معايرات الأكســـــــدة والإرجـــــاع
Oxidation-Reduction Titration

تقسم التفاعلات الكيميائية بشكل عام إلى :

١- تفاعلات لايرافقها انتقال للالكترونات بين الذرات جزئياً أو كلياً
مثل تفاعلات التبادل الشاردي ونذكر منها :

- تفاعلات التعديل $NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$
- تفاعلات الترسيب $AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl + HNO_3$
- تفاعلات الحلمهة $CH_3COONa + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COO^- + Na^+$
- تفاعلات تشكيل المعقدات $Fe^{+3} + 6SCN^{-1} \longrightarrow [Fe(SCN)_3]^{-3}$

2- تفاعلات يرافقها انتقال للالكترونات من ذرة إلى ذرة أخرى جزئياً أو كلياً وهي تفاعلات الأكسدة والإرجاع ويرافق هذه التفاعلات تغير في رقم أكسدة العناصر(الذرات – الأيونات – الجزيئات) .

ما الفرق بين رقم الأكسدة (درجة التأكسد) والتكافؤ :

يدل التكافؤعلى عدد الالكترونات المكتسبة أو المفقودة أو المشارك فيها ، أي يدل على التوزيع الحقيقي للالكترونات بين الذرات ويُعبر عنه بعدد طبيعي ، بينما يدل رقم الأكسدة على الشحنة الظاهرية للذرة أو الشحنة المدروسة وهو يساوي الصفرأوعدد صحيح أو كسري موجب أوسالب

الجزيئ	تكافؤ الأوكسجين	رقم أكسدة الأوكسجين
H_2O	2	-2
H_2O_2	2	-1
H_3O^+	2	-2
CO	2	-2
K_2O	2	-2
KO_2	2	-1/2
KO_3	2	-1/3

تحديد وحساب رقم الأكسدة :

- في المركبات الشاردية : حيث يتم انتقال كامل للالكترونات التكافؤية يكون رقم الأكسدة مساوياً عدد الالكترونات المنتقلة ، فالذرة التي تفقد الالكترونات التكافؤية تتحول لأيون موجب ويعتبر رقم أكسدتها موجباً ، كما في المعادن Na^{+1} ، Mg^{+2} ، Al^{+3} . أما الذرة التي تضم إليها الكترونات تتحول إلى أيون سالب ويُعتبر عندئذ رقم أكسدتها سالباً مثل اللامعادن Cl^{-1}، O^{-2} ، N^{-3} إذاً :

١- رقم أكسدة الأيونات البسيطة مساوياً لشحنتها الظاهرية

الأيون	Ag^{+1}	Ba^{+2}	Fe^{+3}	I^{-1}	S^{-2}	P^{-3}
رقم الأكسدة	+1	+2	+3	-1	-2	-3

٢- رقم أكسدة العناصر الحرة مساوياً للصفر : Al، Ca ، K ، Cu ، Zn ، C ، S ، Cl_2 ، H_2 ، O_2 ، N_2 ، F_2
٣- رقم أكسدة الهيدروجين في مركباته (+١) عدا في مركبات الهيدريدات الملحية المعدنية (LiH ، CaH_2، AsH_3) يكون رقم أكسدة الهيدروجين مساوياً (-١) .

٤- رقم أكسدة الأوكسجين في مركباته يكون(-٢)عدا في:
- فوق الأكاسيد يكون (-١) كما في H_2O_2، Na_2O_2 ، k_2O_2
- مركب فوق أكسيد البوتاسيوم يكون مساوياً (-٢/١) كما في KO_2
- الأوزونـــيـدات يكون مساوياً (-٣/١) كما في KO_3
- مركب فلورالأوكسجين (الفلورأكثركهرسلبية من الأوكسجين) يكون مساوياً (+٢) كما في F_2O

٥- رقم أكسدة العناصر المعدنية في مركباتها موجب .
٦- رقم أكسدة العناصر الأكثر كهرسلبية في مركباتها سالب .
٧- المجموع الجبري لأرقام أكسدة العناصر في المركبات المعتدلة كهربائياً يساوي الصفر .
٨- المجموع الجبري لأرقام أكسدة العناصر في المركبات الأيونية مساوياً الشحنة الظاهرية مثلاً رقم أكسدة أيون فوق المنغنات المعقد MnO_4^{-1} مساوياً (-١) .

- في المركبات المشتركة :

إن رقم أكسدة العنصر يرتبط بالشحنة الظاهرية الناتجة عن الانزياح الالكتروني إلى طرف الذرة الأكثر كهرسلبية :
أ- في الجزيئات متماثلة الذرات مثل N_2 , Cl_2 , O_2 , H_2 يكون الزوج الالكتروني المشترك بين الذرتين مقسوماً بالتساوي عليهما وبالتالي رقم أكسدتها يساوي الصفر بسبب انعدام الشحنة الظاهرية .
ب- أما في الجزيئات غير متماثلة الذرات مثل NH_3 , H_2O , HCl يكون الزوج الالكتروني فيها أقرب للذرة الأكثر كهرسلبية ويكون رقم أكسدتها سالباً أما الذرة الأقل كهرسلبية فإن الالكترونات تنزاح بعيدة عنها وعندها يكون رقم أكسدتها موجباً :

الجزيء	H-H	Cl-Cl	O=O	N ≡ N	H-Cl	H_2O	NH_3
رقم الأكسدة	0 0	0 0	0 0	0 0	+1 -1	+1 -2	+1 -3

بناءً على ماسبق يمكن استنتاج قيمة درجة أكسدة عنصر مجهول في المركب بسهولة .

مثال : احسب درجة أكسدة الكلور في المركبات التالية : Cl_2 ، HCl ، NaOCl ، $KClO_3$

تفاعلا ت الأكسدة والإرجاع : هي التفاعلات التي يرافقها انتقال جزئي أوكلي للالكترونات فينتج عن هذا الانتقال تغير في رقم أكسدة بعض العناصرأوالذرات .

عملية الأكسدة : قديماً هي اكتساب أوكسجين أو فقدان هيدروجين ، وحديثاً هي التفاعل الكيميائي الذي يرافقه خسارة في الالكترونات (ارتفاع رقم الأكسدة) .

عملية الإرجاع : قديماً هي فقدان أوكسجين أواكتساب هيدروجين ، وحديثاً هي التفاعل الكيميائي الذي يرافقه ربح في الالكترونات(انخفاض رقم الأكسدة) .

تترافق عملية الأكسدة (تفاعل الأكسدة) مع عملية الإرجاع (تفاعل الإرجاع) دوماً ويكون التغيرالإجمالي لأرقام الأكسدة فيهما متساوياً ، ويُستفاد من هذه الخاصية في موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع .
الجسم المُؤَكْسِد : هو كل عنصرأوأيون يكتسب إلكترونات وتتم عليه عملية الإرجاع .
الجسم المُرْجِـع : هو كل عنصرأوأيون يـفـقـد إلكترونات وتتم عليه عملية الأكسدة.
فمثلاً في التفاعل التالي : $Na + 1/2\ Cl_2 \longrightarrow NaCl$
تتفاعل ذرات الصوديوم مع غاز الكلور لتشكيل ملح الطعام ، تقدم ذرات الصوديوم إلكتروناتها التكافؤية إلى ذرات الكلور، وبالتالي يزداد رقم أكسدة الصوديوم من الصفرإلى (+١) ويُقال أن الصوديوم قد تأكسد أي " حصلت عليه عملية الأكسدة "

والتفاعل الالكتروني لعملية الأكسدة : $Na \longrightarrow Na^+ + e^-$ (١)
بينما تربح كل ذرة كلور إلكتروناً ، وبالتالي ينقص رقم أكسدة الكلور من الصفر إلى (-١) ويُقال أن الكلور قد أُرجِع أي "حصلت عليه عملية الإرجاع "
والتفاعل الالكتروني لعملية الإرجاع : $Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$ (٢)
بجمع (١) و(٢) نحصل على معادلة التفاعل .

أهم المواد المؤكسدة :
١- العناصر اللامعدنية : ($F_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2$) فمثلاً يُؤَكْسِدْ اليود أيون S^{-2} إلى S :
$$I_2 + H_2S \longrightarrow 2HI + S$$
٢- حمض الآزوت،الحموض الأوكسجينية الهالوجينية وأملاحها ، والأملاح (برمنغنات البوتاسيوم ، كرومات البوتاسيوم ، ثاني كرومات البوتاسيوم) ، الماء الأوكسجيني .
ملاحظة:- تستخدم برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في تفاعلات الأكسدة والإرجاع لأنها تمتلك سعة أكسدة عالية ولاتحتاج إلى مشعر ، حيث يتغير لونها عند نقطة التكافؤ (التعادل) .تتغير شاردة البرمنغنات إلى أشكال مختلفة حسب طبيعة الوسط الموجودة فيه وبالتالي يختلف عدد الالكترونات المتبادلة .

٣- شوارد المعادن ذات أرقام الأكسدة العليا مثل : $Fe^{+3}, Cu^{+2}, Hg^{+2}$ حيث تتحول هذه الشوارد عند قيامها بدورالمادة المؤكسدة إلى شوارد ذات أرقام أكسدة دنيا ، فمثلاً تُرجَع شاردة الحديد الثلاثية Fe^{+3} إلى شاردة الحديد الثنائية Fe^{+2} :
$$2FeCl_3 + H_2S \longrightarrow 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

أهم المواد المرجعة :
١- المعادن القلوية والقلوية الترابية والزنك والألمنيوم والحديد والهيدروجين والكربون والفوسفوروالسيلينيوم .
٢- الحموض : HCl, HBr, HI, H_2S .
٣- هيدريدات المعادن القلوية والقلوية الترابية ، فمثلاً :
$$CaH_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$$
٤- شوارد المعادن ذات أرقام الأكسدة الدنيا : $Hg^{+1}, Cu^{+1}, Fe^{+2}$ وهناك مركبات تُظهر خواص مؤكسِدة ومرجِعة بآن واحد ، مثل اليود الحر والماء الأوكسجيني وحمض الآزوتي .
فمثلاً يدخل الماء الأوكسجيني في تفاعلي أكسدة وذلك تبعاً لنوع الوسط ، ففي الوسط الحمضي يحصل التفاعل التالي :
$$H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
وفي الوسط القلوي يحصل التفاعل التالي : $H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^-$

أهمية تفاعلات الأكسدة والإرجاع :

١- تلعب تفاعلات الأكسدة والإرجاع دوراً هاماً في الطبيعة وفي التكنولوجيا ، وخاصة في عمليات التنفس والتعفن والاحتراق .
٢- تعتبر تفاعلات الأكسدة والإرجاع أساس كافة طرق استحصال المعادن من خاماتها ، وعمليات صدأ المعادن وحمايتها منه ، واستحصال الكثيرمن المواد الكيميائية الهامة .
٣- تعتبرتفاعلات الأكسدة والإرجاع أساس جميع العمليات الكهركيميائية (العمليات الكيميائية التي يرافقها تيار كهربائي) أوعلى العكس العمليات التي يكون التيار الكهربائي سبباً في حدوثها ، وتعتبر دراسة هذه الظاهرة الكيميائية هامة جداً لحدوثها في جسم الإنسان ، فمن المعروف أن حركة العضلات الهيكلية وتقلص القلب ، وإثارة خلايا الجملة العصبية المركزية وتثبيطها وانتشار النبضات بواسطة الأعصاب ، ماهي إلا عمليات كهركيميائية .

موازنة المعادلات الكيميائية اعتماداً على درجات الأكسدة :

لابد قبل موازنة المعادلات الكيميائية اعتماداً على درجات الأكسدة من تحديد العناصر التي تغيرت رقم أكسدتها:
١- تحديد أرقام أكسدة المواد المرجعة والمواد المؤكسدة .

٢- كتابة التفاعلين الالكترونيين لعمليتي الأكسدة والإرجاع .
٣- تطبيق قانون انحفاظ المادة على كل تفاعل نصفي على حدى وذلك باتباع مايلي :
أ- موازنة عدد الذرات في طرفي كل تفاعل نصفي على حدى عدا ذرات الهيدروجين والأوكسجين .
ب- نُضيف للطرف الذي ينقصه الأوكسجين عدداً من جزيئات الماء مساوياً لعدد ذرات الأوكسجين التي تنقصه .
جـ- نضيف للطرف الذي ينقصه الهيدروجين عدداً من أيونات الهيدروجين H^+ مساوياً لعدد ذرات الهيدروجين التي تنقصه .
٤- نُساوي الشحنات بين طرفي كل من المعادلتين النصفيتين بإضافة الكترونات .
٥- نُساوي بين عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة في المعادلتين النصفيتين وذلك بضرب كل تفاعل نصفي بعدد مناسب بحيث يتساوى عدد الالكترونات فيهما .
٦- يُجمع التفاعلين النصفيين للحصول على تفاعل الأكسدة والإرجاع بشكله الأيوني وتحذف الأيونات والجزيئات المشتركة بين طرفي المعادلة الأيونية .
٧- يُكتب التفاعل الكلي بشكله الجزيئي وذلك تِبعاً للمواد المستخدمة في التفاعل ، يُوازن ماتبقّى من العناصر للحصول على معادلة الأكسدة والإرجاع .

تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع حمض الحماض في وسط حمضي من حمض الكبريت :

١- نحدد المواد الداخلة في التفاعل مع الوسط $H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4$
٢- نكتب التفاعلين النصفيين : تفاعل الأكسدة $C_2O_4^{-2} \longrightarrow CO_2$
تفاعل الإرجاع $MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2}$
٣- نوازن عدد الذرات غيرالهيدروجين والأوكسجين بين طرفي كل من المعادلتين :

$$C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2\,CO_2$$
$$MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2}$$

٤- نوازن ذرات الأوكسجين في كلا المعادلتين بإضافة جزيئات ماء بعدد ذرات الأوكسجين للطرف الناقصة منه

$$C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2\,CO_2$$
$$MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

٥- نوازن ذرات الهيدروجين في كلا المعادلتين بإضافة أيونات هيدروجين للطرف الناقصة منه :

$$C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2\,CO_2$$
$$MnO_4^{-1} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

٦- نوازن الشحنات بين طرفي كلا المعادلتين بإضافة الالكترونات اللازمة :

$$C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2\,CO_2 + 2e^-$$
$$MnO_4^{-1} + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

٧- نوازن الشحنات بين المعادلتين بضرب الأولى بأمثال الكترونات الثانية وبضرب الثانية بأمثال الكترونات الأولى :

$5\ X$ $\quad C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2\,CO_2 + 2e^-$
$2\ X$ $\quad MnO_4^{-1} + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$

$$5C_2O_4^{-2} \longrightarrow 10\,CO_2 + 10e^-$$
$$2MnO_4^{-1} + 16H^+ + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

٨- نختصر بين المعادلتين الالكترونات والجزيئات والأيونات :

$$5C_2O_4^{-2} \longrightarrow 10\,CO_2$$
$$2MnO_4^{-1} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

٩- نجمع المعادلتين :

$$2MnO_4^{-1} + 5C_2O_4^{-2} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{+2} + 10\,CO_2 + 8H_2O$$

١٠- نكتب المعادلة الجزيئية مع مراعاة ماينقصها

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8H_2O$$

تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع الماء الأوكسجيني في وسط حمضي من حمض الكبريت :

- نحدد المواد الداخلة في التفاعل مع الوسط $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4$

نتبع الخطوات السابقة ونحصل على مايلي : تفاعل الأكسدة : $H_2O_2 \longrightarrow O_2$

تفاعل الإرجاع : $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{+2}$

$$H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

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

$$5\chi \quad H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

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

$$5H_2O_2 \longrightarrow 5O_2 + 10H^+ + 10e^-$$

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

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{+2} + 5O_2 + 8H_2O$$

نكتب المعادلة الجزيئية مع مراعاة ماينقصها :

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

مبدأ التجربة

سيتم اعتماد التركيز النظامي (أحد وحدات التراكيز) من أجل تحديد تركيز الماء الأكسجيني (وهو المركب الهام جداً في المجالات الطبية والصيدلانية) باستخدام محلول برمنغنات البوتاسيوم .

تعرف النظامية بأنها : $N = E / V$

حيث E عدد المكافئات الغرامية

Vحجم المحلول مقدراً بالليتر

المكافئ الغرامي = الكتلة المولية / تغير رقم الأكسدة

تعتمد هذه التجربة على إضافة مادة مؤكسدة معلومة التركيز إلى حجم معلوم من المادة المرجعة حتى انتهاء التفاعل الذي يُستَدَل عليه من تغير لون المحلول .

في تفاعلات الأكسدة والإرجاع يكون عدد الالكترونات المكتسبة من المادة المؤكسدة يساوي عدد الالكترونات المفقودة من المادة المرجعة أي :

عدد المكافئات الغرامية من المادة المؤكسدة = عدد المكافئات الغرامية من المادة المرجِعة .

$$NV = N'V'$$

المكافئ الغرامي (الوزن المكافئ) للمادة المؤكسدة أو المرجِعة = الكتلة المولية / عدد الالكترونات المفقودة أوالمكتسبة .

ويمكن ربط التركيزين المولي والنظامي بالعلاقة التالية :

$$N = nM$$

معايرة برمنغنات البوتاسيوم بحمض الحماض

١- اغسل السحاحة بالماء المقطر ، ثم اغسلها بقليل من برمنغنات البوتاسيوم .
٢- املأ السحاحة ببرمنغنات البوتاسيوم .
٣- خذ بالماصة (5 ml) من حمض الحماض معلوم التركيز (0.1 N) وضعها في الأرلينة .
٤- أضف وبحذر (20 ml) من حمض الكبريت (0.5 N) فوق حمض الحماض .
٥- سخن المزيج إلى الدرجة (60 C^o) على نار هادئة .
٦- عاير بإضافة برمنغنات البوتاسيوم ببطء من السحاحة مع التحريك المستمر وذلك حتى لحظة ظهور اللون الزهري الباهت والثابت في المحلول لمدة (15 S) ومافوق ، مما يُشير إلى نهاية المعايرة .
٧- سجِّل حجم برمنغنات البوتاسيوم المستهلك ، ونطبق العلاقة : $NV = N'V'$
المولية = النظامية / عدد الالكترونات المفقودة أو المكتسبة أي : $M = N / 5$
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = المولية χ الكتلة المولية
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = M χ 158
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = N χ المكافئ الغرامي
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = N χ 158 / 5

معايرة الماء الأوكسجيني ببرمنغنات البوتاسيوم

١- املأ السحاحة ببرمنغنات البوتاسيوم .
٢- خذ بالماصة (5 ml) من الماء الأوكسجيني مجهول التركيز وضعها في الأرلينة .
٣- أضف وبحذر (20 ml) من حمض الكبريت (0.5 N) فوق الماء الأوكسجيني .
٤- عاير بإضافة برمنغنات البوتاسيوم ببطء من السحاحة مع التحريك المستمر وذلك حتى لحظة ظهور اللون الزهري الباهت والثابت في المحلول لمدة (15 S) ومافوق ، مما يُشير إلى نهاية المعايرة .
٥- سجِّل حجم برمنغنات البوتاسيوم المستهلك ، ونطبق العلاقة : $NV = N'V'$ (نستخدم لحساب تركيز الماء الأوكسجيني تركيز برمنغنات البوتاسيوم الذي قمنا بحسابه التجربة السابقة) .
التركيز الوزني الحجمي(g/dm^3) = المولية χ الكتلة المولية
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = M χ 34
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = N χ المكافئ الغرامي
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = N χ 34 / 2 .

اختبر معلوماتك

وازن المعادلات التالية بطريقة الأكسدة والإرجاع في وسط حمضي :

١- $MnO_4^- + Fe^{+2} \longrightarrow Mn^{+2} + Fe^{+3}$
٢- $IO_3^- + SO_3^{-2} \longrightarrow I_2 + SO_4^{-2}$
٣- $MnO_4^- + I^- \longrightarrow I_2 + Mn^{+2}$
٤- $MnO_4^- + SO_3^{-2} \longrightarrow Mn^{+2} + SO_4^{-2}$
٥- $Zn + NO_3^- \longrightarrow Zn^{+2} + NH_4^+$

مسألة :

- تمت معايرة ٢٠ مل من محلول الماء الأوكسجيني ببرمنغنات البوتاسيوم N ٠.٠١ فلزم للوصول إلى نقطة التعديل ١٥ مل .
ما هو المشعر المستخدم في هذه المعايرة مع التعليل ؟
احسب نظامية ومولية الماء الأكسجيني
احسب تركيز الماء الأكسجيني مقدراً بـ (g/dm3)

****