

الفصل السابع:

تفاعلات الأكسدة والاختزال

أولاً: بعض التعريفات والقوانين المهمة

- الأكسدة
- الإختزال
- العامل المؤكسد
- العامل المختزل
- أعداد التأكسد
- استخدام أعداد التأكسد لموازنة معادلات الأكسدة - الإختزال

ثانياً: بعض العلاقات المهمة

- الشغل الكهربي والطاقة الحرة
- القوة الدافعة الكهربية و ΔH و ΔS
- عند الظروف القياسية
- معادلة نرنست

ثالثاً: مسائل وحلولها

رابعاً: مسائل غير محلولة

أولاً: بعض التعريفات والقوانين المهمة

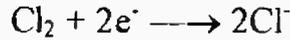
الأكسدة:

هي عبارة عن تغير كيميائي يصحبه فقد في الإلكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات.



الاختزال:

هو عبارة عن تغير كيميائي تكتسب فيه الذرة أو المجموعة من الذرات إلكترون أو أكثر.



ودائماً يتم التأكسد والاختزال في آن واحد، ويكون العدد الكلى للإلكترونات المفقودة نتيجة للأكسدة مساوياً لعدد الإلكترونات المكتسبة في عملية الاختزال. وعلى ذلك، نجد أن تفاعل أكسدة - اختزال (Red-ox) هو ذلك الذى يحدث فيه انتقال للإلكترونات فيما بين المواد المتفاعلة.

العامل المؤكسد:

هو تلك المادة التى تكتسب إلكترون أو أكثر (مثل: اللافلزات والأيونات الفلزية فى حالات التكافؤ العالية).

العامل المختزل:

هو تلك المادة التى تفقد إلكترون أو أكثر (مثل: الفلزات والأيونات الفلزات فى حالات التكافؤ المنخفضة).

أعداد التأكسد:

عدد التأكسد لعنصر ما فى حالة معينة هو عبارة عن الشحنة الموجودة على ذرة العنصر فى هذه الحالة.

ويجب ملاحظة ماياتى:

- أعداد التأكسد لذرات العناصر (غير المتحدة مع ذرات أخرى) تساوى الصفر.

- أعداد التأكسد للفلور والهالوجينات الأخرى تساوى (-1)، ما عدا عندما تكون مرتبطة بذرة أخرى أكثر سالبية كهربية، مثل: ICl، حيث يكون عدد تأكسد اليود في هذه الحالة (+1).

- عدد التأكسد للأكسجين يساوى (-2)، ما عدا في حالة فوق الأكاسيد (بيروكسيدات)، حيث تكون (-1). وفي حالة (OF₂) يكون تأكسد الأكسجين هو (+2) فى حين يكون عدد التأكسد للفلور (F₂) هو (-2). ولذلك، يعرف هذا المركب باسم فلوريد الأكسجين وليس أكسيد الفلور.

- بالنسبة للهيدروجين يكون عدد تأكسده هو (+1) فى جميع المركبات غير الأيونية، ما عدا عندما يكون متحدا مع فلز، مثل: (LiH)، فعدد التأكسد للهيدروجين فى هذه الحالة يساوى (-1).

• المجموع الجبرى لأعداد التأكسد لجميع العناصر الموجودة فى المركب المتعادل يساوى الصفر.

استخدام أعداد التأكسد لموازنة معادلات الأكسدة - الاختزال:

حتى يمكن موازنة معادلة الأكسدة - الاختزال بواسطة أعداد التأكسد، نتبع الخطوات التالية:

1- أكتب هيكل المعادلة الذى يشمل المواد المتفاعلة، المواد الناتجة من التفاعل التى تحتوى على العناصر التى تعاني تغييرا فى عدد التأكسد.

2- عين التغير فى عدد التأكسد الذى يحدث لبعض العناصر فى العامل المؤكسد. وعدد الإلكترونات المكتسبة يساوى هذا التغير مضروبا فى عدد الذرات التى تتغير.

3- عين نفس الشئ لبعض العناصر فى العامل المختزل.

4- أضرب كل صيغة أساسية فى هذا العدد من الإلكترونات حتى يصبح العدد الكلى للإلكترونات التى يفقدها العامل المختزل مساوية لعدد الإلكترونات التى يكتسبها العامل المؤكسد.

5- بالمعينة والملاحظة، أوجد المعاملات المناسبة لباقي المعادلة.

6- راجع المعادلة النهائية بحساب عدد ذرات كل عنصر على جانبي المعادلة.

ثانياً: بعض العلاقات المهمة

الشغل الكهربى والطاقة الحرة:

$$W_{el} = qV$$

حيث: q هي كمية الشحنة التى تتحرك عبر جهد كهربى أو عبر فرق فى الجهد (V)
 W_{el} هو الشغل الكهربى الذى يمكن أن تؤديه خلية جلفانية.

ولكن:

$$q = -nF$$

حيث: n هي عدد المكافئات التى تتفاعل

كذلك، نجد أن

$$\Delta G = W_{el,rev}$$

$$\Delta G = W_{el,rev} = -nFE$$

حيث: E هي القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f)

القوة الدافعة الكهربائية و ΔH و ΔS

$$(\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S$$

حيث ΔS هي التغير فى الانتروبي

وبالتعويض عن قيمة: $\Delta G = -nFE$

فى المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta S / nF$$

كذلك، نجد أن

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

حيث ΔH هي التغير فى الإنثالبي

وعند الظروف القياسية:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

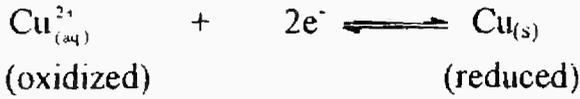
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

حيث K هو ثابت الاتزان
T درجة الحرارة المطلقة

معادلة نرنست:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln M$$

حيث E° هي القوة الدافعة الكهربية المقاسة عندما تكون المواد المتفاعلة والنواتج جميعا في حالاتها القياسية.
وبالنسبة للتفاعل:



نجد أن:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidized}]}{[\text{reduced}]}$$

وبالنسبة لنظام $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$ الموضح أعلاه، تختزل المعادلة السابقة إلى الصورة التالية:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]$$

ثالثاً: مسائل وحلولها

(1) وضع العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل التالي:

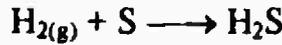


الحل:

من المعروف أن عدد التأكسد للعناصر يساوى الصفر، ومن المعروف أيضاً أن عدد تأكسد الهيدروجين هو (+1)، وأن عدد تأكسد الأكسجين هو (-2). ومن المعادلة السابقة، نجد أن عدد تأكسد الكبريت (S) في (H₂S) هو (-2)، في حين نجد أن عدد تأكسد الكبريت (S) الناتج هو صفر. وبذلك نجد أن (S) تغير عدد تأكسده من (-2) إلى (0)، أي إنه حدث زيادة في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر H₂S عامل مختزل. (ويقال أن H₂S قد تأكسد).

كذلك، نجد من المعادلة السابقة أن عدد تأكسد الكبريت (S) في (SO₂) هو (+4). وبذلك نجد أن (S) تغير عدد تأكسده في هذه الحالة من (+4) إلى (الصفر)، أي إنه حدث نقص في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر (SO₂) في هذه الحالة عامل مؤكسد (ويقال أن SO₂ قد اختزل).

(2) خصص أعداد التأكسد للذرات في التفاعل التالي، ووضح عملية الأكسدة والاختزال والعامل المؤكسد والعامل المختزل:

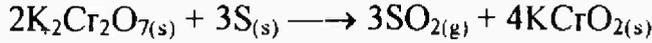


الحل:

عدد التأكسد للهيدروجين في H₂ هو الصفر، في حين أن عدد التأكسد للهيدروجين في (H₂S) هو (+1). وهكذا نجد أن عدد تأكسد الهيدروجين تغير من (الصفر) إلى (+1)، أي إنه حدث زيادة في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر (H₂) عامل مختزل (ويقال أن H₂ قد تأكسد).

بينما نجد أن عدد التأكسد للكبريت (S) هو الصفر، في حين نجد أن عدد التأكسد للكبريت في (H₂S) هو (-2). وبذلك نجد أن عدد تأكسد الكبريت تغير من (الصفر) إلى (-2)، أي إنه حدث نقص في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر (H₂S) عامل مؤكسد ويقال أن (S) قد اختزل.

(3) حدد أعداد التأكسد للذرات وكل من العامل المؤكسد والمختزل في التفاعل:

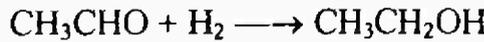


الحل:

من المعادلة السابقة، نجد أن حالة تأكسد كل من الأكسجين واليوتاسيوم لا تتغير. ولكن الكروم في ($K_2Cr_2O_7$)، نجد أن عدد تأكسده هو (+6)، في حين نجد أن عدد تأكسد الكروم في ($KCrO_2$) هو (+3). وبالتالي نجد أن عدد التأكسد تغير من (+6) إلى (+3). أي إنه حدث نقص في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر ($K_2Cr_2O_7$) عامل مؤكسد، ويقال أن ($K_2Cr_2O_7$) قد اختزال (حدث له عملية اختزال).

بينما نجد أن عدد التأكسد للكبريت (S) هو الصفر، في حين نجد أن عدد تأكسد الكبريت في (SO_2) هو (+4) وبذلك تغير عدد التأكسد من (صفر) إلى (+4). أي إنه حدث زيادة في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر (S) عامل مختزل. ويقال أن (S) قد تأكسد (حدث له عملية أكسدة).

(4) في وجود أنزيم كعامل حفاز، يمكن أن يتحول الاستيالددهيد إلى إيثانول (يمكن إجراء تفاعل مماثل في خلية كهروكيميائية):



فإذا تحول (1 mol) من الاستيالددهيد إلى (1 mol) إيثانول. احسب عدد الإلكترونات التي يمكن أن تنتقل عبر الدائرة الخارجية، علما بأن الوزن المكافئ الجرامى من المادة هو ذلك الوزن من المادة بالجرامات بالنسبة لمكافئ واحد من تلك المادة. احسب الوزن المكافئ للهيدروجين والاستيالددهيد والإيثانول في تلك الخلية.

الحل:

في المعادلة السابقة، نجد أنه تتغير حالة تأكسد الهيدروجين من (0) إلى (+1). وعندما يتفاعل جزئ من الاستيالددهيد، فإن ذرتين من الهيدروجين سوف تتفاعلن. وفي هذه الحالة يفقد (2) إلكترون من الهيدروجين، في الوقت نفسه يلتقط (CH_3CHO) هذين الإلكترونين. وهكذا، نجد أنه ينتقل عدد قدره (2N) من الإلكترونات بالنسبة لواحد مول من التفاعل.

وحيث أن (1 mol) من (H_2) ينتج عددا قدره (2N) من الإلكترونات، فإن وزنا مكافئا واحد من (H_2) سوف ينتج نصف مول من الهيدروجين.

وبذلك، فإن الوزن المكافئ الجرامى من (H₂)، هو ذلك الوزن بالجرامات الموجود فى (1/2) مول من (H₂).

وبالمثل، فإن الوزن المكافئ للاسيتالدهيد أو للإيثانول يساوى الوزن الجزيئى مقسوما على 2، لكل منهما.

(5) إذا كانت emf لخلية دانيال التى تعمل عند ظروف قياسية هى (1.10 V). احسب النهاية العظمى للشغل الذى يمكن الحصول عليه من الخلية للتفاعل التالى:



الحل:

التفاعل السابق يصاحبه انتقال (2) إلكترون، وبذلك فإن: $n = 2$

ويمكن حساب الشغل الأقصى باستخدام العلاقة:

$$\text{Max. work} = -nF E^\circ$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$n = 2, \quad F = 96500, \quad E = 1.10 \text{ V}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة، فى المعادلة المعطاة:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ = \text{Max. work} &= -nFE \\ &= -(2)(96500)(1.10) \\ &= -212300 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{Max. work} = -212.3 \text{ KJ}$$

والإشارة السالبة تعنى أن التفاعل سيحدث تلقائيا

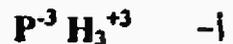
(6) إذا كانت حالة التاكسد للهيدروجين (+1) وللأكسجين (-2) وللفلور (-1). عين

حالة التاكسد للعناصر الأخرى فى المركبات التالية:



الحل:

مطلوبة مهمة: المجموع الجبرى لحالات التاكسد لجميع الذرات فى المركب يجب أن تساوى الصفر.



عدد التاكسد للهيدروجين هو (+3)، وبالتالي فلا بد أن يكون عدد التاكسد لـ (P) هو

(-3).

ب- H_2SO_4

عدد التأكسد للأكسجين هو (-8) وعدد التأكسد للهيدروجين هو (+2)، وبالتالي

عدد التأكسد للـ (S) هو (+6).

ونلاحظ أن عدد التأكسد للشق (SO_4) هو (-2).

ج- Al_2O_3

عدد التأكسد للأكسجين (-6)، وعدد التأكسد (Al_2)، هو (+6) وبالتالي فإن عدد

التأكسد للـ (Al) هو (3).

د- CrF_3

عدد التأكسد للـ (F) هو (-3)، وبالتالي فإن عدد التأكسد للـ (Cr) هو (+3).

(7) وازن معادلة الأكسدة-الاختزال، الآتية بطريقة أعداد التأكسد:



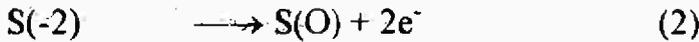
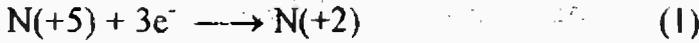
الحل:

1- نلاحظ أن رقم تأكسد النيتروجين (N) في المركب (HNO_3) هو (+5) وقد تغير

إلى (+2) في المركب (NO).

2- تغير رقم التأكسد للكبريت (S) من (-2) في مركب (H_2S) إلى (0) في (S).

3- يمكن كتابة التوازنات للإلكترونات للخطوتين السابقتين على النحو التالي:



ولكى يتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة نضرب المعادلة

(1) x (2)، ونضرب المعادلة (2) x (3)، فنحصل على:



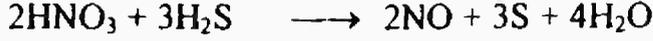
4- وهكذا، يكون معامل كل من HNO_3 و NO هو (2)، ويكون معامل كل من H_2S

و S هو (3).

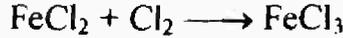
وبالتالي يمكن كتابة المعادلة جزئياً على النحو التالي:



5- نلاحظ أنه يوجد (8) ذرات من الهيدروجين (H) فى الطرف الأيسر من المعادلة. وحتى يتم الوزن الصحيح فإنه يجب ضرب المركب المحتوى على ذرات الهيدروجين فى الطرف الأيسر $(H_2O) \times (4)$ حتى يتم معادلة ذرات الهيدروجين فى الطرفين. وبذلك تكون الصورة النهائية الكاملة للمعادلة الموزونة هي:



- لاحظ أن ذرات الأكسجين (O) قد توازنت أتوماتيكيا دون أن تعطىها اهتماما خاصا. (8) وازن معادلة الأكسدة - الاختزال، الآتية بطريقة أعداد التأكسد.



الحل:

1- نلاحظ أن رقم تأكسد الحديد (Fe) فى $(FeCl_2)$ هو (+2)، فى حين أن رقم تأكسد الحديد (Fe) فى $(FeCl_3)$ هو (+3) أى إن رقم التأكسد للـ (Fe) تغير من (+2) إلى (+3). أى إنه حدث فقد للإلكترون واحد.

2- نلاحظ أن رقم تأكسد الكلور (Cl) فى (Cl_2) هو (0)، فى حين أن رقم تأكسد الكلور (Cl) فى $(FeCl_3)$ هو (-1) أى إنه حدث اكتساب للإلكترون واحد بالنسبة لذرة واحدة وفى حالة (Cl_2) فإنه يتم اكتساب إلكترونين.

3- يمكن كتابة التوازنات للإلكترونات للخطوتين السابقتين على النحو التالى:



ولكى تتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة نضرب المعادلة رقم (1) $2 \times$ ، أى نضرب المركبات التى تحتوى على $2 \times (Fe)$

4- وهكذا، يمكن كتابة معادلة التفاعل على النحو التالى:



نلاحظ أن المعادلة أصبحت موزونة

(9) وازن معادلة الأكسدة - الاختزال الآتية بطريقة أعداد التأكسد.

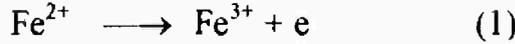


الحل:

1- يتغير رقم التأكسد للحديد (F) في $Fe(SO_4)$ من (+2) إلى (+3) في مركب $Fe_2(SO_3)_3$. أى إنه حدث فقد لإلكترون. أى إنه تأكسد.

2- يتغير رقم التأكسد للمنجيز (Mn) في $(KMnO_4)$ من (+7) إلى (+2) في مركب $Mn(SO_4)$. أى إنه أكتسب (5) إلكترونات. أى إنه حدث اختزال.

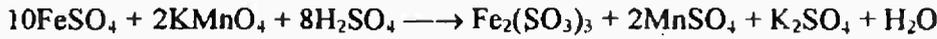
3- يمكن كتابة التوازنات للألكترونات للخطوتين السابقتين على النحو التالي:



ولكى يتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة، نضرب المعادلة رقم

(1) x 5. أى نضرب المركبات التى تحتوى على (Fe) فى (5). ولكن، كما هو ملاحظ من معادلة التفاعل فقد تكون عدد (2) أيون من Fe^{3+} ، ولذلك يجب مضاعفة كمية العامل المؤكسد والمختزل.

4- وهكذا، يمكن كتابة معادلة التفاعل على النحو التالي:



5- نلاحظ أن (Fe) و (Mn) أصبحا متوازنين فى طرفى المعادلة.

6- ولكى يتم موازنة عنصر الكبريت فى كل من المواد الناتجة والمتفاعلة، نجد أن المواد الناتجة تحتوى على (18) ذرة كبريت (S)، فى حين أن المواد المتفاعلة تحتوى على (11) ذرة كبريت، وحتى يتم مساوتهم فى الطرفين نضرب (H_2SO_4) x 8 ، فتصبح المعادلة:



7- نلاحظ أن عدد ذرات الهيدروجين فى المواد المتفاعلة هو (16)، وفى المواد الناتجة

هو (2)، وحتى تتم الموازنة نضرب (H_2O) فى (8) فتصبح المعادلة:

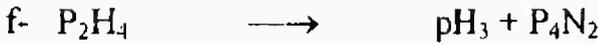


8- نلاحظ أن أعداد ذرات الأكسجين فى الطرفين أصبحت متساوية وبذلك تكون

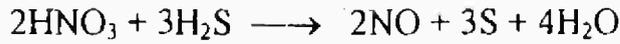
المعادلة السابقة هى معادلة التفاعل الموزونة.

رابعاً: مسائل غير محلولة

(1) وازن المعادلات الآتية باستخدام طريقة عدد التأكسد:



(2) وضح العامل المؤكسد والعامل المختزل وعمليات الأكسدة والاختزال للتفاعل التالي:



(3) وضح العامل المؤكسد والعامل المختزل وعمليات الأكسدة والاختزال للتفاعل التالي:

