворюються внаслідок напівреакцій окиснення та відновлення, а також склад побічних продуктів, і розставити коефіцієнти.

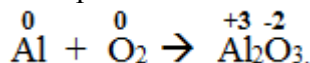
При складанні окисно-відновних реакцій застосовують два методи: електронного балансу та іонно-електронний. Обидва методи ґрунтуються на обов'язковій умові: *в окисно-відновних реакціях кількість електронів, що віддає відновник, повинна дорівнювати кількості електронів, яку приймає окисник.*

### 2.6.1 МЕТОД ЕЛЕКТРОННОГО БАЛАНСУ

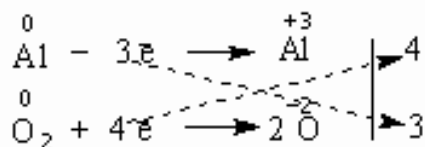
Досить велику кількість окисно-відновних реакцій неможливо урівняти простим підбором коефіцієнтів, тому частіше звертаються до *метода електронного балансу*. Для прикладу запишемо схему взаємодії між алюмінієм і киснем:



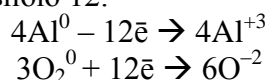
Оскільки баланс – це рівність, необхідно зрівняти кількість електронів, що віддає відновник, з кількістю електронів, що приєднує окисник. Для цього спочатку визначають ступені окиснення елементів до і після реакції:



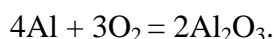
З порівняння ступенів окиснення видно, що атоми Al віддають електрони і набувають позитивного ступеня окиснення, а атоми O, навпаки, приєднують електрони і набувають негативного ступеня окиснення. Щоб одержати ступінь окиснення +3, атом алюмінію повинний віддати три електрони, а двом атомам кисеню для досягнення ступеня окиснення –2 необхідно прийняти чотири електрони, як показано на схемі:



Щоб кількості прийнятих і відданих електронів зрівнялися, кожний член першої напівреакції необхідно помножити на 4, а другої – на 3, внаслідок чого загальна кількість електронів в обох випадках стає рівною 12:

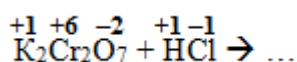


Отже, електронний баланс досягнуто. Одночасно зрівнялися кількості атомів кожного елемента до і після реакції. Після цього одержані коефіцієнти переносять у рівняння реакції:

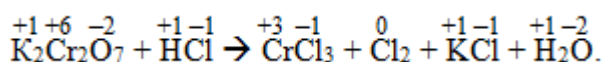


**Алгоритм методу електронного балансу** розглянемо докладніше на іншому прикладі – взаємодії калій дихромату з концентрованою соляною (хлоридною) кислотою.

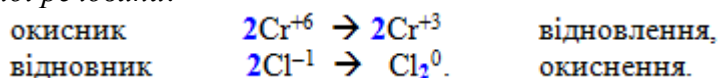
1. Записують у молекулярній формі реагуючі речовини, вказуючи ступені окиснення всіх елементів:



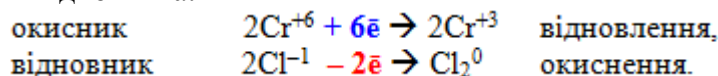
2. Визначають, яка сполука виступатиме у ролі окисника, а яка – відновника. У наведеному прикладі  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  містить хром (+6) у максимальному ступені окиснення, тому він може бути *тільки окисником*, який у кислому середовищі звичайно відновлюється до  $\text{Cr}^{+3}$ . А сполука  $\text{HCl}$ , в якій хлор (–1) виявляє мінімальний ступень окиснення, буде відновником. Найімовірніше, що хлор (–1) окиснюється до вільного хлору. Очевидно, що продуктами реакції будуть такі речовини:



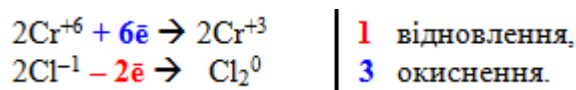
3. Зазначають елементи зі змінними ступенями окиснення, вказуючи елемент-окисник і елемент-відновник. При цьому враховують кількість атомів кожного елемента, що міститься у сполуці. Оскільки  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  має два атоми хрому (+6), то згідно із законом збереження маси і утворюватимуться будуть два атоми хрому, але вже в іншому ступені окиснення (+3), що обов'язково відображається коефіцієнтами. *Подвоєння кількості атомів за допомогою індексів застосовується тільки у випадку простої речовини:*



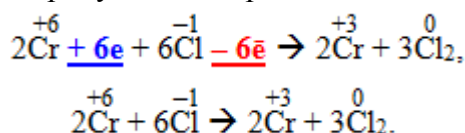
4. Розраховують загальні кількості електронів, що приймають атоми окисника і віддають атоми відновника:



5. Підбирають множники (основні коефіцієнти) для обох напівреакцій так, щоб після множення на них загальна кількість електронів, які приймає окисник, дорівнювала загальній кількості електронів, які віддає відновник. У схемі електронного балансу ці множники записуються за вертикальною рисою напроти відповідних напівреакцій:



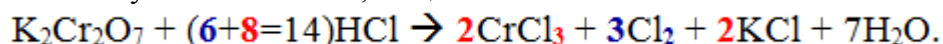
6. Помножують кожний член обох напівреакцій на знайдені основні коефіцієнти. Після цього складають рівняння напівреакцій (записуючи разом ліві частини, а потім через стрілку – праві) та скорочують електрони:



7. Переносять одержані коефіцієнти у схему окисно-відновної реакції:



8. Визначають коефіцієнти для тих речовин, атоми яких не змінили своїх ступенів окиснення. Слід звернути увагу, що не всі атоми хлору хлоридної кислоти відновлюються до  $\text{Cl}_2$ , частина їх витрачається на утворення солей  $\text{CrCl}_3$  і  $\text{KCl}$ , тому коефіцієнт перед  $\text{HCl}$  повинен ураховувати й ті атоми хлору (-1), які не змінили свого ступеня окиснення, як це показано на схемі:



Остаточню рівняння розглянутої окисно-відновної реакції набуває вигляду:

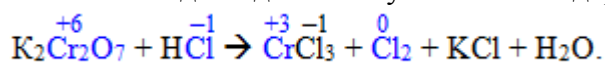


### 2.6.2 ІОННО-ЕЛЕКТРОННИЙ МЕТОД

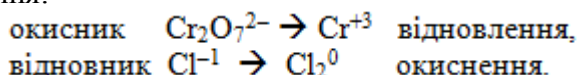
В основі іонно-електронного метода теж лежить принцип балансу електронів і однакової кількості атомів кожного елемента у лівій та правій частинах рівнянь напівреакцій окиснення та відновлення. Однак при складанні напівреакцій спираються не на кількість окремих атомів, а на кількість іонів і молекул, до складу яких входять атоми елементів зі змінними ступенями окиснення. Оскільки іони і молекули найчастіше містять атоми O і H, то для зрівнювання кількості атомів кисню і водню ліворуч і праворуч дописують формули іонів  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  або молекули  $\text{H}_2\text{O}$ .

Застосуємо іонно-електронний метод на тому ж самому прикладі взаємодії калій дихромату з концентрованою соляною (хлоридною) кислотою.

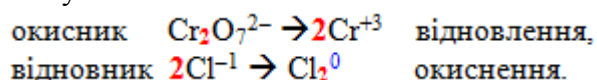
1. Визначають ступені окиснення атомів елементів і виділяють формули тих іонів і молекул (якщо сполука не дисоціює на іони), що містять атоми елементів зі змінними ступенями окиснення. На схемі відповідні молекули та іони підкреслені:



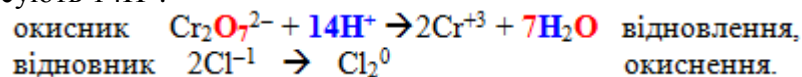
2. Записують окремо формули іонів-окисників (у нашому прикладі це  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) та іонів-відновників ( $\text{Cl}^{-1}$ ), а після стрілки – формули частинок, що є продуктами процесів відновлення і окиснення:



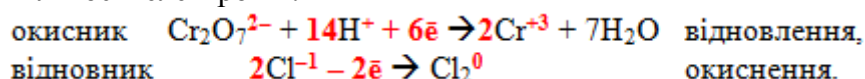
3. За допомогою проміжних коефіцієнтів зрівнюють ліворуч і праворуч кількості атомів елементів, що змінили ступені окиснення:



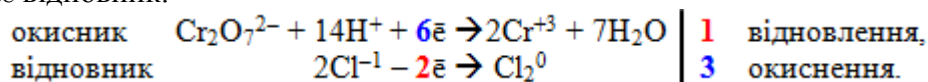
4. В напівреакції окиснення кількість атомів хлору в обох частинах рівняння однакова, а в напівреакції відновлення праворуч не вистачає семи атомів O, тому там слід дописати  $7\text{H}_2\text{O}$ . Однак при цьому додатково з'являється чотирнадцять атомів водню, тому ліворуч дописують  $14\text{H}^+$ :



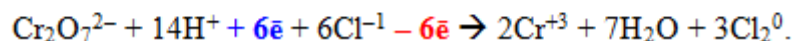
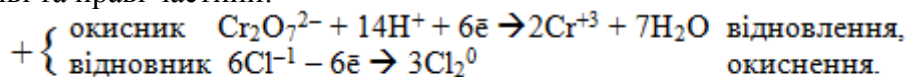
5. Після зрівнювання кількості атомів всіх елементів слід досягти рівності сумарних зарядів у лівих і правих частинах обох напівреакцій шляхом додавання чи віднімання відповідної кількості електронів:



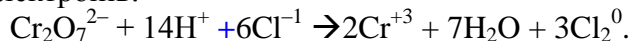
6. Підбирають множники для обох напівреакцій так, щоб після множення на них загальна кількість електронів, які приймає окисник, дорівнювала загальній кількості електронів, які віддає відновник.



7. Перемножують на знайдені множники кожний член обох напівреакцій і складають окремо ліві та праві частини:



Після скорочення електронів:



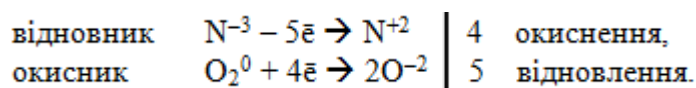
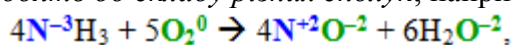
8. Переносять коефіцієнти у молекулярне рівняння реакції і підбирають необхідні коефіцієнти перед формулами решти речовин (у цьому прикладі – KCl):



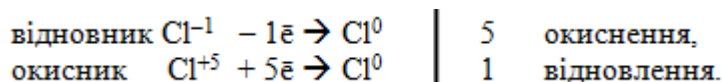
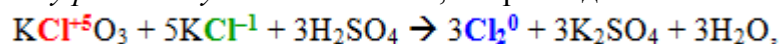
### 2.6.3 ТИПИ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Окисно-відновні реакції поділяють на три основні типи.

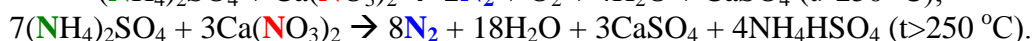
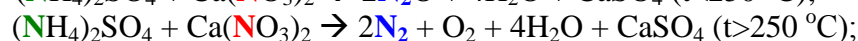
1. **Міжмолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу різних сполук, наприклад:



До цього типу належить ще один вид взаємодії: **міжмолекулярна конмутація** – окисно-відновна реакція, що проходить між різними речовинами, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення, наприклад:

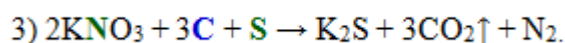
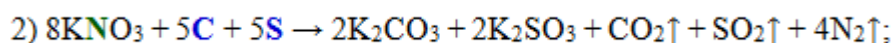
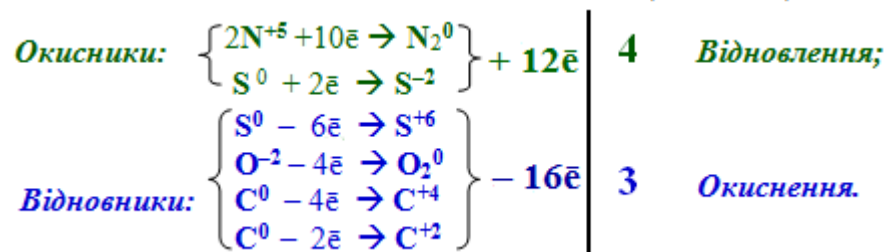
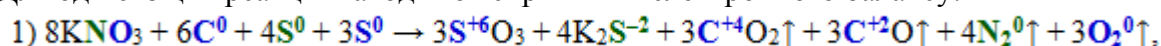


Як інші приклади міжмолекулярної конмутації можна навести процеси, що відбуваються при нагріванні до різних температур суміші амоній сульфату і кальцій нітрату. При цьому окисно-відновні взаємодії перебігають між атомами нітрогену (–3) сполуки-відновника ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) та іншими атомами нітрогену (+5) сполуки-окисника (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>):



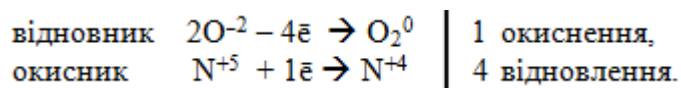
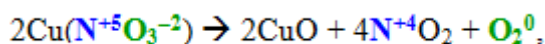
Досить часто міжмолекулярні реакції проходять за участю декількох окисників чи відновників, що необхідно ураховувати при складанні електронного балансу. Наприклад, під час вибуху чорного пороху одночасно відбуваються три реакції (в рівняннях відновники виділені синім, а окисники – зеленим шрифтом).

Для однієї з цих реакцій наводимо всі рівняння електронного балансу:

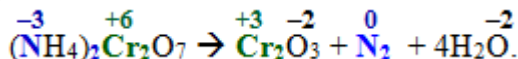


2. **Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу однієї сполуки, наприклад:

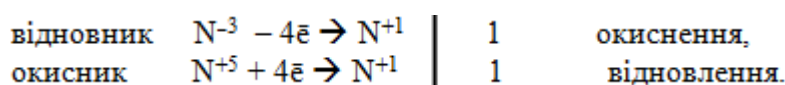
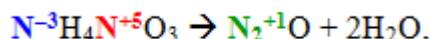




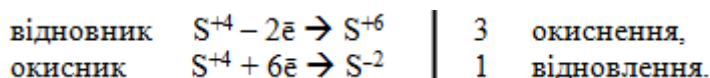
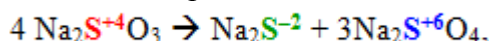
Яскравим прикладом внутрішньомолекулярного типу окисно-відновних реакцій є розклад амоній дихромату; при цьому окисник ( $\text{Cr}^{+6}$ ) і відновник ( $\text{N}^{-3}$ ) входять до складу однієї сполуки:



До цього типу належать і так звана **внутрішньомолекулярна конмутація** – розкладання речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення. Як приклад внутрішньомолекулярної конмутації можна згадати розкладання амоній нітрату ( $\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+5}\text{O}_3$ ), який містить атоми нітрогену (-3) і нітрогену (+5). Залежно від умов реакція може проходити по-різному. Так, при температурі близько 200°C вона перебігає за схемою:



3. **Диспропорціонування** (або **дисмутація**) – окисно-відновні реакції, які супроводжуються одночасним зменшенням і збільшенням ступеня окиснення атомів одного й того ж самого елемента, що входить до складу молекул однієї сполуки. Реакціям диспропорціонування підлягають лише речовини, що містять атоми елемента у проміжному ступені окиснення, наприклад:



## 2.7 НАПРЯМОК ПЕРЕБІГУ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Обидва методи – і електронного балансу, й іонно-електронний – дозволяють розставити коефіцієнти і встановити стехіометричні співвідношення між речовинами в окисно-відновних реакціях, але не дають ніяких відомостей про реальну можливість їх перебігу. На підставі обчислення термодинамічних функцій будь-якої хімічної реакції можна зробити висновок про принципову можливість її самочинного протікання за умови зменшення енергії Гіббса ( $\Delta G^0 < 0$ ). Однак для окисно-відновних реакцій зручніше користуватися електрохімічним методом. Сутність його полягає у тому, що кожна окисно-відновна система характеризується власним значенням стандартного електродного потенціалу  $\varepsilon^0$  (інколи він позначається іншою грецькою буквою –  $\varphi^0$ ), величини яких наводяться у спеціальній літературі (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем

Напівреакція (відновлення окисненої форми)	Стандартний електродний потенціал $\varepsilon^0$ , В
$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,574
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,531
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,495
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,360
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36

$O_2^0 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,07
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54
$NO_3^- + 2H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,78
$O_2^0 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,401
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	+0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	+0,15
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	+0,14
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,48
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,826
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93

В умовному запису стандартного електродного потенціалу окисно-відновної системи спочатку вказують її окиснену форму, а потім через косу риску – відновлену, не зважаючи на те, якому процесу (окиснення чи відновлення) піддається система. Наприклад, у прямій реакції



окисником є кисень, відновником – хлороводень, а у зворотній реакції окисником є хлор і відновником – вода. Однак і для прямої, і для зворотної реакції стандартні електродні потенціали мають однаковий вигляд:

$$\mathcal{E}^{\circ}(Cl_2/2Cl) = 1,36 \text{ В}, \quad \mathcal{E}^{\circ}(O_2^0+4H^+/2H_2O) = +1,229 \text{ В}.$$

З позицій електрохімії *можливий самочинний перебіг такої окисно-відновної реакції, для якої **електрорушійна сила окисно-відновної системи** є додатною, тобто  $E > 0$* . А ЕРС обчислюється за різницею електродних потенціалів окисника і відновника:

$$E = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{окисника}} - \mathcal{E}^{\circ}_{\text{відновника}}.$$

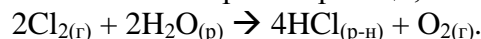
Тоді для прямої реакції, в якій окисником є  $O_2$ , електрорушійна сила дорівнює:

$$E_{\text{прям}} = \mathcal{E}^{\circ}(O_2^0+4H^+/2H_2O) - \mathcal{E}^{\circ}(Cl_2/2Cl) = 1,229 - 1,36 = -0,131 \text{ В},$$

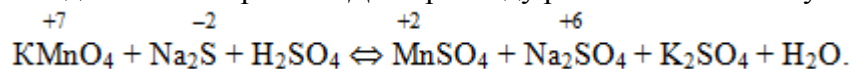
а для зворотної, в якій роль окисника відіграє  $Cl_2$ , ЕРС становить:

$$E_{\text{звор}} = \mathcal{E}^{\circ}(Cl_2/2Cl) - \mathcal{E}^{\circ}(O_2^0+4H^+/2H_2O) = 1,36 - 1,229 = +0,131 \text{ В}.$$

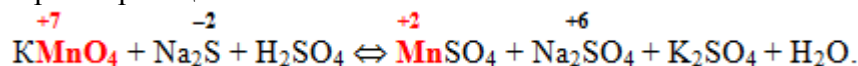
Оскільки додатною є величина ЕРС зворотної реакції, то відбувається саме вона:



Отже, для визначення напрямку перебігу реакції на основі обчислення ЕРС прямої та зворотної реакцій, спочатку необхідно встановити, яка сполука відіграє роль окисника, а яка – відновника для обох напрямків. Для прикладу розглянемо систему



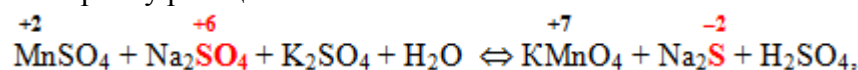
Внаслідок прямої реакції



ступінь окиснення знижується у атомів мангану (від +7 до +2), тому речовиною-окисником у прямій реакції є калій перманганат  $KMnO_4$ , для якого довідкове значення стандартного окисно-відновного потенціалу складає:

$$\mathcal{E}^{\circ}(MnO_4^-+8H^+/Mn^{2+}+4H_2O) = +1,531 \text{ В}.$$

Якщо взяти зворотну реакцію



то внаслідок неї ступінь окиснення зменшується у атомів сульфуру (від +6 до -2), тому речовиною-окисником для зворотної реакції є вже інша сполука – натрій сульфат  $Na_2SO_4$ , для якого стандартний окисно-відновний потенціал дорівнює:

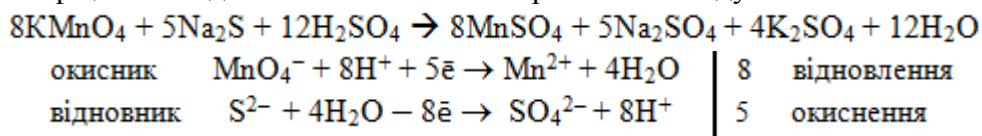
$$\mathcal{E}^{\circ}(SO_4^{2-}+8H^+/S^{2-}+4H_2O) = +0,15 \text{ В}.$$

Тепер необхідно обчислити величини електрорушійної сили для прямої ( $E_{\text{прям}}$ ) та зворотної реакцій ( $E_{\text{звор}}$ ):

$$E_{\text{прям}} = \varepsilon^{\theta}(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) - \varepsilon^{\theta}(\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ / \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}) = 1,531 - 0,15 = 1,481\text{В};$$

$$E_{\text{звор}} = \varepsilon^{\theta}(\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ / \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}) - \varepsilon^{\theta}(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = 0,15 - 1,531 = -1,481.$$

Як видно, значення електрорушійної сили для прямої реакції є додатним ( $E_{\text{прям}} > 0$ ), а для зворотної – від’ємним ( $E_{\text{звор}} < 0$ ), тому можна написати відповідне рівняння реакції і розставити коефіцієнти за допомогою іонно-електронного методу:



Таким чином, при визначенні напрямку перебігу реакції в будь-якій окисно-відновній системі слід пам’ятати, що значення термодинамічної функції ( $\Delta G^0 < 0$ ) тільки вказує на *можливий* напрямок процесу, електрохімічні обчислення ( $E > 0$ ) є справедливими для реакцій у водних розчинах, а остаточний висновок про дійсний напрямок перебігу реакції можна зробити тільки беручи до уваги ще й кінетичні закономірності.

## 2.8 ВИСНОВКИ

Кожна речовина має певний склад і будову, характеризується фізичними і хімічними властивостями. Якісний і кількісний склад речовини виражається за допомогою хімічних формул. Фізичні властивості речовини – це колір, запах, густина, розчинність, температури кипіння та плавлення, агрегатний стан тощо. Хімічні властивості речовини – це здатність особливим чином вступати у хімічну взаємодію з певним колом інших хімічних речовин і розкладатися при різкому зміненні температурного режиму.

Фізичні явища – це зміни агрегатного стану, розміру, положення чи форми тіла, які не супроводжуються зміною складу речовини, структуру молекул чи утворенням нових продуктів. Хімічні явища, або хімічні реакції – це змінення складу і структури речовин, при якому одні речовини перетворюються в інші, але атомні ядра залишаються незмінними. Для опису хімічних реакцій застосовують рівняння хімічних реакцій. Рівняння хімічної реакції – це умовний запис, в якому за допомогою хімічних формул сполук і стехіометричних коефіцієнтів зазначають склад і кількість вихідних речовин і продуктів реакції.

Існує велика кількість класифікації хімічних реакції залежно від специфічної ознаки, що розглядається. Згідно з класифікацією за ознакою зміни кількості і складу речовин хімічні реакції бувають такими: розкладу, сполучення, обміну, заміщення. За валентним станом речовин реакції поділяють на окисно-відновні та невалентних перетворень, а за напрямком перебігу – на оборотні та необоротні. Класифікація за фазовим станом розглядає гомогенні і гетерогенні реакції, за енергетичними ефектами – термохімічні (у тому числі екзо- і ендотермічні), фотохімічні, електрохімічні реакції. Крім того, відомі й інші класифікації хімічних реакцій.

Окисно-відновні реакції супроводжуються зміною ступенів окиснення у атомів одного чи декількох елементів. Ступінь окиснення – це не реальний, а гіпотетичний заряд на атомі, визначений з припущення, що кожний атом у молекулі знаходиться у вигляді самостійного іона. Для розрахунків ступенів окиснення користуються спеціальними правилами, важливіше з яких полягає у тому, що ступінь окиснення індивідуальних атомів і простих речовин завжди дорівнює нулю. У складних сполуках деякі елементи можуть виявляти постійний ступінь окиснення, наприклад: лужні метали (+1), лужноземельні

метали (+2), алюміній (+3). Але для більшості елементів характерними є змінні ступені окиснення.

Окисно-відновні реакції – це нерозривне сполучення процесів окиснення (віддавання електронів) і відновлення (приєднання електронів). Одне неможливе без іншого. Окислювальні та відновлювальні здатності елементів перебувають у прямій залежності від будови атома і величини ступеня окиснення. Атоми одного елемента у максимальному ступеню окиснення можуть бути тільки окисниками, у мінімальному – тільки відновниками, а в проміжному – виявляти окисно-відновну двоїстість і здатність до диспропорціонування.

Для розстановки коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції найчастіше застосовують метод електронного балансу, сутність якого зводиться до зрівнювання кількості електронів, відданих відновником і прийнятих окисником. Інколи розстановку коефіцієнтів проводять за допомогою іонно-електронного метода, в якому розглядають не окремі атоми, а іони і молекули, що містять атоми елементів зі змінними ступенями окиснення.

Залежно від того, до складу яких вихідних сполук входять атоми елемента-окисника і елемента-відновника, всі окисно-відновні реакції поділяються на три типи: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та диспропорціонування. Перші два типи (міжмолекулярні та внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції) мають окрему групу – реакції конмутації, при яких окисником і відновником виступають атоми одного елемента, що перебувають у різних ступенях окиснення.

Напрямок перебігу окисно-відновної реакції можна визначити на основі термодинамічних розрахунків чи при порівнянні стандартних електродних потенціалів відповідних окисно-відновних систем.

## 2.9 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Охарактеризуйте поняття «хімічна формула» і «рівняння хімічної реакції». Яку інформацію містить хімічна формула і рівняння хімічної реакції?
2. У чому полягає різниця між фізичними і хімічними явищами, фізичними і хімічними властивостями?
3. Виберіть хімічні явища: плавлення заліза, розчинення заліза в хлоридній кислоті, горіння сірки, плавлення сірки, випаровування води, подрібнення крейди у порошок, розчинення крейди в кислоті.
4. На які типи поділяються хімічні реакції залежно від кількості і складу речовин? Дайте визначення кожного типу реакції, наведіть відповідні приклади.
5. Які зміни супроводжують хімічну реакцію: а) зміна агрегатного стану; б) зміна забарвлення; в) зміна положення тіла; г) змінення об'єму; д) виділення чи поглинання теплоти; е) утворення осаду; є) виділення газу; ж) зміна форми тіла.
6. Визначте тип хімічної реакції:

а) $C + O_2 \rightarrow CO_2 \uparrow$ ;	е) $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$ ;
б) $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2 \uparrow$ ;	ж) $2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2 \downarrow$ ;
в) $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ ;	з) $CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$ ;
г) $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ ;	и) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2HCl$ ;
д) $KCl + AgNO_3 \rightarrow KNO_3 + AgCl \downarrow$ ;	к) $NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$ .
7. На які типи поділяються хімічні реакції за валентним станом атомів
8. Які реакції називаються необоротними, а які – оборотними? Перелічіть умови необоротного перебігу реакцій.
9. Що в хімічній термінології називається фазою? Чи завжди співпадають поняття «агрегатний стан» і «фазовий стан»? На які типи поділяють хімічні реакції залежно

- від фазового стану речовин в реакційній системі? Наведіть приклади гомогенних і гетерогенних реакцій.
10. На які типи поділяються хімічні реакції за енергетичними ефектами. Охарактеризуйте особливості кожного типу.
  11. Які реакції називаються окисно-відновними?
  12. Що називається ступенем окиснення? Чому ця величина є формальною?
  13. Перелічіть основні правила щодо визначення ступенів окиснення атомів елементів у простих і складних сполуках та в іонах.
  14. Який ступінь окиснення називаються вищим (максимальним), а який – нижчим (мінімальним)?
  15. Як можна встановити вищий і нижчий ступені окиснення атомів будь-якого елемента залежно від його положення в періодичній системі Д.І.Менделєєва?
  16. Назвіть вищі і нижчі ступені окиснення для елементів: N, S, Cl, F, O, As.
  17. Обчисліть ступені окиснення елементів у сполуках:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{NbO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
  18. Обчисліть ступені окиснення елементів в іонах:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $\text{MnO}_3^{2-}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ .
  19. Охарактеризуйте процеси окиснення і відновлення.
  20. Що називається окисником, а що – відновником?
  21. Охарактеризуйте групи сполук, що належать до типових окисників і до типових відновників.
  22. В якому випадку атоми елементів можуть виявляти окисно-відновну двоїстість? У чому вона полягає? Наведіть приклади.
  23. Які властивості в окисно-відновних реакціях виявляють атоми елементів у вищих, нижчих і проміжних ступенях окиснення?
  24. Які процеси – окиснення чи відновлення – відбуваються під час таких перетворень:
    - а)  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$ ;
    - б)  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ ;
    - в)  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{FeS}$ ;
    - г)  $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_3^{2-}$ ;
    - д)  $\text{PH}_4^+ \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ;
    - е)  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow \text{CrSO}_4$ ;
    - ж)  $\text{Cr}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ ?
  25. У чому сутність метода електронного балансу?
  26. На які типи поділяються окисно-відновні реакції? Охарактеризуйте кожний тип, наведіть приклади.
  27. До якого типу належить окисно-відновна реакція, в якій атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу різних сполук?
  28. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, але мають різні ступені окиснення і входять до складу різних сполук?
  29. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, але мають різні ступені окиснення і входять до складу однієї сполуки?
  30. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника мають різні ступені окиснення, але входять до складу однієї сполуки?
  31. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, перебувають в одному ступені окиснення і входять до складу однієї сполуки?