

MÖVZU 7 OKSIDLƏŞMƏ-REDUKSIYA REAKSIYALARI

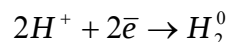
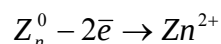
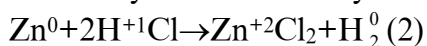
Məlumdur ki, bəsit maddədə atomun ətrafında elektron buludunun hərəkəti eyni olduğu halda, birləşmələr də qeyri-bərabər olur. İon birləşmədə bu qeyri-simmetriklik maksimum, polyar-kovalent birləşmədə isə qismən baş verir. Birləşməni əmələ gətirən atomlar arasında elektronların qeyri-bərabər paylanması oksidləşmə adlanır. Bu zaman elektronu başqa atoma yönələn element müsbət oksidləşməyə, başqa elementin elektronunu özünə tərəf yönəldən element isə mənfi oksidləşməyə məruz qalır.

Bir element atomundan başqa element atomuna yönəldilən elektronların sayına elementin oksidləşmə dərəcəsi deyilir. Buna bəzən oksidləşmə ədədi də deyirlər. Qələvi metallar (+1), qələvi-torpaq metalları (+2) və flüor (-1) dəyişməyən oksidləşmə dərəcəsi göstərilir. H üçün əksər birləşmələrdə +1, lakin hidridlərdə -1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Oksigenin oksidləşmə dərəcəsi -2, peroksidlərdə -1, oksigen flüoriddə, (OF₂) +2-dir ozonda isə +4 göstərir. Dəyişkən oksidləşmə dərəcəsi göstərən elementlərin formuluna əsasən onun oksidləşmə dərəcəsini hesablamaq olar.

Kimyəvi reaksiyaları – qarşılıqlı təsirdə olan maddələri təşkil edən elementlərin oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsinə görə 2 qrupa ayrılırlar:

1. reaksiya zamanı heç bir elementin oksidləşmə dərəcəsi dəyişmir. Məs.,
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1)

2. Reaksiya zamanı bir və ya bir neçə elementin oksidləşmə dərəcəsi dəyişir. Məs,



Oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsilə gedən reaksiyalara oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları deyilir.

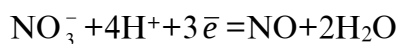
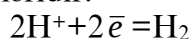
Tərkibinə oksidləşdirici element daxil olan maddə reduksiyaedici, reduksiyaedici maddə daxil olan maddə isə oksidləşdirici adlanır. Deməli, sink reduksiyaedici, HCl isə oksidləşdirici maddələrdir. Kimyəvi reaksiya zamanı elektronların ümumi sayı dəyişmir. Reduksiyaedicinin verdiyi elektronların sayı, oksidləşdiricinin aldığı elektronların sayına bərabərdir. Reaksiya tənliklərini də düzəltəndə bundan istifadə edilir (elektron balansı).

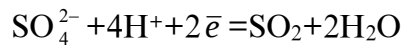
Ən mühüm oksidləşdirici və reduksiyaedicilər.

Hər bir elementin yüksək oksidləşmə dərəcəsi olan birləşməsi reduksiyaedicidir. Metallar ancaq müsbət oksidləşmə dərəcəsinə malikdirlər. Məsələn, sərbəst metallar və onların aşağı oksidləşmə dərəcəsi göstərdikləri birləşmələr (Fe⁺², Sn⁺², Cr⁺², Cu⁺) reduksiyaedicidirlər.

Metalların o birləşmələri oksidləşdiricidirlər ki, yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik olsunlar. Məsələn: Təcrübədə CuSO₄, HgCl₂, PbO₂, FeCl₃, K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇, KMnO₄, MnO₂ və s. oksidləşdirici kimi işlədilir.

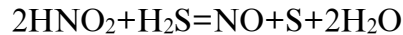
Qeyri-metallar müsbət və mənfi oksidləşmə dərəcəsi göstərilir. Yüksək müsbət oksidləşmə dərəcəsi olan qeyri-metal olan birləşmələr oksidləşdirici, mənfi oksidləşmə dərəcəli qeyri-metal olan birləşmələr isə reduksiyaedicidirlər. Qeyri-metallardan qüvvətli oksidləşdiricilər VI və VII qrupun əsas yarımqrup elementləridir. Çünki onlar yüksək elektromənfi elementlərdir. Təcrübədə oksidləşdirici kimi oksigen, xlor və bromdan geniş istifadə edilir. HCl, HNO₃, H₂SO₄ – turşuları da oksidləşdirici kimi geniş tətbiq edirlər. HCl və zəif H₂SO₄-da oksidləşdirici element hidrogen, qatı HNO₃ və H₂SO₄- isə müvafiq olaraq azot və kükürd elementləridir:





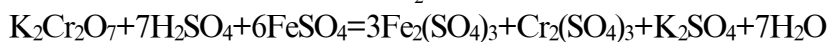
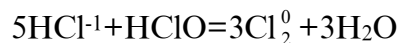
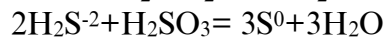
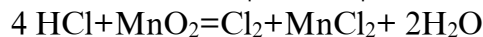
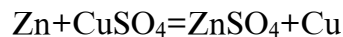
H_2O_2 , KClO_3 , KClO_4 -oksidləşdirici kimi istifadə edilir.

Oksidləşmə dərəcəsi aralıq qiymət alan elementi olan birləşmələr həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici ola bilərlər. Əgər element oksidləşmə dərəcəsi aralıq qiymətindən artırsa, onda oksidləşmə dərəcəsinə aralıq qiymətdən azaldan reduksiya prosesi gedir. Məsələn, azotun -3 -dən (NH_3) $+5$ -ə (HNO_3) qədər oksidləşmə dərəcəsi olan birləşmələri məlumdur. Ona görə onun $+3$ olan birləşməsi (HNO_2) oksidləşərək HNO_3 , reduksiya olunaraq NO keçir. Məs.,

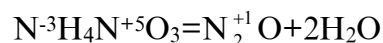
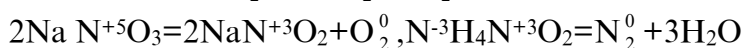
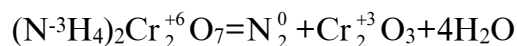
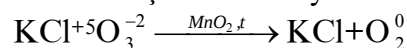


Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını 3 qrupa bölürlər:

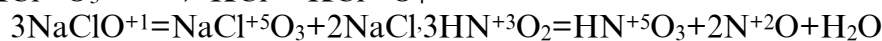
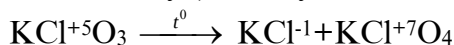
1. Atomlar və ya molekullar arasındakı oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Belə reaksiyalarda oksidləşdirici və reduksiyaedici müxtəlif maddələr atom və molekulları ola bilər.



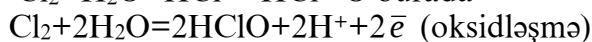
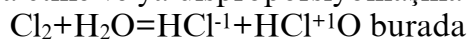
2. Molekul daxili oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları.



3. Disproporsionlaşma (dismutasiya, kommutasiya) reaksiyaları



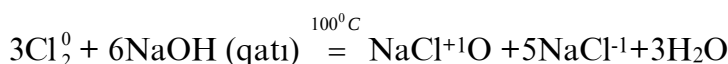
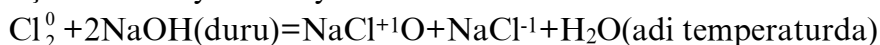
Tərkibində aralıq oksidləşmə dərəcəsi olan element atomu olan birləşmələrdə həmin element həm oksidləşə, həm də reduksiya oluna bilər. Bu proses özünü oksidləşmə və özünü reduksiya etmə və ya disproporsionlaşma adlanır. Məsələn,



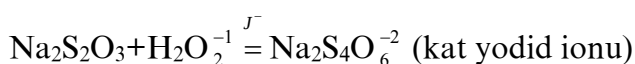
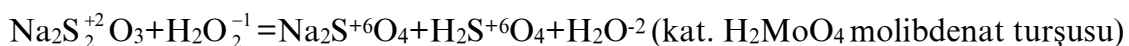
Bəzi maddələri qızdırdıqda molekul daxili oksidləşmə-reduksiya gedir. Məsələn, $2\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2} = 2\text{H}_2^0 + \text{O}_2^0$ burada oksigen oksidləşir, hidrogen isə reduksiya olunur.

Oksidləşmə-reduksiya proseslərinə təsir edən amillər.

Temperatur, qatılıq, maddənin təbiəti, katalizator və mühitin turşuluq dərəcəsi oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına təsir edir.

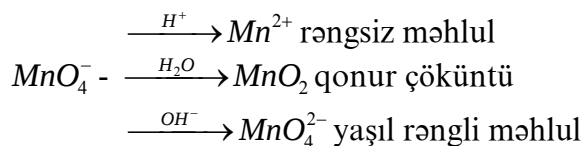


Katalizatorun təsiri:



natrium tetratonat

Mühitin təsir:



Eyni maddə həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici ola bilər, məsələn,



Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tənliklərində əmsalların iki üsulla düzəldirlər.

HİDROGEN

Elementlərin xassələrinin sistematik öyrənilməsi hidrogenin xassələrinin öyrənilməsindən başlanır, başqa elementlərlə müqayisədə onun atom quruluşu çox sadədir. Onun elektron konfigurasiyası $1s^1$ vəziyyətindədir. Hidrogen atomunun nisbətən sadə quruluşda olması heçdə onun kimyasının da sadə olması demək deyil. Əksinə, onun kimyası başqa elementlər kimyasından çox fərqlənir. Onu başqa elementlərdən fərqləndirən əsas xüsusiyyət (heliumdan başqa) onun yeganə valent elektronunun bilavasitə nüvənin təsir dairəsində olmasıdır. Müsbət yüklü hidrogen ionu H^+ -elementar hissəciyi olan protondur.

Hidrogeni qələvi metallara yaxınlaşdıran xüsusiyyət onun məhlulda hidratlaşaraq müsbət biryüklü H^+ ionuna çevril-məsidir. Ancaq $H^+_{(q)}$ ionu sərbəst halda protondur, onun qələvi metal ionları ilə ümumi bir şeyi yoxdur. Bundan başqa hidrogen atomunun ionlaşma enerjisi qələvi metal atomlarının ionlaşma enerjisindən çoxdur.

Əgər hidrogen atomunun xarici elektron təbəqəsini tamamlamağa bir elektronu satışmadığını nəzərə alsaq, -hidrogen VII qrupda yerləşməlidir. Bundan başqa hidrogen atomu halogenlər kimi yüksək ionlaşma enerjisi ilə xarakterizə olunur. Hidrogenin bir element kimi cədvəldə bu və ya başqa qrupda yerləşməsi şərtidir.

Hidrogen atomunun ionlaşma enerjisi (1312 kC/mol) həddindən artıq yüksəkdir, hidrogen (1) birləşmələri, ən qüvvətli oksidləşdirici olan flüoddən başqa. Oksigen kimi ion rabitəli birləşmələr əmələ gətirə bilmir.

Beləliklə, hidrogen qeyri-metaldir. Birləşmələrdə 0, -1 və +1-oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Hidrogen təbiətdə çox geniş yayılmışdır. Onun yer qabığında miqdarı 30 mol.%-dir. O suyun, gil, daş və boz kömürün, neftin və s. tərkibində, həmçinin canlı və bitki orqanizmində də olur. Hidrogenə sərbəst halda təsadüfi hallarda (vulkan və təbii qazlarda) rast gəlinir. Hidrogen ən çox kosmosda yayılmış elementdir: günəşin kütləcə yarısını və ulduzların böyük əksəriyyətinin tərkibini təşkil edir. Günəş sistemində Yupiter və Saturn əsas etibarilə hidrogendən ibarətdir. O atmosferdə bir sıra planetlərin, kom-etlərin, qaz tütülərinin və ulduzlararası qazlarda da mövcuddur.

Hidrogenin kütlə ədədi 1, 2 və 3 olan izotopları var:

H	$^2D(^2H)$	$^3T(^3H)$
(p)e	(p+n)e	(p+2n)e
Protium	deyterium	tritium

Protium və deyterium –stabil izotoplardır. Təbii hidrogen birləşmələrinin normal izotoplarının tərkibi $D:H=1:6800$ (atom miqdarı) nisbətindədir.

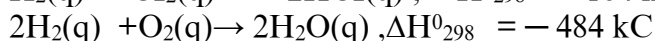
Tritium – β -radioaktivdir, yarımparçalanma dövrü $T_{1/2}=12,26$ il.



Belə təsəvvür edilir ki, bu reaksiya atmosferdə 3He izotopu üçün əsas mənbə hesab edilir. Atmosferdəki hidrogendə tritiumun miqdarı $4 \cdot 10^{-15}$ (mol. faiz). Atmosfer çöküntülərində isə $\sim 3 \cdot 10^{-18}$ (mol. faiz) - olur, kosmik şüaların təsiri ilə baş verən nüvə reaksiyaları əsasında əmələ gəlir. Tritiumu süni surətdə $^6Li(n, x)^3T$ reaksiyası əsasında almaq olar.

Bir elektrona malik hidrogen iki-atomlu molekula əmələ gətirir, həyəcanlanmamış halda elektron konfigurasiyası $1s^1$. Buna görə də yüngül hidrogen molekulu protiumdur. Ağır hidrogen - deyteriumdan D_2 , tritiumdan T_3 .

Hidrogen molekulu davamlılığı, kiçik polyar-lığı, kiçik ölçüsü və az kütləyə malik olması ilə fərqlənir. Buna görə də hidrogen heliumla müqayisədə çox kiçik ərimə ($-259,1^{\circ}\text{C}$) və qaynama temperaturuna ($-252,6^{\circ}\text{C}$) malikdir. Elə bu səbəbdən də o suda və üzvi həlledicilərdə cüzi miqdarda həll olur. Bərk hidrogen molekulyar qəfəslidir (şədvəl 28 bax). Yüksək dissosiasiya enerjisinə (435 kC/mol) malik hidrogen molekulu H_2 2000°C –dən yuxarı temperaturda atomlara parçalanır. Bir halda ki, hidrogen müsbət və mənfi oksidləşmə dərəcəsi göstərir, deməli o həm oksidləş-dirici, həm də reduksiyaedici xassə göstərə bilər. Adi şəraitdə molekulun davamlılığına görə aktivliyi azalır və yalnız flüorla birləşir. Qızdırdıqda o, bir çox qeyri-metallarla, xlor, brom, oksigen və b. ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

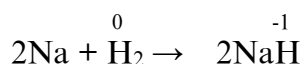


Ona görə də bir çox oksid və hidrokisidlərə münasibətdə hidrogen reduksiyaedicilik xassə göstərir.



Bu səbəbdən oksid və halogenidlərdən bir sıra bəsit maddələrin alınmasında hidrogen reduksiyaedici kimi tətbiq olunur.

Oksidləşdirici kimi hidrogen aktiv metallarla qarşılıqlı təsirdə özünü göstərir:



Hidrogen oksidləşdirici kimi çıxış etdikdə özünü halogen kimi aparır və analoji olaraq halogen hidridlər əmələ gətirir. Buna görə də hidrogenin oksidləşdiricilik qabiliyyəti halogenlərdən azdır. Bu səbəblərdən də aktiv metalların, qələvi və qələvi torpaq metalların hidridləri ion xarakterlidir. İon hidridlər, məsələn KH və CaH_2 yüksək ərimə istiliyinə malik ağ rəngli kristallik maddələrdir, yəni duzlardır. Onların ərintiləri yüksək elek-trik keçiriciliklə xarakterizə olunurlar. I qrupun s- elementlərinin hidridləri bu elementlərin əksəriyyət halogenidləri kimi NaCl quruluş tiplidirlər. Kimyəvi xassələrinə görə ion hidridlər, özlərini əsas kimi aparırlar.

Kovalent rabitəli hidridlərin hidrogenin özünə nisbətən elektromənfilikləri az olan qeyri-metallarla əmələ gətirdiyi birləşmələrdir.

Kovalent rabitəli hidridlərə misal- SiH_4 və BH_3 göstərmək olar. Kimyəvi təbiətinə görə qeyri-metal hidridləri turş xassəli birləşmələrdir.



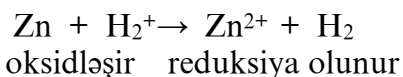
Hidrogen atomunun müsbət polyarlığı, onun çoxsaylı kovalent rabitəli birləşmələrin də özünü göstərir. Adi şəraitdə onlar qaz (HCl , H_2S , H_3N), maye- (H_2O , HF , HNO_3), bərk (H_3PO_4 , H_2SiO_3) maddələrdir. Bu birləşmələrin xassələri elektromənfi elementlərin təbiətindən çox asılıdır. Onlar üçün F-H , O-H , N-H və H_2O hidrogen rabitəsi daha xarakterdir. Buna görə də HF və H_2O adi şəraitdə mayedirlər.

Hidrogen rabitəsi əmələ gətirən və donor –akseptor qarşılıqlı təsirdə olan HF , H_2O , H_3N məhlulları yaxşı ionlaşdırıcı həlledicilərdir.

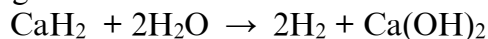
Onu sərbəst halda almaq üçün aşağıdakı oksidləşmə - reduksiya prosesindən istifadə olunur:



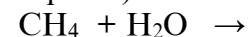
Laboratoriya şəraitində onu sinkin xlorid yaxud sulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən alırlar.



Hidrogen hidridlərin hidrolizindən alınır, məsələn:



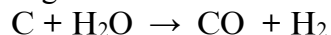
Sənayedə hidrogeni əsasən təbii qazların, yanacaq- ların(su və buxara oxşar qazlar) və koks qazlarının qazlaşdırılmasından alırlar.



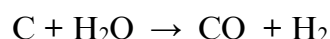
Hidrogeni həmçinin karbohidrogenlərin natamam oksidləşməsindən də alırlar:



Karbohidrogen ehtiyatının azalması ilə əlaqədar olaraq hidrogeni əridilmiş kömürü su buxarı üzərindən keçirməklə, yəni onun reduksiyası böyük maraq doğurur:



Enerjisərf etməmək üçün onu karbonun-natamam oksidləşməsi ilə kompensasiya etmək olar:



Bu prosesi kombinə etsək alınan su qazı ,əsasən H_2 və CO qarışığından ibarət olur.

Hidrogen həmçinin suyun elektrolizindən də alınır.

İstehsalatda hidrogendən ən çox ammonyak ,metanol,hidrogen xloridin sintezində,bərk və maye yanacaqların piylərin və s. hidrogenləşdirilməsində istifadə olunur. CO qarışığı (su qazı şəklində) yanacaq kimi tətbiq olunur.Hidrogen oksigendə yandıqda yüksək temperatur (2600°C)verdiyindən , ondan çətin əriyən metalları , kvarsı və s. kəsədikdə və qaynaq etdikdə istifadə olunur.Maye hidrogendən reaktiv yanacağı kimi istifadə olunur.

Hal - hazırda hidrogendən istifadə əsas problemlərdən biridir.Atmosferi neft və üzvi yanacaqlar yanması zamanı əmələ gələn çirkləndirici maddələrdən qorumaq əsas problemlərdən biridir.

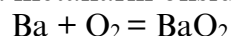
Peroksid tipli birləşmələr. O_2 molekulunda elektrona hərislik 0,44 eV, onun ionlaşma enerjisi 12,08 eV-ə bərabərdir. Kimyəvi çevrilmə zamanı oksigen molekulunu özünə elektron birləşdirərək, yaxud elektron verərək $\text{O}_2^+ \text{O}_2^-$ və O_2^{2-} tipli molekulyar ionları əmələ gətirə bilər.

O_2 molekuluna bir elektron birləşdikdə peroksid-ionu O_2^- əmələ gəlir: $:\text{O} \dots \text{O}: + \bar{e} = :\text{O}$

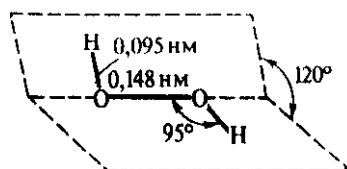
O_2^- radikalının törəmələri s u p e r o k s i d l ə r adlanır; onlar aktiv qələvi metallar üçün (K,Rb,Js) məlumdur. Superoksidlər bəsit maddələrin birbaşa qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlir: $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$

O_2^- ionunda olan istifadə olunmamış elektron superoksidlərdə paramaqnitliyi artırır və ona rəng verir. Superoksidlər çox quvvətli oksidləşdiricilərdir. Onlar su ilə çox şiddətli reaksiyaya girib oksigeni çıxarırlar.

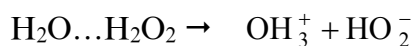
Peroksidlər, bir sıra metalların oksidləşməsindən alınır, məsələn:



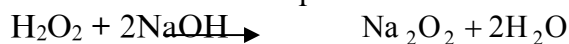
Peroksidlər içərisində praktiki əhəmiyyəti olanı hidrogen-peroksiddir (perekis) H_2O_2 . Molekul quruluşu aşağıda göstərilmişdir:



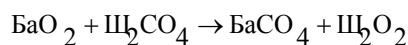
H_2O_2 molekulları arasında davamlı hidrogen rabitəsi yaranır, bu isə onların assosiasiyasına səbəb olur. Buna görə də, adi şəraitdə hidrogen peroksid şirəyəbənzər, yüksək temperaturda (sıx.1,44) qaynayan ($t_{qay}=150,2^\circ\text{C}$, $t_{er}=0,41^\circ\text{C}$) mayedir. O, açıq mavi rənglidir. Hidrogen peroksid yaxşı ionlaşdırıcı həlledicidir. Su ilə istənilən nisbətdə qarışaraq yeni hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Məhluldan davamsız kristalhidrat şəklində $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{er}=-52^\circ\text{C}$) ayrılır.Laboratoriyada onun 3% və 30%-li (axırınjı *perhidrol* adlanır) məhlulundan istifadə edilir.Sulu məhlulda hidrogen-peroksid ($\text{pH}_{al}=2,24 \cdot 10^{-12}$) – zəif turşudur:



Hidroperoksid ionu

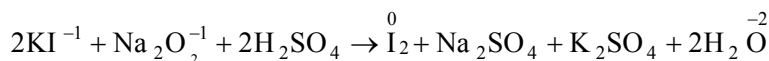


Kimyəvi reaksiyalarda peroksid-radikalı dəyişmədən, başqa birləşmənin tərkibinə keçə bilər, məsələn:

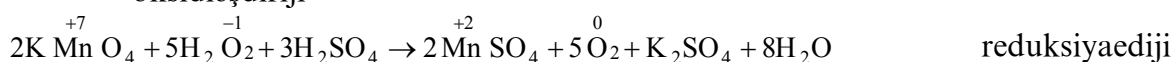


Axırınjı reaksiyadan hidrogen-peroksid almaq üçün istifadə olunur.

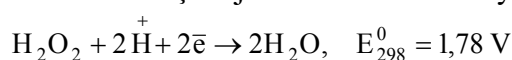
Birinci halda peroksid oksidləşdirici xassə, ikinci halda isə reduksiyaedici xassə göstərir, məsələn:



oksidləşdirici

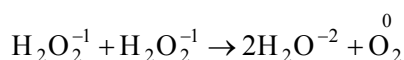


Peroksidin oksidləşdiricilik xassəsi reduksiyaediciyə nisbətən güclüdür:



Belə ki, kağız, kəpək, yaxud başqa yanıcı maddələrə qatı H_2O_2 təsir etdikdə, onlar öz-özünə alışıb yanır. Hidrogen-peroksidin reduksiyaedicilik xassəsi MnO_4^- ionu kimi qüvvətli oksidləşdiricilərlə qarşılıqlı təsirində də özünü göstərir.

Hidrogen-peroksiddə həmçinin disproporsionollaşma tipli parçalanmalar da xarakterdir:



Bu parçalanma qarışıq iştirak etdikdə, işıq şüalanması düşdükdə, qızdırıldıqda, çox sürətlə baş verir, hətta partlayışla da müşahidə oluna bilər. Çox təmiz H_2O_2 və onun 30-65%-li məhlulu nisbətən davamlıdır. Hidrogen-peroksid və onun məhlulu, adətən tünd qabda və soyuq mühitdə saxlanılır, sulu məhlulundan müxtəlif materialları ağartmaq və içməli suları zərərləşdirmək üçün geniş istifadə olunur.

Hidrogen-peroksid raket yanajaqlarını oksidləşdirmək üçün tətbiq olunur.

Turşularda - O - O - qruplaşması zamanı alınan turşular – p e r o k s o t u r ş u l a r adlanır:

HNO_4
Peroksonitrat turşusu

H_2SO_5
Peroksosulfat turşusu