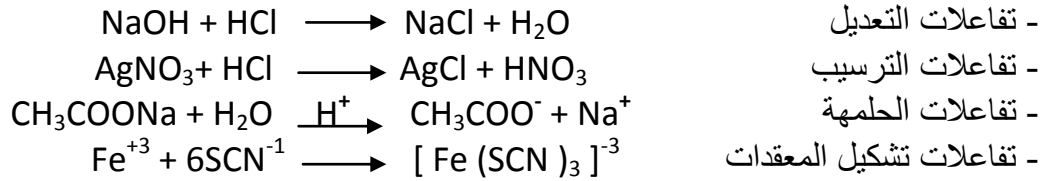


معايير الأكسدة والإرجاع Oxidation-Reduction Titration

تقسم التفاعلات الكيميائية بشكل عام إلى :

1- تفاعلات لايرافقها انتقال للإلكترونات بين الذرات جزئياً أو كلياً
مثل تفاعلات التبادل الشاردي ونذكر منها :



2- تفاعلات يرافقها انتقال للإلكترونات 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 التكافؤ على عدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة أو المشارك فيها ، أي يدل على التوزيع الحقيقي للإلكترونات بين الذرات ويُعبر عنه بعدد طبيعي ، بينما يدل رقم الأكسدة على الشحنة الظاهرية للذرة أو الشحنة المدروسة وهو يساوي الصفر أو عدد صحيح أو كسري موجب أو سالب

الجزئ	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 للإلكترونات التكافؤية يكون رقم الأكسدة مساوياً عدد الإلكترونات المنتقلة ، فالذرة التي تفقد الإلكترونات التكافؤية تتحول لأيون موجب ويعتبر رقم أكسدتها موجباً ، كما في المعادن Na^{+1} ، Mg^{+2} ، Al^{+3} . أما الذرة التي تضم إليها إلكترونات تتحول إلى أيون سالب ويُعتبر عندئذ رقم أكسدتها سالباً مثل اللامعادن N^{-3} ، O^{-2} ، Cl^{-1} إذاً :

1- 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 : F_2 ، N_2 ، O_2 ، H_2 ، Cl_2 ، S ، C ، Zn ، Cu ، K ، Ca ، Al .
 ٣- رقم أكسدة الهيدروجين في مركباته (+1) عدا في مركبات الهيدريدات الملحية المعدنية
 (LiH ، CaH_2 ، AsH_3) يكون رقم أكسدة الهيدروجين مساوياً (-1) .

- ٤- رقم أكسدة الأوكسجين في مركباته يكون (-2) عدا في:
 - فوق الأوكسيد يكون (-1) كما في K_2O_2 ، Na_2O_2 ، H_2O_2
 - مركب فوق أكسيد البوتاسيوم يكون مساوياً (-1/2) كما في KO_2
 - الأوزونيدات يكون مساوياً (-1/3) كما في KO_3
 - مركب فلور الأوكسجين (الفلور أكثر كهربية من الأوكسجين) يكون مساوياً (+2) كما في F_2O

- ٥- رقم أكسدة العناصر المعدنية في مركباتها موجب .
 ٦- رقم أكسدة العناصر الأكثر كهربية 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 للشحنة الظاهرية مثلاً رقم أكسدة أيون فوق المنغنات المعقد MnO_4^{-1} مساوياً (-1) .

- في المركبات المشتركة :

إن رقم أكسدة العنصر يرتبط بالشحنة الظاهرية الناتجة عن الانزياح الإلكتروني إلى طرف الذرة الأكثر كهربية :

أ- في الجزيئات متماثلة الذرات مثل H_2 ، O_2 ، Cl_2 ، N_2 يكون الزوج الإلكتروني المشترك بين الذرتين مقسوماً بالتساوي عليهما وبالتالي رقم أكسدتها يساوي الصفر بسبب انعدام الشحنة الظاهرية .

ب- أما في الجزيئات غير متماثلة الذرات مثل HCl ، H_2O ، NH_3 يكون الزوج الإلكتروني فيها أقرب للذرة الأكثر كهربية ويكون رقم أكسدتها سالباً أما الذرة الأقل كهربية فإن الإلكترونات تنزاح بعيدة عنها وعندها يكون رقم أكسدتها موجباً :

الجزيء	H-H	Cl-Cl	O=O	N=N	H-Cl	H ₂ O	NH ₃
رقم الأكسدة	0 0	0 0	0 0	0 0	+1 -1	+1 -2	-3 +1

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

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

تفاعلات الأكسدة والإرجاع : هي التفاعلات التي يرافقها انتقال جزئي أو كلي للإلكترونات فينتج عن هذا الانتقال تغير في رقم أكسدة بعض العناصر والذرات .

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

عملية الإرجاع : قديماً هي فقدان أو اكتساب هيدروجين ، وحديثاً هي التفاعل الكيميائي الذي يرافقه ربح في الإلكترونات (انخفاض رقم الأكسدة) .

تترافق عملية الأكسدة (تفاعل الأكسدة) مع عملية الإرجاع (تفاعل الإرجاع) دوماً ويكون التغير الإجمالي لأرقام الأكسدة فيهما متساوياً ، ويُستفاد من هذه الخاصية في موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع .

الجسم المؤكسد : هو كل عنصر أو أيون يكتسب إلكترونات وتتم عليه عملية الإرجاع .

الجسم المُرجع : هو كل عنصر أو أيون يفقد إلكترونات وتتم عليه عملية الأكسدة .

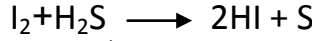


تتفاعل ذرات الصوديوم مع غاز الكلور لتشكيل ملح الطعام ، تقدم ذرات الصوديوم إلكتروناتها التكافؤية إلى ذرات الكلور، وبالتالي يزداد رقم أكسدة الصوديوم من الصفر إلى (+1) ويُقال أن الصوديوم قد تأكسد أي " حصلت عليه عملية الأكسدة "

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

أهم المواد المؤكسدة :

١- العناصر اللامعدنية : ($\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{O}_2$) فمثلاً يُؤكسَد اليود أيون S^{2-} إلى S :

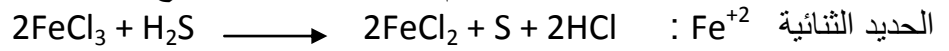


٢- حمض الأزوت، الحموض الأوكسجينية الهالوجينية وأملاحها ، والأملاح (برمنغنات البوتاسيوم ، كرومات البوتاسيوم ، ثاني كرومات البوتاسيوم) ، الماء الأوكسجيني .

ملاحظة :- تستخدم برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 في تفاعلات الأكسدة والإرجاع لأنها تمتلك

سعة أكسدة عالية ولا تحتاج إلى مشعر ، حيث يتغير لونها عند نقطة التكافؤ (التعادل) بتغير شاردة البرمنغنات إلى أشكال مختلفة حسب طبيعة الوسط الموجودة فيه وبالتالي يختلف عدد الالكترونات المتبادلة .

٣- شوارد المعادن ذات أرقام الأكسدة العليا مثل : $\text{Hg}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$ حيث تتحول هذه الشوارد عند قيامها بدور المادة المؤكسدة إلى شوارد ذات أرقام أكسدة دنيا ، فمثلاً تُرجع شاردة الحديد الثلاثية Fe^{+3} إلى شاردة

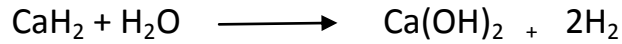


أهم المواد المرجعة :

١- المعادن القلوية والقلوية الترابية والزنك والألمنيوم والحديد والهيدروجين والكربون والفسفور والسيلينيوم .

٢- الحموض : $\text{H}_2\text{S}, \text{HI}, \text{HBr}, \text{HCl}$.

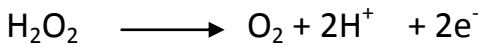
٣- هيدريدات المعادن القلوية والقلوية الترابية ، فمثلاً :



٤- شوارد المعادن ذات أرقام الأكسدة الدنيا : $\text{Fe}^{+2}, \text{Cu}^{+1}, \text{Hg}^{+1}$ وهناك مركبات تُظهر خواص مؤكسدة

ومرجعة بأن واحد ، مثل اليود الحر والماء الأوكسجيني وحمض الأزوتي .

فمثلاً يدخل الماء الأوكسجيني في تفاعلي أكسدة وذلك تبعاً لنوع الوسط ، ففي الوسط الحمضي يحصل التفاعل التالي :



وفي الوسط القلوي يحصل التفاعل التالي :

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 الكثير من المواد الكيميائية الهامة .

٣- تعتبر تفاعلات الأكسدة والإرجاع أساس جميع العمليات الكهركيميائية (العمليات الكيميائية التي يرافقها تيار كهربائي) أو على 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 وتنشيطها وانتشار النبضات بواسطة الأعصاب ، ماهي إلا عمليات كهركيميائية .

موازنة المعادلات الكيميائية اعتماداً على درجات الأكسدة :

لا بد 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 والأكسجين .
ب- نُضيف للطرف الذي ينقصه الأكسجين عدداً من جزيئات الماء مساوياً لعدد ذرات الأكسجين التي تنقصه .

ج- نُضيف 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 تبعاً للمواد المستخدمة في التفاعل ، يُوازن ماتبقًى من العناصر للحصول على معادلة الأكسدة والإرجاع .

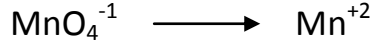
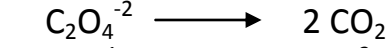
تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع حمض الحماض في وسط حمضي من حمض الكبريت :

١- نحدد المواد الداخلة في التفاعل مع الوسط

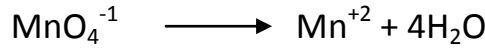
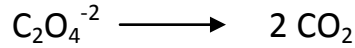
٢- نكتب التفاعلين النصفيين : تفاعل الأكسدة

تفاعل الإرجاع

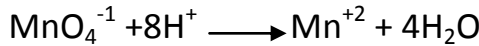
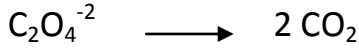
٣- نوازن عدد الذرات غير الهيدروجين والأكسجين بين طرفي كل من المعادلتين :



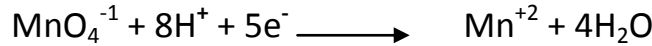
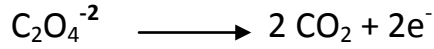
٤- نوازن ذرات الأكسجين في كلا المعادلتين بإضافة جزيئات ماء بعدد ذرات الأكسجين للطرف الناقصة منه



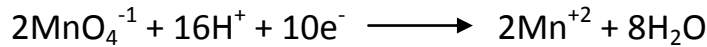
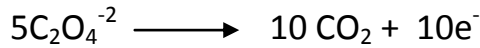
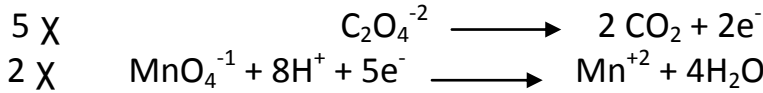
٥- نوازن ذرات الهيدروجين في كلا المعادلتين بإضافة أيونات هيدروجين للطرف الناقصة منه :



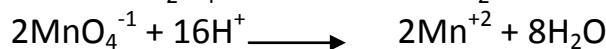
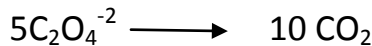
٦- نوازن الشحنات بين طرفي كلا المعادلتين بإضافة الالكترونات اللازمة :



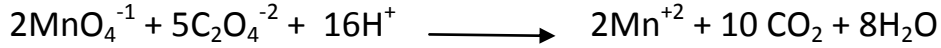
٧- نوازن الشحنات بين المعادلتين بضرب الأولى بأمثال الكترونات الثانية وبضرب الثانية بأمثال الكترونات الأولى :



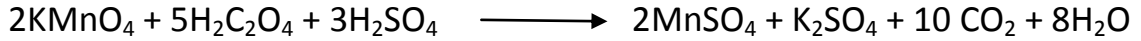
٨- نختصر بين المعادلتين الالكترونات والجزيئات والأيونات :



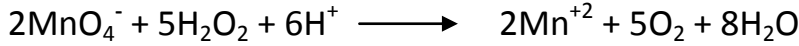
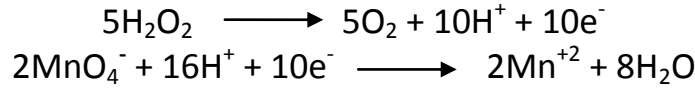
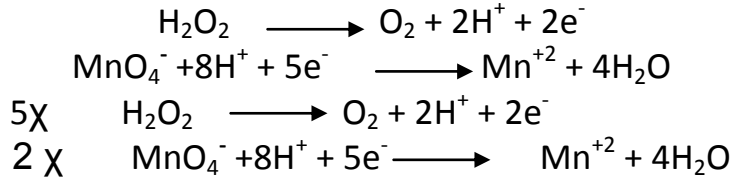
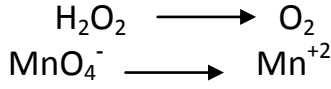
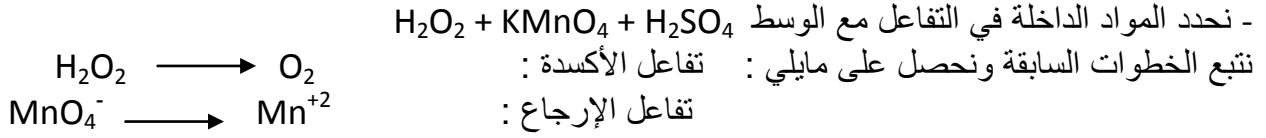
٩- نجمع المعادلتين :



١٠- نكتب المعادلة الجزيئية مع مراعاة ماينقصها



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



نكتب المعادلة الجزيئية مع مراعاة ماينقصها :



مبدأ التجربة

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

$$N = E / V$$

تعرف النظامية بأنها :

حيث E عدد المكافئات الغرامية

V حجم المحلول مقدراً بالليتر

المكافئ الغرامي = الكتلة المولية / تغير رقم الأوكسدة

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

في تفاعلات الأوكسدة 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 المرجعة .

$$NV = N'V'$$

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

ويمكن ربط التركيزين المولي والنظامي بالعلاقة التالية :

$$N = nM$$

معايرة برمنغنات البوتاسيوم بحمض الحماض

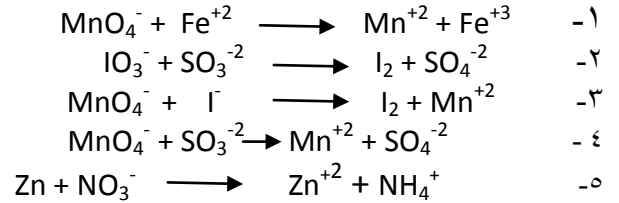
- ١- اغسل السحاحة بالماء المقطر ، ثم اغسلها بقليل من برمنغنات البوتاسيوم .
- ٢- املأ السحاحة ببرمنغنات البوتاسيوم .
- ٣- خذ بالماصة (5 ml) من حمض الحماض معلوم التركيز (0.1 N) وضعها في الأريلينة .
- ٤- أضف وبحذر (20 ml) من حمض الكبريت (0.5 N) فوق حمض الحماض .
- ٥- سخن المزيج إلى الدرجة (60 C°) على نار 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) وما فوق ، مما يُشير إلى نهاية المعايرة .
- ٧- سجّل 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 \times الكتلة المولية
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = $158 \times M$
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = $N \times$ المكافئ الغرامي
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = $5 / 158 \times N$

معايرة الماء الأوكسجيني ببرمنغنات البوتاسيوم

- ١- املأ السحاحة ببرمنغنات البوتاسيوم .
- ٢- خذ بالماصة (5 ml) من الماء الأوكسجيني مجهول التركيز وضعها في الأريلينة .
- 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) وما فوق ، مما يُشير إلى نهاية المعايرة .
- ٥- سجّل 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 \times الكتلة المولية
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = $34 \times M$
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = $N \times$ المكافئ الغرامي
التركيز الوزني الحجمي (g/dm^3) = $2 / 34 \times N$

اختبر معلوماتك

وازن المعادلات التالية بطريقة الأوكسدة والإرجاع في وسط حمضي :



مسألة :

- تمت معايرة ٢٠ مل من محلول الماء الأوكسجيني ببرمنغنات البوتاسيوم ٠.٠١ N فلزم للوصول إلى نقطة التعديل ١٥ مل .
ما هو المشعر المستخدم في هذه المعايرة مع التعليل ؟
احسب نظامية ومولية الماء الأوكسجيني
احسب تركيز الماء الأوكسجيني مقدراً بـ (g/dm^3)
