كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة : كيمياء عامة 2

المحاضرة : **الخامسة/نظري/**د.سليمان محمد

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل الخامس

تفاعلات الأكسدة والإرجاع

Oxidation – Reduction Reactions

5 – 1 مقدّمة

عندما يحترق الفحم أو الهيدروجين أو بصدأ الحديد تتحد هذه العناصر مع الأكسجين مكونة أكاسيده:

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$
$$2Fe + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$$

اقتصرت عمليات الأكسدة ولفترة من الزمن على هذا النوع من التفاعلات لتمييزها عن التفاعلات الكيميائية الأخرى. أما الآن فلعميلة الأكسدة والإرجاع معنى أعم، ذلك أن عنصرا كالهيدروجين يمكن أن يتحد مع عنصر آخر غير الأكسجين كالفلور أو الكلور، وتبقى العملية مصنفة ضمن عمليات الأكسدة:

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF$$
$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

ولا تقتصر عملية الأكسدة والإرجاع على هذه التفاعلات بل تتعداها إلى كل تفاعل يحصل فيه ربح أو خسارة إلكترونات. وبشكل عام يتألف التفاعل الكيميائي من جملة

مكتبة A 2 Z
قرطاسية. محاضرات كلية العلوم
طرطوس. جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

مواد متفاعلة، ومواد ناتجة عن التفاعل، وتختلف التفاعلات الكيميائية باختلاف آلية حدوثها، إذ يتم تحطيم روابط كيميائية، وتشكيل روابط جديدة وفق إحدى الطريقتين الآتيتين:

1. انفصام وارتباط الشوارد أو الجزيئات من دون انتقال إلكترونات بين المواد المتفاعلة، وتسمى هذه العمليات تفاعلات الإزاحة كما يحدث عند تفاعل محلول كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 مع محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

وكذلك عند تفاعل حمض كلور الماء HCl مع ماءات التوتياء $Zn(OH)_2$:

$$HCl + Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

2. انفصام وارتباط العناصر التي تدخل في تركيب الجزيئات أو الشوارد المتفاعلة، ويمكن أن يكون انتقال الإلكترونات جزئياً كما هو الحال عند تشكيل المركبات المشتركة القطبية، إذ يكون الزوج الإلكتروني منزاحاً نحو الذرة الأكثر كهرسلبية في الجزيء:

$$H:H + Cl:Cl \longrightarrow 2\,H:Cl$$

أما إذا كان انتقال الإلكترونات كاملاً ونهائياً، فتتشكل المركبات ذات الطبيعة الشاردية، إذ يتم انتقال إلكترون أو أكثر بالكامل من ذرة كهرجابية إلى ذرة كهرسلبية:

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$$

فتتخلى ذرة المغنيزيوم عن إلكترونين إلى ذرة الأكسجين. وفي النتيجة يحصل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع انتقال إلكترون أو أكثر من أحد العناصر (المانح) إلى عنصر آخر (المستقبل). نسمي العنصر الذي خسر (منح) الإلكترونات الجسم المرجع، بينما نسمي العنصر الذي اكتسبها الجسم المؤكسد. من ناحية أخرى تدعى العملية المرافقة لخسارة الإلكترونات عملية الأكسدة، بينما تدعى العملية المرافقة لاكتساب إلكترونات عملية الإرجاع. وعمليتا الأكسدة والإرجاع مترافقتان في تفاعل الأكسدة والإرجاع.

يمكن القول إن العناصر التي تمتلك كهرسلبية عالية تعدُّ مؤكسدات، مثل الهالوجينات، بينما العناصر التي تحمل كهرسلبية منخفضة تعدُّ مرجعات، مثل العناصر القلوية، ويمكن الأخذ بالحسبان القوة النسبية للكهرسلبية، فمثلاً قد يكون أحد عناصر الهالوجينات مؤكسدا، والآخر مرجعا إذا كان الأول أكثر كهرسلبية. فمثلاً إن الكلور والبروم عنصران من الهالوجينات، ولكل منهما كهرسلبية عالية، ولكن يكون الكلور مؤكسدا إذا وجد مع البروم؛ لأن الكلور يحمل كهرسلبية أعلى من كهرسلبية البروم:

$$Cl_2 + 2HBr \longrightarrow 2HCl + Br_2$$

5 – 2 المفهوم الحديث للأكسدة والإرجاع

إن المفهوم القديم للأكسدة والإرجاع لم يفسر انتقال الإلكترونات التي تحدث أثناء عمليتي الأكسدة والإرجاع، ولهذا يجب اعتماد مفهوم أكثر تطوراً وشمولية لعمليتي الأكسدة والإرجاع، وهذا المفهوم يتعلق بمعرفة بنية الذرة؛ إذ تم ربط مفهوم الأكسدة والإرجاع بالانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين الذرات المتفاعلة، ولنوضح ذلك من خلال التفاعل الآتي:

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$

عند تفاعل ذرة الصوديوم مع ذرة الكلور تخسر إلكترونا من مدراها الخارجي وتتحول إلى شاردة موجبة:

$$Na \longrightarrow Na^+$$

وبذلك يزداد رقم شحنتها، وتكون ذرة الصوديوم قد تأكسدت، بينما تأخذ ذرة الكلور المعتدلة هذا الإلكترون، وتضمه إلى مدارها الخارجي الذي يحتوي على سبعة إلكترونات ليكتمل إلى ثمانية إلكترونات، وبذلك تتحول إلى شاردة سالبة:

$$Cl \longrightarrow Cl^-$$

أي ينخفض رقم شحنتها، وتكون قد أرجعت. يحصل بعد ذلك تجاذب كهربائي ساكن بين الشاردتين الموجبة والسالبة لتشكلا الجزيء NaCl ذا الطبيعة الشاردية.

نلاحظ وفقا لهذا المفهوم للأكسدة والإرجاع أن عملية الأكسدة يرافقها فقدان للإلكترونات، أي ارتفاع في الشحنة، بينما يرافق عملية الإرجاع اكتساب للإلكترونات، أي انخفاض في الشحنة، وبناء على ذلك ففي أي تفاعل أكسدة وإرجاع ثمة جسم مؤكسد، وهو الذي أرجع، وثمة جسم مرجع، وهو الذي تأكسد. فالجسم المؤكسد (العامل المؤكسد) هو الذي تسبب في أكسدة العنصر، ويكون هو بالتالي قد أرجع، والجسم المرجع (العامل المرجع)، هو الجسم الذي تسبب في إرجاع العنصر، ويكون هو بالتالي قد تأكسد، مثال:

$$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

يقوم الكلور بدور المؤكسد؛ لقدرته على سحب الإلكترونات، بينما تقوم شاردة الحديد الثنائي بدور المرجع؛ لقدرته على منح الإلكترونات، وفقاً لما يلي:

(أكسدة) $2Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 2e^-$

(إرجاع) $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$

إذ نلاحظ ازدياد رقم شحنة الحديد، وانخفض رقم شحنة الكلور، وبناء عليه نسمي التفاعل النصفي الأول تفاعل الأكسدة، أما التفاعل النصفي الثاني فنسميه تفاعل الإرجاع، ومجموع التفاعلين النصفيين يعطي التفاعل الكلي أو الإجمالي للأكسدة والإرجاع:

$$2Fe^{2+} + Cl_2 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

مثال آخر:

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu\downarrow$$

يتأكسد التوتياء (المرجع) وفقا للتفاعل النصفي الآتي:

(أكسدة) $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

بينما يرجع النحاس (المؤكسد) وفقا للتفاعل النصفي الآتي:

(إرجاع) $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

ويكون التفاعل الإجمالي الشاردي للأكسدة والإرجاع هو مجموع التفاعلين السابقين:

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

وعند جمع المعادلتين النصفيتين يجب أن يكون عدد الإلكترونات متساوياً في كل منهما، وفي حال عدم تساويهما يجب تحقيق ذلك بالطرائق الحسابية المعروفة (ضرب إحدى المعادلتين أو كليهما بعدد معين).

5 – 3 رقم الأكسدة

يمثل رقم الأكسدة الشحنة الظاهرية للذرة، فعندما تتحول الذرة المعتدلة إلى شاردة موجبة يكون رقم الأكسدة موجبا، فمثلاً للشوارد Na^+، و Li^+، و K^+ رقم الأكسدة 1+، بينما للشوارد Fe^{2+}، و Zn^{2+} رقم أكسدة 2+. أما عندما تتحول الذرة إلى شاردة سالبة نتيجة اكتسابها الإلكترونات فيكون رقم الأكسدة سالباً، فمثلا للشوارد Cl^-، و Br^- رقم أكسدة 1-، وكذلك للشاردة O^{2-} رقم أكسدة 2-.

إن تغير رقم الأكسدة للعناصر في التفاعلات الكيميائية يدل على حدوث تفاعل أكسدة وإرجاع، وإن:

- أي ارتفاع في رقم الأكسدة دليل حدوث أكسدة.
- أي انخفاض في رقم الأكسدة دليل حدوث إرجاع.

وثمة قواعد يجب إتباعها عند تحديد رقم الأكسدة لأي عنصر:

1. رقم الأكسدة للعنصر الحر يساوي الصفر دوماً، مثل Na المعتدلة.
2. رقم أكسدة الجزيء، سواء كان بسيطا، مثل Cl_2 و O_2، أو معقداً، مثل $KMnO_4$ و H_2SO_4، يساوي الصفر.
3. رقم أكسدة الأكسجين يساوي 2- في جميع مركباته، ماعدا فوق الأكاسيد، مثل H_2O_2 أو Na_2O_2 فهو يساوي 1-، وكذلك الأكاسيد العلوية أو أعلى الأكاسيد، مثل KO_2 فيساوي $-\frac{1}{2}$.
4. رقم أكسدة الهيدروجين يساوي 1+ في جميع مركباته، ماعدا مركباته مع المعادن القلوية، والمعادن القلوية الترابية، التي تدعى الهيدريدات، مثل CaH_2 أو NaH، إذ يكون رقم أكسدته 1-.

5. مجموع أرقام الأكسدة لجميع ذارت جزيء معتدل تساوي الصفر، أما في حالة شاردة معقدة فإن مجموع أعداد الأكسدة لجميع ذراتها يساوي شحنة هذه الشاردة.

مثال (1): لتحديد رقم أكسدة عنصر الكبريت في الجزيء المعتدل H_2SO_4، نتبع ما يلي: نفترض أن رقم أكسدة الكبريت هو x، وبما أن المجموع الجبري لأرقام الأكسدة للذرات في الجزيء المتعادل يساوي الصفر، أي:

0 = مجموع أرقام الأكسدة لذرات الهيدروجين والأكسجين + x

وبما أن رقم الأكسدة للهيدروجين هو (+1)، ورقم الأكسدة للأكسجين هو (-2) فإن:

$$2\times(+1)+x+4\times(-2)=0 \Rightarrow 2+x-8=0$$
$$\Rightarrow x=-2+8=+6$$

مثال (2): لحساب رقم أكسدة الكروم في شاردة ثاني الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$، نتبع ما يلي: لنرمز لرقم أكسدة الكروم بالرمز x، وبما أن المجموع الجبري لأرقام الأكسدة للذرات في الشاردة يساوي الشحنة التي تحملها، فإن:

-2 = مجموع أرقام الأكسدة لذرات الأكسجين + $2x$

وبما أن رقم الأكسدة للأكسجين هو (-2)، فإن:

$$2x+7\times(-2)=-2 \Rightarrow 2x-14=-2 \Rightarrow$$
$$2x=12 \Rightarrow x=12/2=6$$

وبذلك $x=6$ هو رقم أكسدة الكروم في الشاردة $Cr_2O_7^{2-}$.

مثال (3): لحساب رقم أكسدة المنغنيز في برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$، نتبع ما يلي: لنرمز لرقم أكسدة المنغنيز بالرمز x، وبما أن المجموع الجبري لأرقام الأكسدة للذرات في المركب يساوي الصفر، فإن:

0 = مجموع أرقام الأكسدة لذرات الأكسجين والبوتاسيوم + x

وبما أن رقم الأكسدة للأكسجين هو (-2)، ورقم أكسدة البوتاسيوم (+1)، فإن:

$$1+x+4\times(-2)=0 \Rightarrow x-7=0 \Rightarrow x=7$$

وهكذا فإن رقم أكسدة المنغنيز يساوي (+7).

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

وتجدر الإشارة إلى أن لرقم الأكسدة دائماً إشارة (موجبة أو سالبة)، ويجب أن نفرق هنا بين رقم الأكسدة للعنصر (رقم الشحنة) وتكافؤ العنصر؛ فالتكافؤ يدل على إمكانية ذرة ما على الارتباط بغيرها، ويقاس بعدد ذرات الهيدروجين التي تتحد معها الذرة، أي عدد الروابط الفردية التي يمكن أن تشكلها ذرة العنصر، وكذلك فالتكافؤ هو عدد مجرد من الإشارة. فمثلاً في H_2O_2 يكون تكافؤ الأكسجين مساوياً 2، بينما رقم أكسدته يساوي (1-).

5 – 4 موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع

يجب أن يتحقق قانون انحفاظ المادة، وقانون انحفاظ الشحنة من أجل موازنة هذه التفاعلات في طرفي كل معادلة سواء كانت نصفية أو إجمالية. ومن أجل ذلك يجب اتباع الخطوات الآتية:

1. نحدد العناصر التي تأكسدت، والعناصر التي أرجعت، ومن ثم نكتب التفاعلين النصفيين للأكسدة والإرجاع.
2. نوازن معادلتي الأكسدة والإرجاع من حيث انحفاظ الكتلة والشحنة، إذ يضاف عدد من الإلكترونات إلى الطرف ذي الشحنة الأعلى لتعديل الشحنة.
3. في حال عدم تساوي عدد الإلكترونات في المعادلتين النصفيتين يجب ضرب المعادلة بالأعداد المناسبة لجعل عدد الإلكترونات متساوياً.
4. بعد ذلك نجمع المعادلتين النصفيتين بعد حذف الحدود المشتركة لنحصل على المعادلة الشاردية لعمليتي الأكسدة والإرجاع.
5. اعتمادا على المعادلة الشاردية نكتب المعادلة الإجمالية النهائية، إذ ننسب كل شاردة إلى جزيء المركب الذي يحويها.

ويجب في النهاية أن نحسب عدد الذرات من كل عنصر في طرفي المعادلة للتأكد من سلامة المعادلة، وإذا لم يكن العدد متساوياً في الطرفين فهذا يعني أن هناك خطأ مرتكبا في إحدى المراحل السابقة، لذلك يجب العودة إلى بقية الخطوات، والتأكد من صحتها. وبناء على طريقة موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع يمكن مناقشة أربع حالات مختلفة.

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

5 – 4 – 1 تفاعلات أكسدة وإرجاع بسيطة

ليس للوسط، سواء كان حمضياً أو قلوياً، علاقة بموازنة هذا النوع من المعادلات. مثال على ذلك:

$$Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

نكتب المعادلتين النصفيتين:

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad \text{(إرجاع)}$$

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^- \quad \text{(أكسدة)}$$

إن مبدأ انحفاظ المادة والشحنة محققان في كل معادلة، بينما عدد الإلكترونات مختلفة، لذلك نضرب المعادلة الأولى بـ 2، ونجمع المعادلتين النصفيتين:

$$\begin{array}{l|l} 2\times & Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \\ 1\times & Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^- \end{array}$$

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

وتكون المعادلة الإجمالية:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

5 – 4 – 2 تفاعلات أكسدة وإرجاع في أوساط حمضية أو قلوية

تحتوي هذه التفاعلات على شوارد أكثر تعقيداً، مثل SO_4^{2-} و MnO_4^-، ولموازنة هذا النوع من المعادلات نحتاج إلى موازنة ذرات الأكسجين أو الهيدروجين في طرفي كل معادلة بإضافة H^+ إذا كان الوسط حمضاً أو OH^- إذا كان الوسط قلوياً، ولهذا نميز – هنا – نوعين من تفاعلات الأكسدة والإرجاع، أحدهما في وسط حمضي، والآخر في وسط قلوي، ولموازنة هذه التفاعلات نفصل التفاعل الكلي إلى تفاعلين نصفيين أكسدة – إرجاع، ثم نوازن كل تفاعل نصفي على حدة باتباع ما يلي:

أ. في وسط حمضي:

1. نوازن كافة الذرات عدا الهيدروجين والأكسجين (موازنة ذرات المعدن التي وقع عليها التأثير).

2. نضيف عددا من جزيئات الماء إلى الطرف الذي ينقصه الأكسجين مساويا **لعدد** ذرات الأكسجين الناقصة.
3. نضيف عددا من H^+ إلى الطرف الذي تنقصه ذرات **الهيدروجين** مساويا **للعدد** المنقوص نفسه.
4. تضاف الإلكترونات إلى الطرف ذي الشحنات الكهربائية الأكبر بالقيمة الموجبة ليتساوى مع الطرف الآخر.

مثال: وازن التفاعل الآتي في وسط حمضي:

$$HCl + KMnO_4 \longrightarrow Cl_2 + MnCl_2 + H_2O + KCl$$

لموازنة هذا التفاعل نتبع الخطوات الآتية:

1. نقسم التفاعل إلى نصفي تفاعل: الأول للعنصر الذي تأكسد، والثاني للعنصر الذي أرجع:

$$Cl^- \longrightarrow Cl_2 \quad \text{(أكسدة)}$$

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} \quad \text{(إرجاع)}$$

2. نوازن عدد الذرات غير H و O:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2$$

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

3. نوازن عدد ذرات الأكسجين بإضافة جزيئات ماء (H_2O) للجهة التي لديها نقص في الأكسجين مساوية للنقص نفسه:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2$$

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

4. نوازن الهيدروجين بإضافة شوارد H^+ للجهة الأقل هيدروجينياً، وبعدد مساو لفرق الهيدروجين بين الطرفين:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2$$

$$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

5. بعد الانتهاء من موازنة جميع العناصر نوازن الآن الشحنة بإضافة إلكترونات للجهة ذات الشحنة الأعلى:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

6. نساوي عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة في المعادلتين النصفيتين، وذلك بضرب المعادلات بالأعداد المناسبة:

$$\begin{array}{l|l} 5\times & 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \\ 2\times & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$$

7. نجمع المعادلتين النصفيتين ونحذف الإلكترونات من الطرفين:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

8. نحذف المادة المشتركة بين الطرفين عند تساوي عدد الجزيئات؛ لا يوجد هنا مشترك.
9. نعيد المعادلة الشاردية إلى شكلها الجزيئي النهائي مع الانتباه إلى خروج جميع العناصر الداخلة في التفاعل، مثل K:

$$16HCl + 2KMnO_4 \longrightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 8H_2O + 2KCl$$

ب. في الوسط القلوي:

1. نوازن في التفاعل النصفي عدا ذرات الهيدروجين والأكسجين.
2. نوازن ذرات الأكسجين والهيدروجين باتباع ما يلي: نضيف إلى الطرف الغني بالأكسجين عددا من جزيئات الماء مساوياً لعدد ذرات الأكسجين اللازمة، وللطرف الآخر نضيف ضعف عدد جزيئات الماء بشكل OH^-.
3. نضيف الإلكترونات إلى الطرف الذي يعاني نقصاً في الشحنات الكهربائية.

مثال: وازن التفاعل التالي في وسط قلوي:

$$KMnO_4 + KI + KOH \longrightarrow K_2MnO_4 + KIO_3 + H_2O$$

الحل: لإتمام عملية الموازنة نتبع الخطوات الآتية:

1. نكتب المعادلات النصفية:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$$
$$I^- \longrightarrow IO_3^-$$

2. نوازن عدد الذرات في الطرفين عدا ذرات الأكسجين والهيدروجين. في هذه الحالة الذرات موزونة.
3. نوازن ذرات الأكسجين والهيدروجين باتباع ما يلي: نضيف إلى الطرف الغني بالأكسجين عدد من جزيئات الماء مساوياً لعدد ذرات الأكسجين الزائدة، ونضيف للطرف الآخر ضعف عدد جزيئات الماء بشكل OH^-:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$$
$$I^- + 6OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H_2O$$

4. نوازن الآن الشحنة بإضافة عدد من الإلكترونات إلى الطرف المناسب:

$$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$$
$$I^- + 6OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H_2O + 6e^-$$

5. نجمع المعادلتين مع جعل عدد الإلكترونات متساوياً في نصفي المعادلتين، وذلك بضرب المعادلتين بالعددين المناسبين:

$$\begin{array}{l} 6\times \left| MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-} \right. \\ 1\times \left| I^- + 6OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \right. \end{array}$$
$$\overline{6MnO_4^- + I^- + 6OH^- \longrightarrow 6MnO_4^{2-} + IO_3^- + 3H_2O}$$

6. نحول المعادلة إلى شكلها الجزيئي:

$$6KMnO_4 + KI + 6KOH \longrightarrow 6K_2MnO_4 + KIO_3 + 3H_2O$$

ملاحظة: إذا كان أحد نواتج التفاعل راسبا فيؤخذ بصيغته الكاملة في المعادلة النصفية، ولا يكتب بشكل شاردي.

5 – 4 – 3 تفاعلات الأكسدة الإرجاع الذاتية

تتم في عملية الأكسدة والإرجاع في هذا النوع من التفاعلات الحالة على العنصر نفسه، مثل التفاعل الآتي:

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + HCl$$

نلاحظ أن الكلور قد تأكسد من درجة الأكسدة (0) إلى الدرجة (+1) في المركب HOCl، كما أنه قد أرجع من الدرجة (0) إلى الدرجة (-1) في المركب HCl، وبذلك يمكن أن نكتب:

$$(\text{أكسدة})\ Cl_2 \longrightarrow ClO^-$$

$$(\text{إرجاع})\ Cl_2 \longrightarrow Cl^-$$

ونوازن بالطريقة السابقة نفسها بالشكل:

$$\tfrac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow ClO^-$$

$$\tfrac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow Cl^-$$

ثم نوازن بالنسبة للأكسجين كما في حالة الوسط الحمضي، ثم بالنسبة للشحنة:

$$\tfrac{1}{2}Cl_2 + H_2O \longrightarrow ClO^- + 2H^+ + e^-$$

$$\tfrac{1}{2}Cl_2 + e^- \longrightarrow Cl^-$$

بالجمع نحصل على المعادلة الشاردية:

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow ClO^- + Cl^- + 2H^+$$

وبإعادة كتابة المعادلة بشكلها الجزيئي نحصل على المعادلة الإجمالية:

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HClO + HCl$$

كذلك يمكن أن تحصل تفاعلات الأكسدة والإرجاع على عنصر موجود ضمن مركب بدرجة أكسدة مختلفة، فتحصل أكسدة وإرجاع ذاتية للمركب تعطي درجة أكسدة واحدة لهذا العنصر، مثل التفاعل الآتي:

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

نكتب المعادلتين النصفيتين، بعد الموازنة مباشرة لجميع العناصر كما في المثال السابق:

$$NH_4^+ \longrightarrow \tfrac{1}{2}N_2 + 4H^+ + 3e^-$$
$$NO_2^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}N_2 + 2H_2O$$

بالجمع والاختصار نحصل على المعادلة النهائية:

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

5 – 4 – 4 تفاعلات الأكسدة والإرجاع في أوساط غير المحاليل (صلبة أو غازية)

في هذه الحالة تتم عملية فصم الروابط، وتشكيل روابط جديدة بآلية التفكك، خاصة في المركبات الأكسيجينة، مثل التفاعل الآتي:

$$NO_2(g) + SO_2(g) \longrightarrow NO(g) + SO_3(g)$$

نكتب التفاعلين النصفيين:

$$SO_2 \longrightarrow SO_3 \quad \text{(أكسدة)}$$
$$NO_2 \longrightarrow NO \quad \text{(إرجاع)}$$

نطبق مبدأ انحفاظ الكتلة، إذ نضيف عدد الذرات الناقص، أما بالنسبة لذرات الأكسجين الناقصة فنضيفها على شكل شوارد O^{2-}، وليس على شكل جزيئات ماء؛ لأن الوسط غازي:

$$SO_2 + O^{2-} \longrightarrow SO_3$$
$$NO_2 \longrightarrow NO + O^{2-}$$

ثم نطبق مبدأ انحفاظ الشحنة:

$$SO_2 + O^{2-} \longrightarrow SO_3 + 2e^-$$
$$NO_2 + 2e^- \longrightarrow NO + O^{2-}$$

نجمع معادلتي الأكسدة والإرجاع بعد المساواة بين عدد الإلكترونات في كلا المعادلتين وحذفها:

$$SO_2 + NO_2 + O^{2-} \longrightarrow SO_3 + NO + O^{2-}$$

نختصر شوارد O^{2-} من الطرفين، فنحصل على المعادلة النهائية:

$$SO_2 + NO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$$

مثال آخر: وازن التفاعل الآتي:

$$KClO_3 \longrightarrow KClO_4 + KCl$$

نعيد الخطوات السابقة ذكرها بالشكل:

$$ClO_3^- \longrightarrow ClO_4^-$$
$$ClO_3^- \longrightarrow Cl^-$$

نوازن الكتلة من خلال موازنة عدد الذرات:

$$ClO_3^- + O^{2-} \longrightarrow ClO_4^-$$
$$ClO_3^- \longrightarrow Cl^- + 3O^{2-}$$

نوازن الشحنة بإضافة عدد من الإلكترونات:

$$ClO_3^- + O^{2-} \longrightarrow ClO_4^- + 2e^-$$
$$ClO_3^- + 6e^- \longrightarrow Cl^- + 3O^{2-}$$

نضرب المعادلة الأولى بـ 3، والثانية بـ 1، كي نساوي عدد الإلكترونات في المعادلتين من أجل تحقيق موازنة الشحنة:

$$3\times \left| ClO_3^- + O^{2-} \longrightarrow ClO_4^- + 2e^- \right.$$
$$1\times \left| ClO_3^- + 6e^- \longrightarrow Cl^- + 3O^{2-} \right.$$

نجمع المعادلتين النصفيتين، ثم نحذف المشترك

$$3ClO_3^- + ClO_3^- \longrightarrow 3ClO_4^- + Cl^-$$

أو

$$4ClO_3^- \longrightarrow 3ClO_4^- + Cl^-$$

وهي المعادلة الشاردية. أما المعادلة النهائية، فنحصل عليها بإعادة المعادلة الشاردية إلى شكلها الجزيئي على النحو الآتي:

$$4KClO_3 \longrightarrow 3KClO_4 + KCl$$

5 – 15 المؤكسدات والمرجعات

إن تفاعلي الأكسدة والإرجاع متلازمان، ولهذا فإن تحديد العامل المؤكسد، والعامل المرجع هو أساس الموازنة لتفاعلات الأكسدة والإرجاع، وقد عرفنا مسبقاً الجسم المؤكسد والجسم المرجع.

المؤكسدات: هي المركبات التي تحتوي في بنيتها على عنصر برقم أكسدة عالي، ينخفض خلال التفاعل.

المرجعات: هي المركبات التي تحتوي في بنيتها على عنصر برقم أكسدة منخفض، يرتفع أثناء التفاعل.

ويمكن ذكر بعض الأمثلة على بعض المؤكسدات: $KMnO_4$ (MnO_4^-)، و H_2O_2، و $K_2Cr_2O_7$ $(Cr_2O_7^{2-})$، أما المرجعات فأشهرها بعض المعادن عندما تكون في الحالة الحرة، إذ تتحول إلى شاردة موجبة، مثل الألمنيوم، والمغنيزيوم، والصوديوم، والبوتاسيوم، وغير ذلك. كذلك فإن المعادن التي تأخذ درجات أكسدة متعدد، مثل الحديد، والكروم، والنحاس، تسلك دوراً مؤكسداً عندما تكون في درجة أكسدة مرتفعة، وسلوكاً مرجعاً عندما تكون في درجة أكسدة منخفضة، فالحديد الثلاثي F^{3+} على سبيل المثال يمثل عاملاً مؤكسداً، في حين يمثل الحديد الثنائي Fe^{2+} عاملاً مرجعاً.

إن اللامعادن ذات درجات الأكسدة المتعددة تكون عاملاً مؤكسداً – فقط – في أعلى درجة أكسدة، وعاملاً مرجعاً – فقط – في أخفض درجة أكسدة، أما درجات الأكسدة الوسطية فتكون مؤكسدة مع المركبات ذات القدرة المؤكسدة الأقل منها، ومرجعة مع المركبات ذات القدرة المرجعة الأقل منها، مثل الكبريت (انظر الجدول أدناه)، ويمكن لتسهيل موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع أن نكتب بعض التفاعلات النصفية لبعض المؤكسدات والمرجعات المشهورة:

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
حمص . جانب كلية السياحة
0931497960-0935075

المركب	H_2S	S	SO_2	SO_3
درجة الأكسدة	-2	0	+4	+6
الصفة	مرجع فقط	مؤكسد ومرجع	مؤكسد ومرجع	مؤكسد فقط

1. برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$:

مؤكسد $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \xrightarrow{\text{حمضي}} Mn^{2+} + 4H_2O$

مؤكسد $MnO_4^- + e^- \xrightarrow{\text{قلوي}} MnO_4^{2-}$

مؤكسد $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \xrightarrow{\text{ماء}} MnO_2 + 4OH^-$

2. الماء الأكسجيني H_2O_2:

(مؤكسد) $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \xrightarrow{\text{حمضي}} 2H_2O$

(مرجع) $H_2O_2 \xrightarrow{\text{حمضي}} O_2 + 2H^+ + 2e^-$

(مؤكسد) $H_2O_2 + 2e^- \xrightarrow{\text{قلوي}} 2OH^-$

(مرجع) $H_2O_2 + 2OH^- \xrightarrow{\text{قلوي}} O_2 + 2H_2O + 2e^-$

3. شاردة الكبريتيت SO_3^{2-}:

(مرجع) $SO_3^{2-} + H_2O \xrightarrow{\text{حمضي}} SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$

(مرجع) $SO_3^{2-} + 2OH^- \xrightarrow{\text{قلوي}} SO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$

4. شاردة النتريت NO_2^-:

(مرجع) $NO_2^- + H_2O \xrightarrow{\text{حمضي}} NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$

(مرجع) $NO_2^- + 2OH^- \xrightarrow{\text{قلوي}} NO_3^- + H_2O + 2e^-$

5. شاردة اليوديد I^-:

(مرجع) $2I^- \xrightarrow{\text{حمضي}} I_2 + 2e^-$

(مرجع) $I^- + 6OH^- \xrightarrow{\text{قلوي}} IO_3^- + 3H_2O + 6e^-$

مثال (1): قم بموازنة تفاعل محلول كبريتات الحديدي مع محلول برمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي وفقاً للمعادلة الآتية:

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + H_2O$$

لموازنة هذا التفاعل نتبع الخطوات التي ذكرناها سابقا: نميز العناصر التي تأكسدت والعناصر التي أرجعت، نكتب التفاعلين النصفيين للأكسدة والإرجاع:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$
$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

نوازن كل تفاعل نصفي على حدة من حيث انحفاظ المادة والشحنة:

$$2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2e^-$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

نجعل عدد الإلكترونات متساوياً في المعادلتين النصفيتين بضرب الأولى بـ 5، والثانية بـ 2، ثم نجمع المعادلتين:

$$\begin{array}{l|l} 5\times & 2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2e^- \\ 2\times & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$$

$$10Fe^{2+} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 10Fe^{3+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

ونكتب المعادلة الجزيئية الإجمالية:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4$$

مثال (2): وازن تفاعل محلول كبريتات الحديدي مع محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي وفقاً للمعادلة الآتية:

$$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

الحل: نتبع الخطوات السابقة:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$$

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

نوازن التفاعلين النصفيين من حيث الكتلة والشحنة:

$$2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2e^-$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

نضرب المعادلة الأولى بـــ 3 ونجمع المعادلتين:

$$\begin{array}{l|l} 3\times & 2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2e^- \\ 1\times & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{array}$$
$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

فتكون المعادلة الجزيئية الإجمالية على النحو الآتي:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$$

مثال (3): وازن تفاعل محلول كروميت الصوديوم مع تحت كلوريت الـــصوديوم في وسط قلوي حسب المعادلة الآتية:

$$NaClO + NaCrO_2 + NaOH \longrightarrow NaCl + Na_2CrO_4 + H_2O$$

الحل: نكتب المعادلات النصفية أولا كما في السابق:

$$ClO^- \longrightarrow Cl^-$$
$$CrO_2^- \longrightarrow +CrO_4^{2-}$$

ثم نتبع الخطوات المتعلقة بموازنة التفاعل في وسط قلوي:

$$ClO^- + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$$
$$CrO_2^- + 4OH^- + \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-$$

نضرب المعادلة الأولى بـــ 3، والثانية بـــ 2، وبالجمع، واختصار الحدود المـــشتركة في الطرفين، نجد:

$$3ClO^- + 3H_2O + 2CrO_2^- + 8OH^- \longrightarrow 3Cl^- + 6OH^- + 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

بالاختصار:

$$3ClO^- + 2CrO_2^- + 2OH^- \longrightarrow 3Cl^- + 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

وتكون المعادلة الإجمالية الجزيئية بالشكل:

$$3NaClO + 2NaCrO_2 + 2NaOH \longrightarrow 3NaCl + 2Na_2CrO_4 + H_2O$$

مثال (4): وازن تفاعل أكسدة الماء الأكسجيني بكرومات الصوديوم في وسط من NaOH تبعاً للمعادلة الآتية:

$$NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$$

الحل: نكتب التفاعلين النصفيين للأكسدة والإرجاع:

$$CrO_2^- \longrightarrow CrO_4^{2-}$$
$$H_2O_2 \longrightarrow 2OH^-$$

نوازن في وسط قلوي:

$$CrO_2^- + 4OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-$$
$$H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$$

نضرب المعادلة الأولى بـ 2، والثانية بـ 3، ونجمع طرفاً إلى طرف:

$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

والمعادلة الإجمالية تكتب بالشكل الآتي:

$$2NaCrO_2 + 3H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 4H_2O$$

5 – 6 المكافئ الغرامي (الوزن المكافئ)

من أهم تطبيقات تفاعلات الأكسدة والإرجاع هي المعايرة التي تعد من أهم طرائق التحليل الحجمي في الكيمياء. تتم المعايرة بين مادتين متفاعلتين، إحداهما تمثل مادة مؤكسدة، والأخرى مرجعة، وتعتمد المعايرة على تغير الألوان، إذ إن المعايرة تنتهي أي تفاعل الأكسدة – الإرجاع) عند اختفاء لون المادة التي تتم معايرتها أو عند

تغير لونها. ويمكن استخدام مشعرات أثناء إجراء معايرة الأكسدة والإرجاع. بعد ذلك نطبق القانون الآتي:

$$\text{no meq (المؤكسد)} = \text{no meq (المرجع)}$$

$$N \cdot V = N' \cdot V'$$

لحساب تركيز مادة مجهولة التركيز، إذ يمثل الطرف الأول من القانون حجم المادة المؤكسدة ونظاميتها، والطرف الثاني حجم المادة المرجعة ونظاميتها. وكما هو معلوم أن النظامية هي عدد المكافئات الغرامية في اللتر. أما حساب المكافئ الغرامي للمادة المؤكسدة فيتعلق بمقدار انخفاض درجة الأكسدة الذي يطرأ على المادة نتيجة التفاعل. فمثلا في حالة تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع كبريتات الحديدي في وسط حمضي؛ إذ تمثل البرمنغنات العامل المؤكسد، وكبريتات الحديد العامل المرجع (كما في الفقرة 5 – 5 في المثال 1)، ويرجع المنغنيز في البرمنغنات، ويتغير رقم أكسدته من 7+ إلى 2+، وبذلك يكون الوزن المكافئ للبرمنغنات مساوياً إلى الوزن الجزيئي لها مقسوما على مقدار التغير في رقم الأكسدة، أي على 5، أما في حالة كبريتات الحديدي المرجعة؛ إذ يتأكسد الحديد الثنائي إلى الثلاثي، أي يكون مقدار التغير مساويا الواحد، فيكون الوزن المكافئ لكبريتات الحديدي مساوياً إلى الوزن الجزيئي لها مقسوما على مقدار التغير في رقم الأكسدة، أي 1.

ويمكن التعبير عن الوزن المكافئ لمؤكسد أو مرجع بالعلاقة الآتية:

$$\text{الوزن المكافئ لمؤكسد} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمؤكسد}}{\text{عدد الإلكترونات التي يكتسبها مول واحد من المادة}}$$

$$\text{الوزن المكافئ لمرجع} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمرجع}}{\text{عدد الإلكترونات التي يفقدها مول واحد من المادة}}$$

مكتبة قرطاسية. محاضرات كلية العلوم طرطوس- جانب كلية السياحة
A Z Z
0931497960-0935078669

أسئلة وتمارين

1-5 وازن التفاعلات التالية بطريقة الأكسدة والإرجاع:

$H_2SO_4 + S \longrightarrow SO_2 + H_2O$

$HNO_3 + S \longrightarrow H_2SO_4 + NO_2$

$Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + Fe$

$H_2SO_4 + Fe \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O$

$HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$

$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + O_2 + H_2O + K_2SO_4$

$KMnO_4 + SO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2SO_4 + K_2SO_4$

$KMnO_4 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$

$K_2MnO_4 + H_2O \longrightarrow KMnO_4 + MnO_2 + KOH$

$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$

$KOH + Al \longrightarrow KAl(OH)_4 + H_2$

$K_2CrO_2 + Br_2 + KOH \longrightarrow K_2CrO_4 + KBr + H_2O$

$NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaCl + NaClO_3 + H_2O$

$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow Fe + CO_2$

2-5 حدد المواد التي تبدي خواصاً مؤكسدة فقط، والمواد التي تبدي خواصاً مرجعة فقط، والتي تبدي خواصاً مؤكسدة ومرجعة في آن واحد:

Na_2S، S، Na_2SO_4، Na_2SO_3، $Na_2S_2O_3$، Cl_2، KClO، KCl، $KClO_2$، $KClO_4$.

3-5 احسب وزن H_2S اللازم لإرجاع محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم حجمه $50\ cm^3$، وتركيزه 0.1 N (الجواب 0.085 g).

4-5 عينة من الحديد الخام وزنها 0.5 g، حلت في حمض الكبريت الممدد، ثم تمت معايرة المحلول الناتج بمحلول برمنغنات البوتاسيوم (0.1 N)، فلزم لذلك 48 mL، والمطلوب:

- كتابة معادلة التفاعل مع موازنتها بطريقة الأكسدة والإرجاع.

مكتبة قرطاسية: محاضرات كلية العلوم
طرطوس - جانب كلية السياحة
A Z Z
0931497960-0935078669

- إيجاد النسبة المئوية للحديد النقي في الحديد الخام (الجواب 67.2%).

5-5 أخذت عينة تحوي فلزا من فلزات الحديد كتلتها 0.3043 g، حلت هذه العينة في حمض معدني، ثم مررت في أنبوب يحوي زنك (مرجع جونس) كي يحول كل الحديد في المحلول إلى Fe^{2+}، وقد لزم لمعايرة هذا المحلول حجما قدره 40.32 mL من محلول البرمنغنات الذي عياره 0.1125 N، ما نسبة الحديد النقي في الفلز؟ (الجواب 83.47%).

6-5 احسب عدد (رقم) أكسدة الذرات المبينة أدناه:

- البروم في $NaBrO_3$.
- الآزوت في N_2O_4.
- القصدير في Na_2SnO_2.
- الكربون في $C_2O_4H_2$.
- الهيدروجين في NaH.
- النحاس في $CuCl_4^-$.
- الكبريت في SO_3^{2-}.
- الألمنيوم في $Al(OH)_6^{3-}$.

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

مكتبة A to Z