

1 - مقدّمة :

لاحظنا في درس الأحماض والأسس أن التفاعل يجري بين الحمض والأساس عن طريق انتقال البروتونات H^+ .
في هذا الدرس يحدث التفاعل بين فردين كيميائيين عن طريق انتقال الإلكترونات ، نسمي هذين النوعين : مؤكسد ومرجع .

2 - تفاعل الأكسدة - إرجاع :

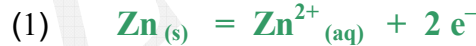
هو تفاعل يحدث فيه تبادل الإلكترونات بين المؤكسد والمرجع عن طريق تبادل الإلكترونات .
المؤكسد : هو كل فرد كيميائي قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر في تفاعل كيميائي .
المرجع : هو كل فرد كيميائي قادر على التخلي عن إلكترون أو أكثر في تفاعل كيميائي .

نرمز للمؤكسد بـ Ox (Oxydant) ، ونرمز للمرجع بـ Red (Réducteur) ونكتب
معادلة نصفية إلكترونية : $Ox + n e^- = Red$
 n : عدد الإلكترونات

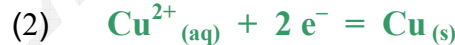
مثال :

محلول كبريتات النحاس (Cu^{2+}, SO_4^{2-}) لونه أزرق بوجود شوارد النحاس الثنائية (Cu^{2+}) . لو وضعنا في هذا المحلول صفيحة من التوتياء (الزنك) Zn نلاحظ بعد مدة اختفاء اللون الأزرق تدريجيا وظهور طبقة حمراء فوق قطعة التوتياء ، وتتآكل هذه الأخيرة من طرفها المغمور في الكأس (الشكل) . كل ما يحدث هو :

- تتخلي كل ذرة من التوتياء على إلكترونين $(2 e^-)$ وتتحول إلى شاردة التوتياء Zn^{2+} :



- تكتسب كل شاردة نحاس هذين الإلكترونين وتتحول لذرة نحاس :



نسمي المعادلة (1) المعادلة النصفية للأكسدة ، لأن المرجع Zn قد تأكسد .

نسمي المعادلة (2) المعادلة النصفية للإرجاع ، لأن المؤكسد Cu^{2+} قد أرجع (بضم الألف وكسر الجيم) .

بجمع المعادلتين (1) و (2) نحصل على معادلة الأكسدة - إرجاع :



2 - 1 - المعادلة الإجمالية للأكسدة - إرجاع:

شاردة الكبريتات هي شاردة غير فعالة في هذه الحالة ، فلو أدمجناها في معادلة الأكسدة - إرجاع نحصل على المعادلة الإجمالية للأكسدة - إرجاع .



تنبيه :

يستعمل الكتاب المدرسي الرمزين :

- الثنائية حمض / أساس ، ثم يضع الحمض على اليسار والأساس على اليمين ، مثل : NH_4^+ / NH_3

- الثنائية مؤكسد / مرجع ، ثم يضع المؤكسد على اليسار والمرجع على اليمين ، مثل : Cu^{2+} / Cu

ويبرر مؤلفو الكتاب بأن اللغة العربية تُكتب من اليمين نحو اليسار وأن اللغة اللاتينية تُكتب من اليسار نحو اليمين .

يكون أفضل لو كتبنا أساس / حمض و مرجع / مؤكسد بغض النظر عن اللغة ، وذلك ل يبقى الحمض في مكانه والأساس في مكانه ونفس الشيء بالنسبة للمؤكسد والمرجع .

ومع الأسف نلاحظ أن نفس المؤلفين يكتبون في كتاب السنة الثالثة الرمز أساس / حمض متناسين حكاية اللغة العربية .

نتمنى أن نثبت الترميز الذي أشرنا له سابقا ونذهب إلى أشياء أخرى أكثر أهمية .

2 - 2 - الثنائية مرجع / مؤكسد

كل فردين كيميائيين يتحولان لبعضهما بعض عن طريق انتقال الإلكترونات يشكلان ثنائية نسميها : ثنائية مرجع / مؤكسد (Ox / Red).

قائمة لبعض الثنائيات مرجع / مؤكسد :

الثنائية	اسما الفردين	المعادلة النصفية الإلكترونية
Cu^{2+} / Cu	ذرة النحاس / شاردة النحاس الثنائية	$Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
Zn^{2+} / Zn	ذرة التوتياء / شاردة التوتياء	$Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
I_2 / I^-	شاردة اليود / ثنائي اليود	$2I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2e^-$
MnO_4^- / Mn^{2+}	شاردة المنغيز / شاردة فوق المنغيات	$MnO_4^-_{(aq)} + 5e^- + 8H_3O^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 12H_2O_{(l)}$
$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	شاردة ثيوكبريتات / شاردة تيتراثيونات	$2S_2O_3^{2-}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}_{(aq)} + 2e^-$
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	شاردة الكروم / شاردة ثنائي الكرومات	$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 6e^- + 14H_3O^+_{(aq)} = 2Cr^{3+}_{(aq)} + 21H_2O_{(l)}$
H_3O^+ / H_2	ثنائي الهيدروجين / شاردة الهيدروجين	$H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} = 2H_3O^+_{(aq)} + 2e^-$
$CO_2 / H_2C_2O_4$	حمض الأوكزاليك / ثاني أكسيد الكربون	$H_2C_2O_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)} = 2H_3O^+_{(l)} + 2CO_{2(g)} + 2e^-$
Cl_2 / Cl^-	شاردة الكلور / ثنائي الكلور	$2Cl^-_{(aq)} = Cl_{2(g)} + 2e^-$

ملاحظة : المطلوب منك فقط أن تحفظ بعض الثنائيات (مثلا الموجودة في الجدول السابق) وتعرف كيف توازن المعادلات النصفية الخاصة بها ،

وذلك من أجل استعمالها في حل التمارين ، وليس مطلوبا منك معرفة المرجع مثلا إذا عرفت المؤكسد ، أي أن الثنائية تُعطى لك في التمرين .

لأن الهدف من هذا الدرس ليس الأكسدة والإرجاع في حد ذاتها ، وإنما الهدف هو تحديد كمية المادة بواسطة المعايرة أكسدة - إرجاع .

3 - المعايرة

نهدف بواسطة المعايرة إلى تحديد كمية مادة مؤكسد أو مرجع . نقتصر على المعايرة بتغيير اللون ونتطرق للمعايرة بقياس الناقلية في التمارين .

المعايرة عن طريق تغيير اللون :

مثال : معايرة محلول كبريتات الحديد الثنائي (Fe^{2+} , SO_4^{2-}) بواسطة محلول فوق منغيات البوتاسيوم (K^+ , MnO_4^-)

كبريتات الحديد الثنائي :

- مركب بلوري لونه أخضر فاتح ، يتحلل في الماء كالتالي : $FeSO_4_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$

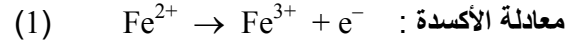
- محلول مرجع ، حيث أن شاردة الكبريتات (SO_4^{2-}) غير فعّالة وشاردة الحديد الثنائية هي المرجع .

- الثنائية مرجع / مؤكسد هي : Fe^{3+} / Fe^{2+} .

فوق منغناات البوتاسيوم :

- مسحوق لونه بنفسجي ، يتحلل في الماء كالتالي : $\text{KMnO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$
- محلول مؤكسد ، حيث أن شاردة البوتاسيوم (K^+) غير فعالة وشاردة فوق المنغناات هي المؤكسد .
- الثنائية مرجع / مؤكسد هي $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

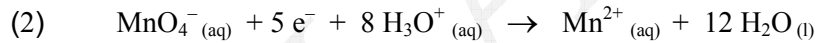
المعادلتان النصفيتان الإلكترونية :



معادلة الإرجاع : $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ، لكي نوازن هذه المعادلة نتبع الخطوات التالية :

- (أ) لكي نوازن ذرات الأكسجين نضيف الماء (H_2O) في الطرف الذي لا يحتوي على ذرات الأكسجين أو يحتوي أقل عدد من هذه الذرات .
- (ب) لكي نوازن ذرات الهيدروجين نضيف شوارد H_3O^+ في الطرف الذي لا يحتوي على ذرات الهيدروجين .
- (ج) لكي نوازن الشحن الكهربائية نضيف الإلكترونات في الطرف الذي يحتوي على المؤكسد .

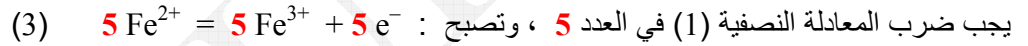
بعد إتمام هذه الخطوات نجد المعادلة النصفية الإلكترونية للإرجاع :



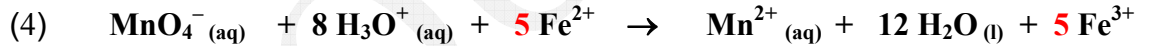
ملاحظة : يحدث هذا التفاعل في وسط حامضي ، أي أن قبل إجراء التفاعل نضيف بعض القطرات من حمض الكبريت المركز لوسط التفاعل ، وهذا هو مصدر وجود شوارد H_3O^+ في معادلة الإرجاع .

معادلة الأكسدة - إرجاع :

من أجل كتابة معادلة الأكسدة - إرجاع يجب أن يكون عدد الإلكترونات التي يفقدها المرجع مساويا لعدد الإلكترونات التي يكتسبها المؤكسد ، إذن



نجمع المعادلتين (3) و (2) ونجد معادلة الأكسدة - إرجاع :



المعادلة الإجمالية للأكسدة - إرجاع :

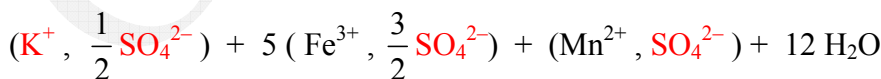
في هذه المعادلة ندرج الشوارد غير الفعالة K^+ و SO_4^{2-} .

• على يسار المعادلة (4) ، مع كل شاردة MnO_4^- توجد شاردة K^+ ومع كل شاردتين H_3O^+ توجد شاردة SO_4^{2-} (حمضنا الوسط بحمض الكبريت) ومع كل شاردة Fe^{2+} توجد شاردة SO_4^{2-} .

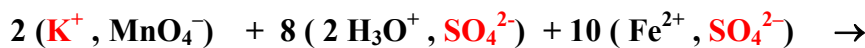
• على يمين المعادلة (4) ، مع كل شاردة Mn^{2+} توجد شاردة SO_4^{2-} ومع كل شاردة Fe^{3+} توجد $\frac{3}{2}$ شاردة SO_4^{2-} ، وبما أن MnO_4^-

قد تفاعلت ، فإن K^+ تتحد مع $\frac{1}{2}$ شاردة SO_4^{2-} (هذه الكسور فقط للتوضيح ، سنضرب المعادلة في 2) .

نكتب المعادلة كما يلي :



عندما نضرب المعادلة في 2 ، نحصل على :



4 - طريقة المعايرة :

نأخذ حجما V_R من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ، ثم نملأ السحاحة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه المولي C_O .
نضيف بعض القطرات من حمض الكبريت ($2 H_3O^+$, SO_4^{2-}) للكأس من أجل تحميض الوسط .
نشرع في إضافة المحلول المؤكسد من السحاحة ، فنلاحظ أنه كلما نزل المحلول البنفسجي من السحاحة يختفي في البيشر لأن MnO_4^- تتفاعل مع F^{2+} .
في اللحظة التي يستقر فيها اللون البنفسجي نكون قد وصلنا للتكافؤ ، ويكون حينئذ :

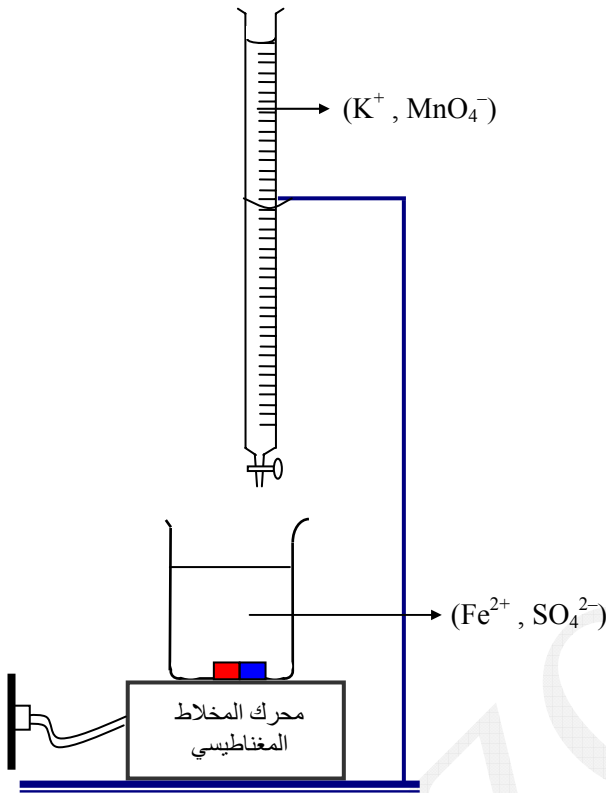
$$n_{Fe^{2+}} = 5 n_{MnO_4^-}$$

أي أن مولا واحدا من MnO_4^- يستهلك 5 مولات من Fe^{2+} .
التركيز المولي للمحلول المؤكسد هو C_O وحجمه V_O نقرؤه على السحاحة .
وبالتالي يكون لدينا :

$$C_R V_R = 5 C_O V_O$$

الدليل O معناه Oxydant

الدليل R معناه Réducteur



معايرة محلول ثنائي اليود I_2 بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم ($2 Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) :
الشاردة المرجعة في محلول ثيوكبريتات الصوديوم هي $S_2O_3^{2-}$ ، أما شاردة الصوديوم فهي غير فعالة .

المحلول المرجع : ($2 Na^+$, $S_2O_3^{2-}$)

- لونه : شفاف

- الثنائية مرجع / مؤكسد هي : $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ (الشاردة $S_4O_6^{2-}$ هي شاردة تيترا ثيونات)

- المعادلة النصفية الإلكترونية : $2 S_2O_3^{2-} (aq) = S_4O_6^{2-} (aq) + 2 e^-$

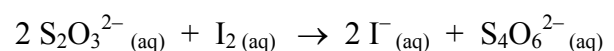
المحلول المؤكسد : I_2

- لونه : أسمر بني

- الثنائية مرجع / مؤكسد هي : I_2 / I^-

- المعادلة النصفية الإلكترونية : $I_2 (aq) + 2 e^- = 2 I^- (aq)$

معادلة الأوكسدة - إرجاع :



جدول التقدم لهذا التحول الكيميائي :

معادلة التفاعل	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	$n(\text{I}_2)$	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x$	$n(\text{I}_2) - x$	$2x$	x
الحالة النهائية	x_{Eq}	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E - 2x_{Eq}$	$n(\text{I}_2) - x_{Eq}$	$2x_{Eq}$	x_{Eq}

المقصود بـ x_{Eq} التقدم عند التكافؤ ، $Eq = Equivalence$

خطوات المعايرة :

نضع في بيشر حجما V_0 من المحلول المؤكسد I_2 .
نملأ السحاحة بالمحلول المرجع $(2 \text{Na}^+ , \text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ ، ثم نشرع في إضافته للبيشر .
نلاحظ أن اللون الأسمر البني يختفي شيئا فشيئا .

ملاحظة :

من الصعب تحديد اللحظة التي يختفي فيها اللون الأسمر ، أي اختفاء I_2 ، لهذا قبل أن يصعب على العين تمييزه في المحلول نوقف المعايرة ونضيف للبيشر بعض القطرات من صمغ النشأ ، فيتلون المزيج باللون الأزرق الداكن بسبب وجود ثنائي اليود . نواصل المعايرة حتى اللحظة التي يختفي فيها اللون الأزرق (يمكن تمييز اللحظة التي يختفي فيها الأزرق الداكن بكل وضوح) ، حينذاك يكون كل ثنائي اليود قد نفذ ، ونكون قد وصلنا لنقطة التكافؤ .

العلاقة بين كمية مادة المؤكسد وكمية مادة المرجع عند التكافؤ :

- قبل التكافؤ يكون المتفاعل المحد دائما هو الذي ينزل من السحاحة .
- عند التكافؤ يكون :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x_{Eq} = 0 \quad (1)$$

$$n(\text{I}_2) - x_{Eq} = 0 \quad (2)$$

من العلاقة (1) نستخرج عبارة x_{Eq} ونعوّضها في العلاقة (2) ، نجد : $n(\text{I}_2) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$.

ولدينا $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = C V_E$ ، ومنه :

$$n(\text{I}_2) = 0,5 C V_E$$