

الباب الساوس

تفاعلات الأوسدة والاختزال

obeikandi.com

الباب السادس

" تفاعلات الأكسدة والاختزال "

Oxidation – Reduction Reactions

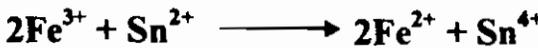
عملية التأكسد هي العملية التي ينتج عنها فقدان في واحد أو أكثر من الكترولونات مادة (ذرة ، أيون أو جزيئة) . فعندما يتأكسد العنصر تتغير حالته التأكسدية (تكافؤه) إلى عدد موجب أعلى . وعامل التأكسد **Oxidizing agent** هو تلك المادة التي تكتسب الإلكترونات وهي بدورها تختزل في أثناء العملية .

أما الاختزال : فهي العملية التي ينتج عنها اكتساب المادة المتفاعلة (ذرة ، أيون ، جزيئة) واحداً أو أكثر من الإلكترونات . فعندما يختزل عنصر تتبدل حالته التأكسدية (تكافؤه) إلى قيم موجبة أصغر من السابق والعامل المختزل **Reducing agent** هو المادة التي تفقد واحداً أو أكثر من الكترولونات ويصبح مؤكسداً **Oxidized** .

تفاعلات الأكسدة والاختزال :-

1- التفاعل بين أيون الحديد الثلاثي (Fe (III) والقصدير الثنائي (Sn (II)

ينتج حديد ثنائي (Fe (II) وقصدير رباعي (Sn (IV) .



فإذا ما جري التفاعل بوجود حامض الهيدروكلوريك فيمكن ملاحظة اختفاء اللون الأصفر (الذي يميز الحديد الثلاثي) بسهولة مما يدل علي تحوله إلى الحديد الثنائي . وفي هذه الحالة اختزال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} و Sn^{2+} تأكسد إلى Sn^{4+} ، والذي حدث بالحقيقة أن الـ Sn^{2+} يعطي الكترولونات إلى Fe^{3+} أي حدث انتقال في الكترولونات .

2- إذا وضع الحديد في محلول كبريتات النحاس ، فإنه يتغطى بطبقة من النحاس ويتكون أيون الحديد الثنائي .



في هذه الحالة يعطي فلز الحديد الكترولونات إلى أيون النحاس الثنائي . فيصبح الحديد متأكسداً إلى Fe^{2+} ويختزل أيون النحاس الثنائي إلى فلز النحاس .



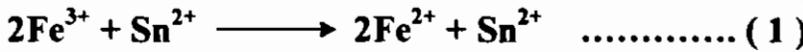
3- إن عملية نوبان فلز الزنك في حامض الهيدروكلوريك هي أيضاً عملية تأكسد واختزال



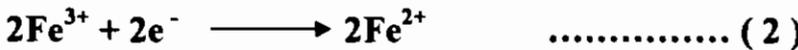
إذ اكتسب أيون الهيدروجين الكترولونات أخذها من فلز الزنك ، فتحول إلى جزيئة الهيدروجين عديمة الشحنة (أي اختزال) ، في حين تأكسد فلز الزنك إلى أيونات الزنك .

ويمكن كتابة التفاعلات التي سبق ذكرها على شكل تفاعلين منفصلين يمثل أحدهما التأكسد ويمثل الآخر الاختزال .

1- التفاعل بين أيون الحديد الثلاثي وأيون القصدير الثنائي .



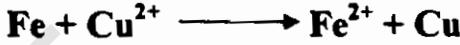
مؤلف من اختزال الحديد الثلاثي كما يلي :



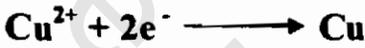
وتأكسد القصدير الثاني



2- التفاعل بين فلز الحديد وأيونات النحاس



يتألف في الحقيقة من معادلة اختزال أيون النحاس

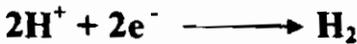


ومعادلة تأكسد فلز الحديد



فالإلكترونات المنطلقات من فلز الحديد أخذها في هذه العملية .

3- نوبان الزنك في الحامض



يتضمن اختزال H^{+} وتأكسد الزنك



وهناك كذلك أخذ أيونا الهيدروجين الإلكترونيين اللذين فقدها الزنك .

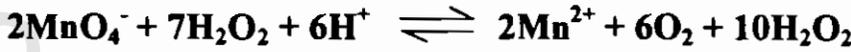
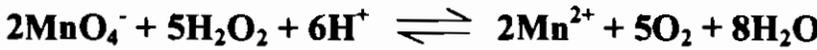
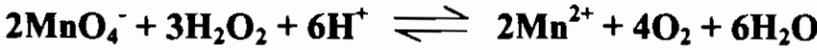
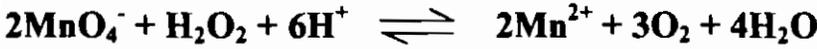
وزن معادلات الأكسدة والاختزال :

Balancing of Oxidation Reduction Equation :

إن وزن المعادلة تعتمد علي معرفة عدد الإلكترونات المتبادلة فلنأخذ مثلاً

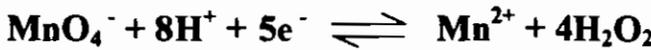
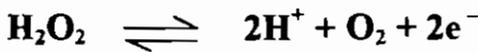
التفاعل بين أيونات البرمنجنات وبيروكسيد الهيدروجين في محيط حامضي .

فالمعادلات الآتية :



تعد شكلياً صحيحة جميعها ، فعدد الذرات والتبدلات متساوية علي الجانبين في كل هذه المعادلات . وفي الحقيقة ، فإن واحدة من هذه المعادلات (الثالثة) هي صحيحة حقاً وتعبّر كميّاً عن هذه العملية بصورة كافية ، فإذا ما اخترنا خطوات التأكسد والاختزال بصورة منفصلة ، فإن المعادلة الثالثة فقط تعطي عدداً متساوياً من الالكترونات في الخطوتين .

ولكي يتم وزن المعادلات التأكسدية - الاختزالية يجب أن نكتشف عدد الالكترونات التي يفقدها العامل المختزل والتي يأخذها أو يكتسبها العامل المؤكسد وهذا يسهل عمله إذا ما عرفت معادلات تفاعل نصف الخلية للمنظومة التأكسدية والاختزالية المعينة . ففي المثال المذكور آنفاً إذا ما كتبنا معادلتني نصف الخلية .



فإننا نستطيع أن نري حالاً 5 جزيئات فوق أكسيد الهيدروجين ستعطي 10 الكترونات والتي يأخذها أيونان من البرمنجنات ومن هذه النسبة يمكن موازنة المعادلة موازنة سهلة تامة .

وعامة أن وزن المعادلات التأكسدية - الاختزالية ينبغي أن تجري علي وفق الخطوات الآتية

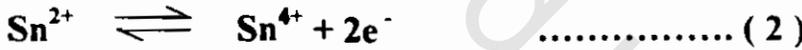
- 1- تعيين نواتج التفاعل .
- 2- وضع تفاعلي التأكسد والاختزال بمعادلات تفاعل نصف الخلية .
- 3- اضرب كل معادلة نصف خلية بمعامل بحيث يكون كل من المعادلتين يحتوي علي نفس العدد من الالكترونات .
- 4- أخيراً اجمع هذه المعادلات واحذف المواد التي تظهر علي جانبي المعادلة الناتجة . ومن الممكن توضيح العمليات المذكورة بالأمثلة الآتية :-

مثال توضيحي :-

صف التفاعل الذي يجري بين Sn^{2+} , Fe^{3+}

أ- يجب أن نعرف بأن النواتج هي Sn^{4+} , Fe^{2+}

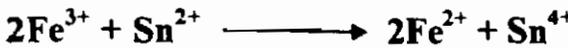
ب- تفاعلات نصف الخلية هي كما يأتي :



ج - إذا ضربنا المعادلة (1) بالعدد 2 وجمعنا المعادلتين نحصل علي المعادلة الآتية :



والتي يمكن تبسيطها إلي :-



العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة الهامة :-

Importance Oxidizing and Reducing agents :

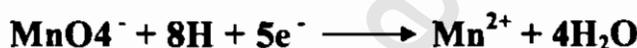
تعرض هنا عدداً من العوامل المؤكسدة والمختزلة ذات الأهمية في التفاعلات التي تمكننا من الكشف عن الأيونات وتعيينها .

أ - العوامل المؤكسدة المهمة :-

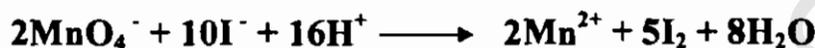
1- برمنجنات البوتاسيوم :

وهي مادة في حالتها الصلبة تعطي محلولاً مائياً بنفسجياً يميز هذه المادة . وهذه المادة مؤكسدة قوي تعمل علي وفق الـ pH الوسط التفاعلي .

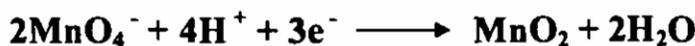
أ - في الوسط الحامضي تختزل بواسطة 5 إلكترونات .



إذ يتغير عدد التأكسد للمنجنيز من +7 إلي +2 كما هو مبين في المعادلة السابقة . إن بعض التفاعلات المهمة التي تتجز بواسطة أيونات البرمنجنات في محيط حامضي هي :



ب - في محلول وسط متعادل أو قاعدي ضعيف تختزل البرمنجنات الي ثاني أكسيد الكربون إذ يتغير عدد التأكسد للمنجنيز من +7 إلي +4



وكمثال علي ذلك أيضاً تأكسد المنجنيز الثنائي .



ونظراً لتكوين أيون الـ H^+ فقد ينعكس التفاعل لذا يجب استعمال محلول منظم **Buffer solution** يستعمل هذا التفاعل في معايرة المنجنيز وتعيينه كميًا إذ يستعمل أكسيد الزنك ZnO بوصفه منظماً .

ج - في محلول قاعدي قوي ($\text{pH} = 13$ أو أكثر) تختزل البرمنجنات الي أيون البرمنجنات بفقدان إلكترون واحد كما يأتي :

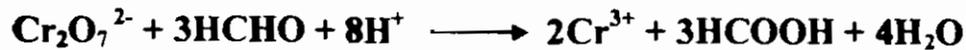
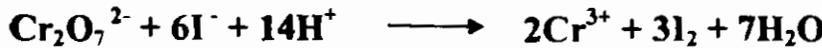


إذ يكون عدد التأكسد للمنجنيز $+6$ وتظهر البرمنجنات لوناً أخضر مميزاً . فعندما تسخن البرمنجنات مع القلويات يحدث التفاعل الاختزالي وينطلق الأوكسجين .



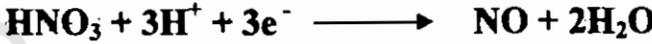
2- دايكرومات البوتاسيوم : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

وتعد هذه المادة مؤكسداً قوياً وهي مادة حمراء برتقالية في حالتها الصلبة تنتج محلولاً مائياً برتقالياً . تختزل أيونات الدايكرومات في المحلول الحامضي القلوي إلي الكروميوم الثلاثي كما في المعادلة الآتية :

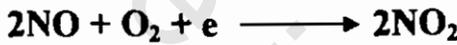


3- حامض النتريك : HNO_3

يعتمد التأثير التأكسدي لحامض النتريك على قوة تركيزه ودرجة حرارة المحلول وعادة يتكون أكسيد النتروجين في عملية اكتساب ثلاثة إلكترونات .



إن غاز NO عديم اللون ولكنه يتفاعل مباشرة مع أوكسجين الهواء فيتكون غاز ثاني أكسيد النتروجين .



ويمكن سكب حامض النتريك (مزيج 1 : 1 حامض النتريك المركز والماء) على برادة حديد مع تسخين الخليط ، فنستطيع أن نرى الحديد يعطي غاز عديم اللون .



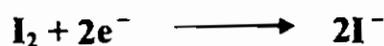
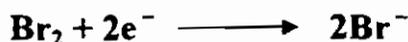
يستعمل حامض النتريك المركز أو نصف المركز غالباً لإذابة الفلزات والراسب حسب التفاعلات الآتية :



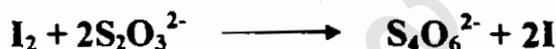
ونظراً لأن حامض النتريك تحت الظروف التي تجري فيها هذه التفاعلات لا يكون متفككاً كلياً نستعمل الصيغة HNO_3 في المعادلات المذكورة آنفاً .

4- الهالوجينات : I_2 , Br_2 , Cl_2

يعتمد فعل الهالوجينات على تحول جزيئاتها المتعادلة بطريقة كهربائية الي أيوناتها بتقبلها للإلكترونات

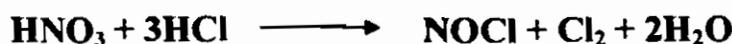


تقل القدرة التأكسدية للهالوجينات بزيادة الكتلة الذرية النسبية لها فالأيود مؤكسد معتدل في حين يعمل أيون اليود غالباً بوصفه مختزلاً . وفيما يأتي عدداً من التفاعلات التي تستعمل في التحليل نذكر



5- الماء الملكي : Aqua Regia

إن الماء الملكي مزيج من ثلاثة حجوم من حامض الهيدروكلوريك المركز وحجم واحد من حامض النتريك المركز وهو عامل مؤكسد قوي ، قادر علي أكسدة الفلزات النبيلة وإذابتها Noble Metals كالذهب والبلاتين . وتأثيره علي أساس تكوين الكلور كما في المعادلة المبسطة الآتية :

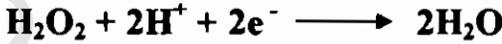


وفي الحقيقة تتكون نواتج أكثر في أثناء العملية فمثلاً يكون كلوريد النتريزيل ويمكن الكشف عنه بسهولة ، يمكن التعبير عن انحلال الذهب بالمعادلة الآتية :



6- فوق أكسيد الهيدروجين : H_2O_2

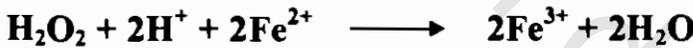
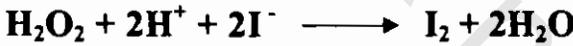
يعمل فوق أكسيد الهيدروجين بوصفه عاملاً مأكسداً و عاملاً مختزلاً فعلمه التأكسدي يقوم علي أساس اكتساب إلكترونين في محيط حامضي كما توضحه المعادلة الآتية :



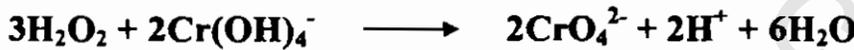
أما عمله بوصفه مختزلاً ، فإنه يقوم علي أساس إطلاق إلكترونين و غاز الأوكسجين



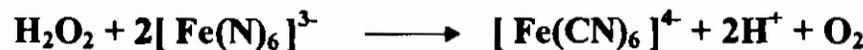
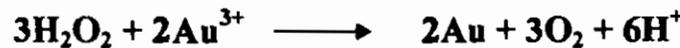
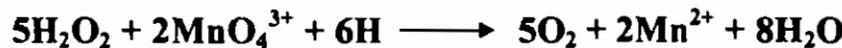
إن عمل فوق أكسيد الهيدروجين التأكسدي - الاختزالي يعتمد نسبياً علي القوة التأكسدية النسبية أو القوة الاختزالية النسبية للمواد التي تتفاعل معه و علي الأس الهيدروجيني pH للمحلول مثلاً مع فوق أكسيد الهيدروجين في محيط حامضي .



وهو يستطيع أن مؤكسداً في وسط قاعدي أيضاً فمثلاً المحلول القاعدي المحتوي علي كروميوم ثلاثي يمكن أن يتأكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين إلي الكروم الرباعي .



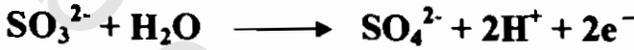
كذلك يمكن إنجاز الاختزال بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محيط حامضي أو محيط قاعدي .



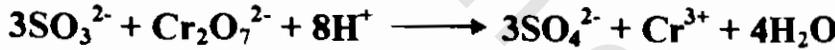
ب - العوامل المختزلة المهمة :-

1- ثاني أكسيد الكبريت SO₂ أو حامض الكبريتوز H₂SO₃ :

عندما يذاب SO₂ في الماء يكون حامض الكبريتوز الذي هو مختزل قوي ويقوم علي أساس تحول أيون الكبريت Sulphite SO₃²⁻ إلي أيون الكبريتات Sulphate إذ يتحول العدد التأكسدي للكبريت من 4+ إلي 6+ وعليه ينطلق الكترولونات في العملية :

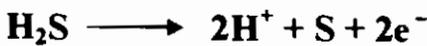


يستعمل الكاشف أحياناً بزيادته علي شكل كبريتيت الصوديوم Na₂SO₃ إلي المحلول المخصص المراد اختزاله واليك عدداً من التفاعلات مع الـ SO₃²⁻.

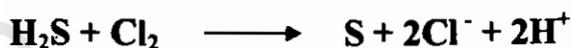
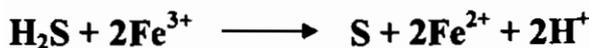
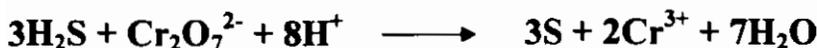


2- كبريتيد الهيدروجين H₂S :

يستعمل غاز كبريتيد الهيدروجين محلوله المائي المشبع بوصفه مرسباً في التحليل الوصفي غير العضوي فإذا وجدت أيونات مؤكسدة في المحلول مثل Cr₂O₇²⁻ أو MnO₄⁻ أو Fe³⁺ أو ASO₄³⁻ أو مواد مثل HNO₃ أو Cl₂ فإنها تعاني تأكسداً فيتكون عنصر الكبريت S .



وإن رواسب الكبريتيدات المتكونة ستحتوي لذلك علي الكبريت الحر . وإن المعادلات الآتية توضح هذه الحالة .



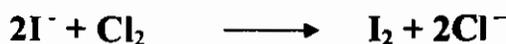
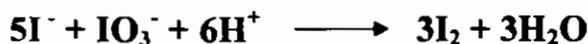
3- حامض الهيدروايبوديك HI (أيون الأيبود I) :

إن أيون الأيبود يختزل عدداً من المواد ويتأكسد بدوره إلى اليود

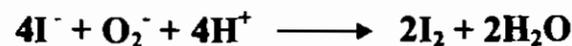


إذ يتغير العدد التأكسدي لليود من -1 إلى الصفر .

يزاد أيون الأيبود غالباً على شكل KI ويجري الاختزال بـ I^- كما يأتي :



إذا ما حمض محلول KI بحامض الهيدروكلوريك المركز وترك المحلول معرضاً للهواء فإنه يتحول إلى اللون الأصفر ببطء .

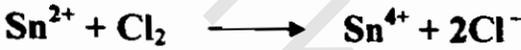
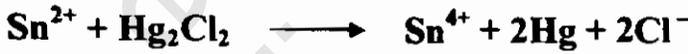


4- كلوريد القصدير SnCl_2 :

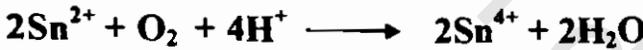
إن أيون القصدير الثنائي Sn^{2+} مختزل قوي أمين ، إذ يتأكسد إلى القصدير الرباعي Sn^{4+} وذلك بفقدان إلكترونين .



إن الأمثلة الآتية توضح الاختزالات بالقصدير الثنائي :



يتأثر محلول SnCl_2 بالأكسجين الجوي فيتأكسد متحولاً إلى القصدير



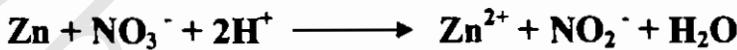
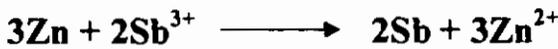
ولذلك لا يمكن حفظه معروضاً بالهواء .

5- الفلزات كالحديد والألمونيوم والزنك :

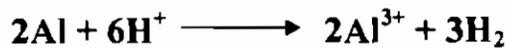
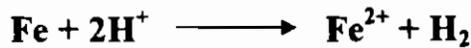
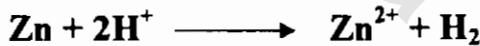
تستعمل هذه الفلزات غالباً بوصفها عوامل مختزلة وإن فعلها يعود إلى تكوين أيوناتها وإطلاق الكترولونات أي أنها تتحول من أوطاً حالة تأكسد (تكاف) لها أيوناتها .



ويمكن استعمال الزنك مثلاً عاملاً مختزلاً في كل من المحيط الحامضي والمحيط القاعدي .



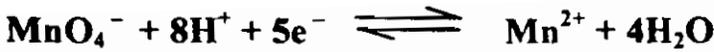
إن التفاعلات التي يحدث فيها نوبان الفلزات في الحوامض أو القلويات هي أيضاً عملية اختزال للكواشف المذبذبة كما في :



مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة :-

Equivalent Weight of Oxidizing and Reducing Agents :

إن مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة هو المول مقسوم علي عدد الالكترونات التي يكتسبها أو يفقدها مول واحد في التفاعل مثلاً



$$\frac{\text{KMnO}_4}{5} \text{ أو } \frac{\text{MnO}_4^-}{5} \text{ هو المكافئ لـ } \text{MnO}_4^-$$

الوزن الجزيئي للبرمنجنات

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للبرمنجنات}}{5} = \text{الوزن المكافئ للبرمنجنات}$$

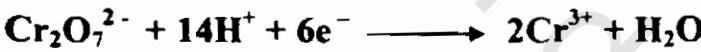
وللتفاعل



الوزن الجزيئي

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{الوزن المكافئ للبرمنجنات في هذا التفاعل}$$

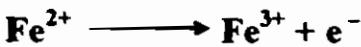
وللتفاعل



$$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \text{مكافئ دايكرومات البوتاسيوم}$$

وللتفاعل



$$\frac{\text{FeSO}_4}{1} = \text{المكافئ للحديدوز}$$

الوزن الجزيئي لـ FeSO_4

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } \text{FeSO}_4}{1} = \text{المكافئ لـ } \text{FeSO}_4$$

والتفاعل



أيون الأوكزالات

$$\frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{2} = \text{الوزن المكافئ للأوكزالات}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} = \text{مكافئ } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

والتفاعل



$$\frac{\text{SO}_3^{2-}}{2} = \text{فإن الوزن المكافئ للكبريتيت}$$

الوزن الجزئي لـ Na_2SO_4

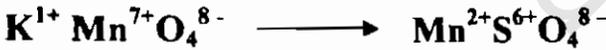
$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} = \text{أما مكافئ كبريتيت الصوديوم } \text{Na}_2\text{SO}_3$$

وتعتمد الطريقة الأخرى لحساب الوزن المكافئ لمادة مؤكسدة أو مادة علي معرفة التغير في عدد التأكسد **Oxidation Number** أو حالة التأكسد أو التكافؤ .
أن عدد التأكسد هو عدد يدل علي مقدار التأكسد أو الاختزال المطلوب لتحويل ذرة واحدة من ذلك العنصر من الحالة الحرة **Free state** إلي الحالة التي توجد في ذلك المركب . فإذا كان التأكسد ضرورياً لإحداث التغير يكون عدد التأكسد موجباً وإذا كان الاختزال هو الضروري يكون عدد التأكسد سالباً .

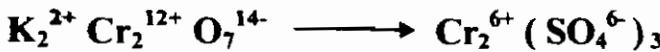
وتتطبق القواعد التالية لإيجاد أعداد التأكسد :

- 1- يكون عدد التأكسد للعناصر في حالتها الحرة أي غير المتحدة ، صفراً .
- 2- يكون عدد التأكسد للأوكسجين (عدا قسم من الهيدريدات) مساوياً إلي +1 .
- 3- يكون عدد التأكسد للأوكسجين (عدا في البيروكسيدات) مساوياً إلي -2 .
- 4- يكون عدد التأكسد للفلز المتحد (عدا الهيدريدات) عادةً موجباً .
- 5- يكون عدد التأكسد للجذر أو الأيون مساوياً إلي شحنته الكهربائية .
- 6- عدد التأكسد للمركبات دائماً صفر ويعين بجمع أعداد التأكسد للذرات المنفردة مضروب كل منها بعدد ذرات العنصر في جزيئة ذلك المركب .

يعين مكافئ مادة مؤكسدة بالتغير الذي يحدث في عدد التأكسد الذي يعاينه العنصر المختزل وهي كمية المؤكسد التي تدخل في تغير واحد في عدد التأكسد فمثلاً في الاختزال الاعتيادي لبرمنجنات البوتاسيوم بوجود حامض الكبريتيك المخفف إلي ملح المنجنيز الثنائي :

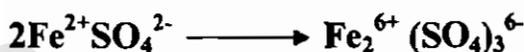


التغير في عدد التأكسد للمنجنيز هو من +7 إلي +2 وعليه فإن مكافئ برمنجنات البوتاسيوم يكون 1/5 مول منه وبصورة مماثلة فإن اختزال داكرومات البوتاسيوم في محلول حامضي .

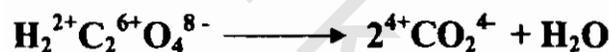


إن التغير في عدد التأكسد لذرتين من الكروميوم هو من +12 إلي +6 وإن مقدار التغير هو 6 وحدات اختزالية وعليه فإن مكافئ داكرومات البوتاسيوم هو 1/6 مول وإيجاد مكافئ مادة مؤكسدة نقسم كتل المواد علي عدد التغير في عدد التأكسد بالمول الذي يعاينه عدد من العناصر في المادة .

وبالطريقة نفسها يعين الوزن المكافئ لمادة مختزلة بالتغير في عدد التأكسد الذي يعاينه العنصر المتأكسد في تلك المادة . فلاستخراج مكافئ الحديد الثنائي في كبريتات الحديدوز الذي يتأكسد إلي كبريتات الحديدك .



إذ التغير في عدد التأكسد بمول من الحديد هو من +2 إلي +3 أو بوحدة واحدة من التأكسد ، وعليه فإن مكافئ الحديد الثنائي في كبريتات الحديدوز هو مول واحد . ولناخذ التفاعل المهم الآخر وهو تأكسد حامض الأكساليك إلي ثاني أكسيد الكربون والماء .



فإن التغير في عدد التأكسد لذرتين من الكربون هو من +6 إلي +8 أي بوحنتين من وحدات التأكسد ولذلك فإن مكافئ حامض الأكساليك هو 1/2 مول . وعلي العموم يمكن أن يقال :

- 1- إن مكافئ عنصر يشترك في تفاعل تأكسدي - اختزالي هو كتلته الذرية مقسومة علي التغير في عدده التأكسدي .
- 2- عندما تعاني ذرة في جزيئة معقدة تغيراً في عدد التأكسد (عملية تأكسد أو اختزال) فإن مكافئ المادة هو المول مقسم علي التغير في عدد التأكسد للعنصر المؤكسد أو المختزل . فإذا وجد أكثر من ذرة للعنصر المتفاعل فإن المول يقسم علي التغير الكلي في عدد التأكسد .

والجدول التالي يبين بعض العوامل المؤكسدة والمختزلة الشائعة .

جدول العوامل المؤكسدة والمختزلة المهمة المستعملة في الأغراض التحليلية

الالكترونات المكتسبة	النقصان في عدد التأكسد	عدد التأكسد الجديد	نوع الاختزال	عدد التأكسد للعنصر الفعال	العنصر أو الجذر المتفاعل	المادة	
5	5	2+	Mn^{2+}	7+	MnO_4^-	$BMnO_4$	حمضي
3	3	4+	MnO_2	7+	MnO_4^-	$BMnO_4$	متفاعل
1	1	6+	MnO_4	7+	MnO_4^-	$BMnO_4$	لاحي
3	3	3+	Cr^{3+}	6+	Cr_2O_7	$K_2Cr_2O_7$	
3	3	2+	NO	5+	NO_3^-	HNO_3	مخفف
1	1	4+	NO_2	5+	NO_3^-	HNO_3	مرقز
1	1	1-	Cl^-	0	Cl	Cl_2	
1	1	1-	Br^-	0	Br	Br_2	
1	1	1-	I^-	0	I	I_2	
1	1	1-	Cl^-	0	Cl	$1HNO_3:3HCl$	
1	1	2-	O^{2-}	1-	O_2	H_2O_2	
1	1	2-	O^{2-}	1-	O_2	Na_2O_2	
6	6	1-	Cl^-	5+	ClO_3^-	$KClO_3$	
6	6	1-	I^-	5+	IO_3^-	KIO_3	
2	2	1-	Cl^-	1+	OCI^-	$NaOCl$	
2	2	6+	SO_4^{2-}	4+	SO_3^{2-}	Na_2SO_4	
2	2	0	S^0	2-	S^{2-}	H_2S	
1	1	3+	Fe^{3+}	2+	Fe^{2+}	$FeSO_4$	
1	1	4+	CO_2	3+	$C_2O_3^{2-}$	$H_2C_2O_4$	
2	2	5+	ASO_4^{2-}	3+	ASO_3	Na_3ASO_3	

إننا الآن في موقف يمكننا أن نفهم بوضوح أكثر سبب تغير مكافئات عدد من المواد بتغير التفاعلات سنأخذ مثالين مألوفين لغرض التوضيح .

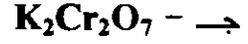
إن المحلول الاعتيادي لكبريتات الحديدوز الثنائي $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ له مكافئ 1 مول عندما يستعمل لمختزل أما مكافئه عند استعماله كمرسب مع محلول الأمونيا فهو $\frac{1}{2}$ مول .

مثال :

كم جراماً من المواد المؤكسدة الآتية يعادل الوزن المليمكافئ الجرامي لكل منها .



ب- $KMnO_4$ بوجود حامض وبوجود قاعدة .



الحل :

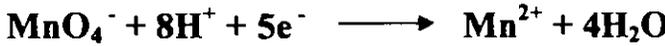
أ- $K_3Fe(CN)_6$ يعطي هذا الملح في المحلول المائي أيونات الفيريسيانيد التي تختزل إلى أيونات (الفيروسيانيد)



وعليه فالتغير في العدد التأكسدي للحديد هو من 3+ إلى 2+

$$\frac{K_3Fe(CN)_6}{1.0} = 0.329 \text{ جم}$$

ب- $KMnO_4$ بوجود حامض يختزل إلى أيونات المنجنيز .



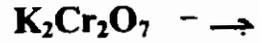
فالتغير في العدد التأكسدي للمنجنيز هو من 7+ إلى 2+

$$\text{الوزن المليمكافئ} = 0.0316 \frac{KMn_4}{5000} \text{ جم}$$

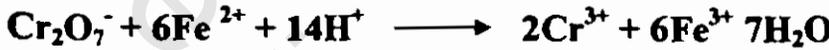
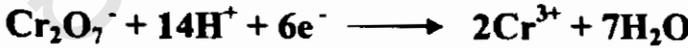
وتختزل البرمنجنات في المحلول القاعدي إلى MnO_2 يتغير في عدد التأكسد مقداره من 7+ إلى 4+



وعليه فالوزن المكافئ هو $\frac{1}{3}$ الوزن الجزيئي

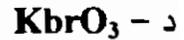


تختزل أيونات الدايكرومات اعتيادياً إلى أيونات الكروميك

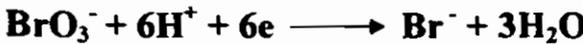


والتغير في العدد التأكسدي لكل ذرة كروم هو 3 (من 6+ إلى 3+) أو أن التغير في أيونات الكرومات يكون 6 وعليه

$$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6000} = 0.049$$



تختزل البرومات إلى البروميد فيتغير العدد التأكسدي للبروم من 5+ إلى 1- أو أن مقدار التغير هو 6 .



$$\frac{\text{KBrO}_3}{6000} = 0.0278 \text{ جم}$$

ولما كان تركيز المحاليل في التسحيحات التأكسدية - الاختزالية مماثلاً لتلك التي في التسحيحات الحامضية القاعدية ومبيناً علي أساس مكافئ الهيدروجين فإن الطرق العامة للحسابات تكون متماثلة وهكذا فإن محلولاً عيارياً واحداً من العامل المؤكسد سيؤكد بالضبط لبيتراً واحداً من محلول عياري لمادة مختزلة أو لبيترين من محلول نصف عياري وعليه تطبق نفس الصيغة الحسابية الآتية :

العيارية × الحجم بالمللترات × الوزن المليمكافئ = الوزن بالجرامات ع × مل ×
 المليمكافئ = ع × وزن المادة المجهولة

$$\text{mls} \times N_s \times \text{meq wt}_x = \text{gram}_x$$

وعليه فإن النسبة المئوية للمادة في النموذج المأخوذ للتحليل

$$\% X = \frac{\text{mls} \times N_s \times \text{meq } Wt_x}{\text{wt. of sample}} \times 100$$

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة المجهولة}}{\text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}} = \text{النسبة المئوية للمادة المجهولة}$$

حجم المحلول القياسي (مل) × عيارية المحلول القياسي × الوزن المكافئ للمادة المجهولة
 وزن النموذج المأخوذ للتحليل

نظرية الأكسدة والاختزال العيارية : Theory of Redox Titrations

تغير جهد القطب في أثناء معايرة مادة مختزلة بمادة مؤكسدة . وفي حالة المعايرة التأكسدية يمكن أن نأخذ أولاً مثلاً علي ذلك حالة بسيطة من هذا النوع من التفاعلات التي تتضمن تبديلاً تكافئياً فقط في الأيونات ، ولا تعتمد نظرياً علي تركيز الهيدروجين والمثال الملائم لهذه الأغراض التوضيحية معايرة 100 سم³ من محلول (II) Fe N مع سيريوم 0.1 N بوجود حامض الكبريتيك المخفف .

إن معادلة التفاعل التأكسدية الاختزالية لهذا التفاعل هي



إن الكمية التي تقابل $[H^+]$ في المعادلات الحامضية القاعدية هنا هي النسبة $\frac{[OX]}{[Red]}$ حيث يوجد عندنا هنا منظومتان من هذا النوع هما :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \text{ (1) } \text{ وقطب أيوني}$$

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \text{ (2) } \text{ وقطب أيوني}$$

وإذا طبقنا معادلة نرنست على المنظومة (1) عند درجة 25 م° تكون قيمة جهد القطب لها كما يأتي :-

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

ومن جداول جهود الأقطاب القياسية نجد أن $E_1 = 0.75$ فولت وعليه تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

يكون جهد القطب بالطريقة نفسها للمنظومة (2) كما يأتي

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

ويكون ثابت التوازن لهذا التفاعل

$$\text{Log } K = \log \frac{[Ce^{4+}] [Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}] [Fe^{2+}]}$$

$$= \frac{1}{0.059} (1.45 - 0.75)$$

$$= 11.84$$

أو أن :

$$K = 7 \times 10^{11}$$

وتدل قيمة ثابت التوازن الايجابية العالية علي أن التفاعل يجري بصورة تامة وكاملة وهو صالح لإجراء المعايرة والتعين الكمي للحديد .
في أثناء زيادة محلول سيريوم (IV) إلي أن تصل إلي نقطة التكافؤ يكون تأثيره هو في أكسدة الحديد الثنائي وبالنتيجة تبدل النسبة .

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

فعند زيادة 10 سم³ من محلول الكاشف المؤكسد وهو محلول Ce⁴⁺ إلي 100 سم³ من محلول الحديد الثنائي يصبح الحجم الكلي 110 سم³ وعليه فإن تركيز Fe³⁺ المتكون يكون :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$\therefore N_2 = \frac{10 \times 0.1}{110}$$

وتركيز [Fe²⁺] المتبقي بعد التفاعل مع 10 سم³ من محلول السيريوم

$$Fe^{2+} = \frac{90 \times 0.1}{110}$$

$$E_1 = 0.75 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

وعليه فإن :

$$E_1 = 0.75 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{10 \times 0.1}{110}}{\frac{90 \times 0.1}{110}}$$

$$E_1 = 0.75 + 0.0591 \log \frac{10}{90}$$

$$= 0.75 - 0.059$$

$$= 0.69 \text{ فولت}$$

وبالطريقة نفسها نحسب E_1 عند زيادة 20 مل من محلول السيريوم الرباعي إذ تكون

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{20}{80}$$

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{1}{4}$$

ونستمر بزيادة محلول السيريوم وحساب الجهد فعند زيادة 50 مل من المحلول المؤكسد تكون :

$$E_1 = E_2^0 = 0.75 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 90 سم³ تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{90}{10}$$

$$= 0.87 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 99 سم³ من المحلول المؤكسد تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log 99$$

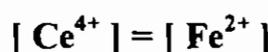
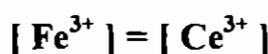
$$= 0.87 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 99 سم³ (أي قبل نقطة التكافؤ بـ 0.1 سم³) تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{99}{0.1}$$

$$= 0.93 \text{ فولت}$$

أما عند نقطة التكافؤ أي زيادة 100 سم³ من محلول السيريوم الرباعي إلى 100 سم³ من محلول الحديد الثنائي فيكون

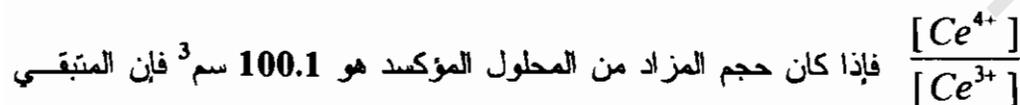


ويحسب جهد القطب كما يأتي :

$$E = \frac{E^1_0 + E^2_0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2}$$

$$= 1.10$$

وبعد هذه النقطة فإن الاستمرار في زيادة محلول السيريوم الرباعي يعني زيادة نسبة



من حجم Ce^{4+} هو 0.1 سم³ وإن تركيزه عندئذ يكون $\frac{0.1 \times 0.1}{100.1}$ من إستخدام

القانون .

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

أما حجم Ce^{3+} فيكون $\frac{0.1 \times 0.1}{100.1}$ ومن ثم فإن

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_2 = 1.45 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{0.1 \times 0.1}{100}}{100 \times 0.1}$$

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{0.1}{100}$$

$$= 1.27 \text{ V}$$

وعند زيادة 101 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.059 \log \frac{1}{100}$$

$$= 1.33 \text{ V}$$

وعند إضافة 110 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log 10$$

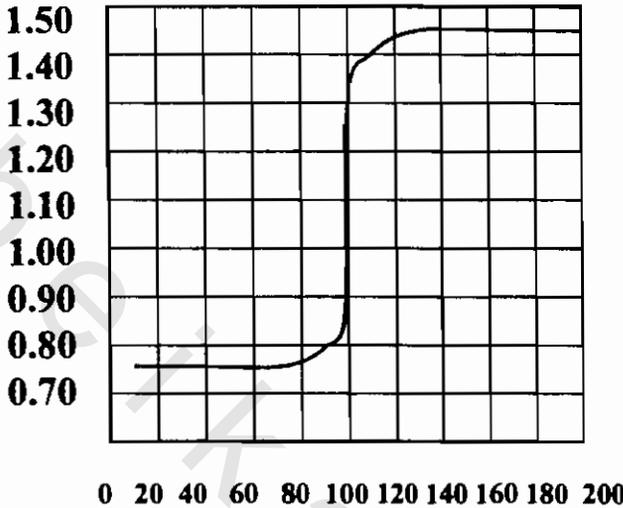
$$= 1.33 \text{ V}$$

وعند زيادة 101 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{90}{100}$$

$$= 1.45 \text{ V}$$

ومن ربط العلاقة بين الحجم المزداد من محلول الكاشف المؤكسد وقيم جهود الاختزال المحسوبة نحصل علي الشكل التالي



الشكل رسم يبين معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 MFe²⁺ مقابل محلول 0.1 M Ce

ولغرض استنتاج الصيغة الرياضية التي مر ذكرها لحساب جهد القطب عند نقطة التكافؤ نتبع ما يأتي :
فللتفاعل التأكسدي الاختزالي .



حيث **a** , **b** عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة في الحالتين يكون الجهد عند نقطة التكافؤ .

$$E_0 = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a + b}$$

حيث أن E_1^0 تعود للـ $[OX_1 : Red_1]$ والـ E_2^0 تعود لـ $[OX_{11} : Red_1]$ وأنه لمن المرغوب أن نحسب تركيز الحديد الثنائي في النقاط الواقعة بجوار نقطة التكافؤ فعند زيادة 99.9 سم³ من محلول Ce (IV) نجد أن المتبقي من

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.1 \times 0.1}{199.9}$$

$$= 5 \times 10^{-5} \text{ Mole / l}$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 4.3$$

وإن التركيز عند نقطة التكافؤ تحدد بما يأتي :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \sqrt{K} = \sqrt{7 \times 10^{11}}$$

والآن بما أن $0.05 N = [Fe^{3+}]$ وعليه فإن

$$[Fe^{2+}] = \frac{5 \times 10^{-2}}{8.5 \times 10^5} = N \times 6 \times 10^{-8}$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 7.2$$

وعند زيادة 100.1 سم³ من محلول Ce^{4+} يكون جهد الاختزال 1.27 فولت ويكون تركيز محلول Fe^{3+} غير متغير عملياً عند $5 \times 10^{-2} N$ ونستطيع حساب تركيز Fe^{2+} بدقة كافية لأغراضنا من المعادلات الآتية :

$$E = E_1^0 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$1.27 = 0.75 + 0591 \log \frac{5 \times 10^{-2}}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-10}$$

$$pFe^{2+} = 10$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 10$$

وهكذا فإن pFe^{2+} تتغير عن 4.3 إلى 10 بين 0.1 % قبل و 0.1 % بعد نقطة التكافؤ ، إن هذه المقادير ذات أهمية في اختيار الدلائل لاكتشاف نقطة التكافؤ .

ومن الواضح أن التغير الحاد في الجهد حوالي نقطة التكافؤ يعتمد على الجهود القياسية لمنظومتى التأكسد والاختزال المتعلقةتين ببعضها وعلى ثابت التوازن للتفاعل وهو معتمد على التركيز ما لم تكن صغيرة جداً .

الأدلة الذاتية : Self – Indicators

يمكن استعمال برمنجنات البوتاسيوم دليلاً ذاتياً ، حيث يزول لون البرمنجنات قبل نقطة التكافؤ وذلك لاختزال البرمنجنات إلى أيون المنجنيز الثنائي ، ولكن بزيادة قطره زائدة بعد نقطة التكافؤ يتخذ المحلول لوناً قرمزيًا أو أرجوانياً واضحاً ، ويستعمل اليود (I_2) ولون كبريتات السيريك لتمييز نقطة التكافؤ .

ولكن التغيير في لون هذه المحاليل ليس قوياً كما في حالة برمنجنات البوتاسيوم . ومن عيوب هذه الطريقة وجود كمية زائدة من المادة المؤكسدة عند نهاية التسحيح .

الأدلة الخاصة : Specific – Indicators

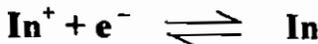
تعد الدلائل الخاصة مركبات كيميائية تتفاعل بوجه خاص مع أحدي مواد المعايرة مثل النشا الذي يكون معقداً أزرق اللون مع اليود ويختفي اللون باختفاء اليود ويعود بوجوده كما يسلك أيون الثاوسيانات SCN^- بوصفه دليلاً خاصاً في معايرة الحديد (III) إذ يكون SCN^- مركباً معقداً أحمر اللون مع الحديد (III) ويختفي بزيادة الحديد (III) لاختراله إلي الحديد (II) .

الأدلة الخارجية : External – Indicators

تستعمل هذه الدلائل فيما يسمى بالاختبار النقطي **Spot test** وذلك عندما لا يتوفر دليل داخلي **Internal indicator** ملائم مثلاً أيون الفيريسيانيد **Ferri-cyanide ion** المستعمل لاكتشاف أيون الحديدوز بتكوين سيانيد الحديدك الحديدوزي الأزرق علي صفيحة اختبار **Spot plate** خارج إناء التسحيح .

أدلة الأكسدة و الاختزال : Oxidation - Reduction Indicators

وهي الدلائل التي تعاني نفسها تأكسداً واختزالها في أثناء عملية المعايرة فيكون لها لون خاص في حالة التأكسد ولون آخر في حالة الاختزال وهي أنواع من المواد العضوية أو تكون حوامض ضعيفة يمكن أن نرمز لها بـ **In** وتمثل بوصفها مجموعة تأكسدية اختزالية بما يأتي :



إذ يظهر من المعادلة أن الكترونا واحداً اكتسب كما أنه لم يدخل أيون الهيدروجين في هذا التفاعل ولنفترض أن لوني الشكل المؤكسد والشكل المختزل مختلفان كما هو مشار إليه في المعادلة المذكورة آنفاً .

إن معادلة الجهد لمثل هذه المنظومة هي :

$$E = E_1^{\circ} - 0.059 \log \frac{[In]B_{لون}}{[In^+]A_{لون}}$$

إذ أن E_1° هي الجهد القياسي لمزيج الدليل ، ومن المعلوم أن العين البشرية لا تميز لونين في مزيج إلا إذا كان أحدهما عشرة أضعاف الآخر ولنفترض أن النسبة

$$\frac{[In]}{[In^+]} \text{ هي } \frac{10}{1} \text{ فإن العين لا ترى إلا اللون B . أما إذا كانت النسبة } \frac{1}{10} \text{ فإن}$$

العين لا ترى إلا اللون A أي أنه لروية اللون B فإن :

$$E = E_1^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{10}{1} = E_1^{\circ} - 0.059$$

ولروية اللون A فإن :

$$E = E_1^{\circ} - 0.059 \log \frac{1}{10} = E_1^{\circ} + 0.059$$

وبالطرح ينتج أن

$$E^{\circ} = \pm : 12 \times 0.059 = \pm 0.12 \text{ V فولت}$$

ولذا فإن تغيراً في الجهد مقداره 0.12 فولت مطلوب للحصول على تبديل لون السليل ويسمى الجهد الذي يتم عنده التبديل للون الدليل بالجهد الانتقالي :

وإن الجدول الآتي يضم عدداً من الأدلة التأكسدية الاختزالية الحقيقية والتبدلات

اللونية لها والجهود الانتقالية **Transition - Potentials** لمزيج الدليل .

الظروف	فولت	لون التأكسد	لون الاختزال	الاسم الإنجليزي	الدليل
1 M حمض	0.28	احمر	عديم اللون	Phenosafranine	فينوسافرانين
1 M حمض	0.36	أزرق	عديم اللون	Indigoterasule fonate	رباعي السلفونات النيلي
1 M حمض	0.53	أزرق	عديم اللون	Methylene Blue	أزرق الميثيلين
حمض الكبريتيك	0.76	بنفسجي	عديم اللون	Diphenylamine	ثنائي فئيل الأمين
حمض مخفف	0.85	احمر بنفسجي	عديم اللون	Diphenylamine sulfonic	ثنائي فئيل لمين حمض السلفونيك
حمض الكبريتيك 1 M	0.97	احمر بنفسجي	عديم اللون	5,6-Dimethyl ferroin	ثنائي ميثيل الفيروين
0.5 M H ₂ SO ₄	0.98	احمر مزرق	اصفر مخضر	Erioglucine A	لربوجلوسين
1 M H ₂ SO ₄	1.11	أزرق فاتح	احمر	Ferroin	فيروين
1 M H ₂ SO ₄	1.25	أزرق فاتح	احمر	Nitroferroin	نتروفيريون

اختيار الدليل :-

من الواضح أن الدليل يجب أن يغير لونه عند أو قريبة جهد نقطة التكافؤ **Equivalence Potential** فإذا كان التسحيح ملائماً فإنه يعطي تبديلاً حاداً في الجهد عند نقطة التكافؤ وهذا يجب أن يكون كافياً ليؤدي إلى تغير لون الدليل .
إن المثالين الآتيين يوضحان الأسلوب الذي يجب إتباعه لاختيار الدليل المناسب .

مثال 1 :-

أي دليل يجب أن ينتقي لتسحيح الحديد بمحلول كبريتات السيريوم ؟
إن جهد نقطة التكافؤ لهذا التفاعل هي 1.19 فولت (وذلك من المنحني العياري)



إذ أن الجهد عند نقطة التكافؤ تكون

$$E_{EP} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

إذ أن (n_1 و n_2 عدد الالكترونات لكل حالة) ويساوي كل منها إلي واحد

$$\begin{aligned} E_{EP} &= \frac{E_1^0 + E_2^0}{L + L} \\ &= \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.74 + 1.45}{2} \\ &= 1.11 \text{ فولت} \end{aligned}$$

وعلي وفق ذلك يجب أن نعود إلي جدول الدلائل التأكسدية الاختزالية ونختار الدليل الذي له جهد انتقالي يقرب من هذه القيمة ومنه نجد أن الجهد الانتقالي للفيريون هو المناسب والحقيقة أن الفيريون ذو الجهد الانتقالي 1.11 فولت يستعمل عادة لمثل هذا التسحيح .

تجري هذه المعاييرة عادة في محيط من حامض الكبريتيك وإن جهد المنظومة يمكن حسابه باستعمال الجهود الفورمالية ولذا فإنه عند نقطة التكافؤ في مثل هذه الظروف

$$E_{EP} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06 \text{ V.}$$

وهكذا فإن الجهد الانتقالي للفيريون أقرب إلي هذه القيمة من النيتروفيريون . إن الجهد القياسي للفيريون هو 1.06 فولت ولكن التبديل اللوني له يحدث عند 1.11 فولت.

مثال 2 :-

0.1 ما قيمة الجهد الانتقالي لدليل يبدل لونه عند تأكسد كل أيون الحديدوز عدا % إلى أيون الحديدك ؟

يمكن حساب قيمة الجهد الانتقالي من المعادلة

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{1}{1000}$$

$$E = 0.77 - 0.059 \log \frac{1}{1000}$$

$$E = 0.77 + 0.18 = 0.95 \text{ V}$$

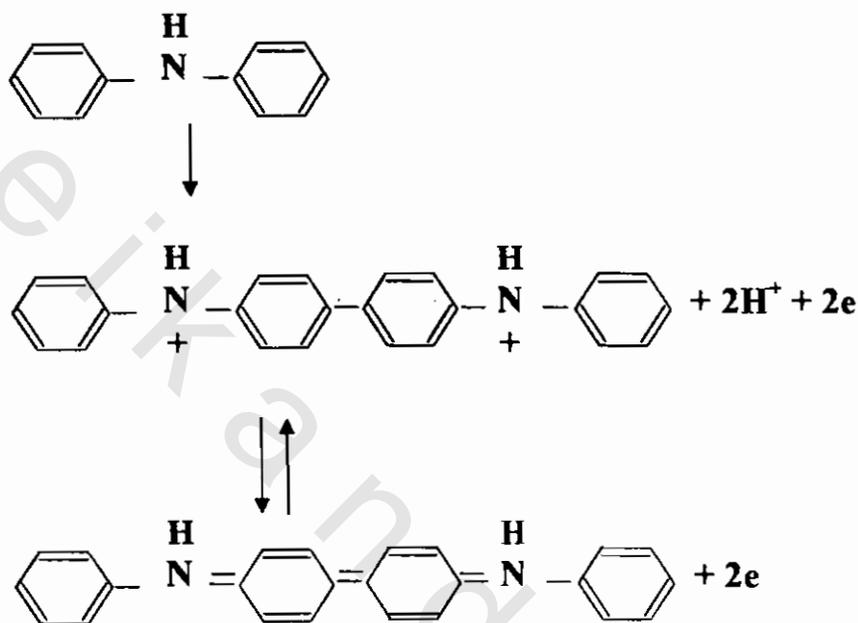
إن هذه القيمة للجهد الانتقالي تتفق مع قيم الجهود الواقعة قرب نقطة التكافؤ في منحنى تسحيح الحديد مع السيريوم والتي يكون عندها حوالي 99.9 % من الحديدوز قد تأكسد وفي هذه الحالة يكون الخطأ العياري مهملاً .

التركيب الكيميائي لأدلة الأكسدة والاختزال :

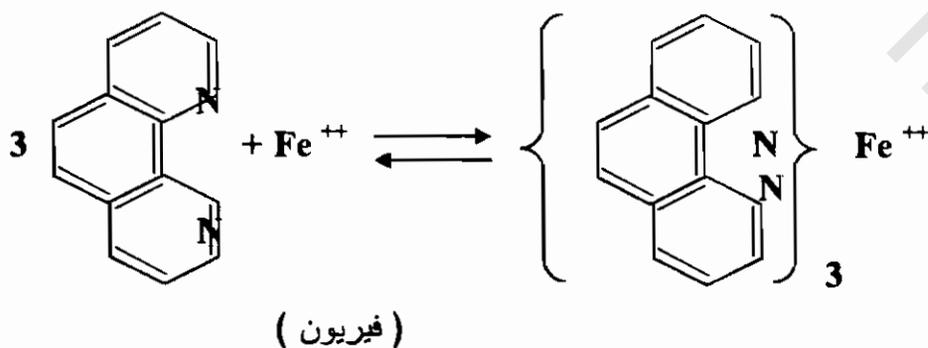
إن أدلة الأكسدة والاختزال التي أشرنا إليها في هذا الباب هي جزيئات عضوية تعاني تبدلاً بنائياً عندما تتأكسد أو تختزل . ولا يتوفر إلا عدد قليل من هذه الدلائل موازنة بالدلائل الحامضية - القاعدية ، ولم تدرس كيميائياً دراسة واسعة ولكن التبدلات البنوية التي تكون سبباً للتغيرات اللونية معروفة لعدد من هذه المواد .

سنأخذ هنا مثالين هما سلفونات دايفنيل أمين الصوديوم وأورثو فينانثرولين الحديدوز (الفيريون) لقد كان دايفنيل الأمين واحداً من أوائل الدلائل التأكسدية الاختزالية التي استعملت استعمالاً واسعاً في التحليل الحجمي . ونظراً لأن هذا المركب

قليل الذوبان في الماء ، ولأن أيونات التجسّات وكلوريد الزئبقيك تتداخل في تأثيره ، فإنه يفضل استعمال ملح الصوديوم أو الباريوم لحامض دايفنيل أمين السلفونيك أن الشكل المختزل للدليل عديم اللون والشكل المؤكسد بنفسجي غامق .
 إن آلية أو ميكانيزم التبدل اللوني لهذا الدليل قد تكون كما يلي :



إن وجود منظومة مترافقة طويلة **Long conjugated System** مثل تلك الموجودة في الدايفنيل أمين تؤدي إلى امتصاص الضوء في المنطقة المرئية مما يؤدي إلى أن يمتص الأيون ملوناً . إن دليل الفيريون هو عبارة عن معقد الحديدوز للمركب العضوي **10 ، 1** فينانثرولين



إن كلا من نرتي النيتروجين في الفينانثرولين تحمل زوجاً غير مرتبط من الالكترونات يمكنها أن ترتبط بأيون الحديدوز ، وترتبط ثلاث جزيئات من هذا المركب العضوي مع أيون الحديدوز لتكون أيوناً معقداً أحمر اللون وإن أيون الحديدوز يمكن أن يتأكسد إلي الحديدك فيكون معقد الحديدك مع الفينونثرولين ذا لون أزرق فاتح ولذا فإن تبديلاً لونياً حاداً يحدث عند تأكسد الحديدوز إلي حديدك بوجود الفينونثرولين .



$$E = 1.06 \text{ V}$$

كما يحضر الدليل من مزج كميات متكافئة من كبريتات الحديدوز والفينونثرولين أن الملح المعقد يسمى الفيريون وكما ذكر سابقاً يحدث التبدل اللوني عند جهد مقداره 1.11 فولت ، نظراً لأن لون الفيريون أكثر شدة من لون الفيريون .

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

تم معايرة نموذج من خام الحديد وزنه 0.400 جم مع محلول KMnO_4 فكم ينبغي أن تكون قيمة عيارية KMnO_4 إذا كان ملتر واحد من الـ KMnO_4 يمثل 2.00 % من Fe_2O_3 الموجود في النموذج ؟

الحل :

أن الحديد قد تأكسد من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} ولما كان الحديد يفقد الكترونات واحداً عند تأكسده من الحديدوز إلى الحديدك فإن الوزن المكافئ لـ Fe_2O_3 هو $\frac{2}{159.7}$. 79.8 =

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{مل } \text{KMnO}_4 \times V}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$\% = \frac{\text{مل } \text{KMnO}_4 \times N \times \text{meq.wt Fe}_2\text{O}_3}{0.4} \times 100$$

ولما كان 1.00 مل KMnO_4 = 2.00 %

إذن بالتعويض عن النسبة بـ 2.00 % مقابل حجم 1 مل KMnO_4 يكون

$$2 \% = \frac{1.00 \times N \times 0.0798}{0.4} \times 100$$

$$2.0 = \frac{1.0 \times N \times 79.8}{400} \times 100$$

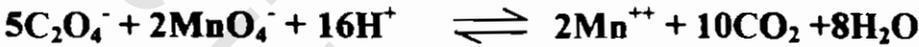
$$N = 0.1 \quad \text{عيارى}$$

مثال (2)

أنيب 0.274 جم من مادة $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ أوكزالات الصوديوم النقية في الماء وزيد حامض الكبريتيك تمت معايرته عند درجة 70° م باستعمال 42.3 مل من محلول KMnO_4 وقد تعدت حدود نقطة النهاية ، فاجريت معايرة عكسية باستعمال 1.5 مل من محلول حامض الأوكزاليك القياسي ذي عيارية 0.102 أحسب عيارية KMnO_4 .

الحل :

إن معادلة التفاعل الأيوني هي



عدد مليمكافئات البرمنجنات = عدد مليمكافئات الأوكزالات .

مليمكافئات البرمنجنات = مليمكافئات $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + مليمكافئات $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{ملي مكافئ } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{وزن مكافئ } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} + N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\text{meq KMnO}_4 = \text{meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{meq H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Eq. wt Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} + N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$42.3 \times N = \frac{273.4}{67} + 1.5 \times 0.102$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = 0.099$$

مثال (3)

أذيب نموذج من خام الحديد وزنه 0.6548 جم في الحامض واختزل الحديد إلى حالة الحديدوز ومن ثم تمت معايرته بـ 38.4 مل من محلول 0.107 N KMnO_4

أ - أحسب النسبة المئوية للحديد (Fe) في النموذج

ب- عبر عن النسبة بشكل Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO

الحل :

أ - عند أكسدة الحديد من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} يفقد الكترونًا واحدًا ولذا فالوزن المكافئ للحديد يكون 55.8 جرام مكافئ .

$$\text{النسبة المئوية للحديد Fe \%} = \frac{\text{مل N} \times \text{المليمكافئ}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 55.8}{0.6548} =$$

$$= 38.1 \%$$

ب- الأوزان المكافئة لكل من

$$\text{FeO} = \frac{71.8}{1} = 71.8$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{159.7}{2} = 79.8$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{231.5}{2} = 77.2$$

وعليه فإن :

$$100 \times \frac{\text{مل} \times N \times \text{المليمكافى}}{\text{وزن النموذج}} = \% \text{FeO النسبة المئوية للحديد}$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 71.8}{0.6548} =$$
$$= 49.1 \%$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 79.8}{0.6548} = \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ النسبة المئوية لـ}$$
$$= 54.5 \%$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 77.2}{0.6548} = \% \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ النسبة المئوية لـ}$$
$$= 25.7 \%$$

مثال (4)

ما عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم الذي تؤكسد 0.4 مل منه وزناً من نيتروكزالات البوتاسيوم $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تتطلب 30.0 مل من محلول 0.5 لمعاداته بوصفه حامضاً . وما قيمة 1.0 مل من KMnO_4 بدلالة وزن بالجرامات من AS_2O_3 عند معايرته مع H_3ASO_4 في محيط حامضي .

الحل :

أن الوزن بالجرامات من التتروكزالات الذي يتطلب 30 مل من محلول NaOH 0.5 عياري لمعادلته هو

$$V_s X N_s X \text{ meq. wt}_x = g m_x .$$

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4}{3.00} \times 30 \times 0.5 = \text{الوزن}$$

إن وزن التتروكزالات المؤكسد بـ 40 مل من محلول $KMnO_4$ ذي العياري ($\times N$) هو أيضاً تحسب علي القاعدة نفسها .

وزن التتروكزالات المؤكسد بالجرامات = $7 \times N \times$ المليمكافى في التتروكزالات

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{4.00} \times 40 \times N_{KMnO_4}$$

ولما كان الوزن هو نفسه في الحالتين فيكون

$$\frac{KHC_2O_4 - H_2C_2O_4 - 2H_2O}{400} \times 40 \times N_{KMnO_4}$$

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{3000} \times 30 \times 0.5 =$$

$$N_{KMnO_4} = 0.500$$

عند أكسدة الـ As_2O_3 بالبرمنجنات في محيط حامضي بتغير عدد التأكسد للزرنيخ بوحدين لكل ذرة As^{5+} — As^{3+} ولذرتين 4 وحدات ولذا فإن الوزن

المليمكافى له يكون $\frac{As_2O_3}{4}$ إن الوزن بالجرامات لـ As_2O_3 =

$N \times V \times$ الوزن المليمكافى As_2O_3

$$= 0.5 \times 1.0 \times \frac{As_2O_3}{4}$$

$$= 0.0247 \text{ جم}$$

مثال (5)

كم جراماً من H_2O_2 توجد في محلول يتطلب عند معايرته 14.1 مل من محلول $KMnO_4$ الذي كل ملتر منه يكافئ 0.0084 جم من الـ Fe (أي أنه يؤكسد تلك الكمية من الحديد من الحالة الثنائية إلى الحالة الثلاثية) وكم جراماً من الأوكسجين يتحرر من الحالة الخامسة وفي الحالة الخامسة وفي الظروف القياسية التي تجري فيها العياريّة؟

الحل :

$$\text{عياريّة } KMnO_4 = \frac{0.0084}{Fe/1000} = 0.15 \text{ عياري}$$

$$\text{وزن } H_2O \text{ بالجرامات} = \frac{H_2O_2}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

كل مول من H_2O_2 يقابل مولاً من الأوكسجين المتحرر

$$\text{وزن الأوكسجين المتحرر} = \frac{O_2}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

$$= 0.0337$$

ومن المعلوم أن كل مول من O_2 يحتل حيزاً 22400 مل لذلك حجم O_2 المتحرر

$$= \frac{22400}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

$$= 23.60 \text{ مل}$$

مثال (6)

كم جراماً من المواد المؤكسدة التالية يعادل الوزن المليمكافئ الجرامي لكل منهما :

أ - $KMnO_4$ في وسط حمضي وفي وسط قاعدي . ب - $K_2Cr_2O_7$

ج - I_2 د - H_2O_2 هـ - $KBrO_3$

الحل :

أ- في حالة برمنجنات البوتاسيوم في وسط حمضي يختزل Mn من +7 إلى +2

حسب المعادلة :



$$\therefore \text{الوزن المليمكافئ} = \frac{KMnO_4}{5 \times 1000} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5 \times 1000} = 0.03161 \text{ جرام}$$

وفي الوسط القاعدي يختزل من +7 إلى +4 .

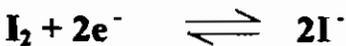


$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{KMnO_4}{3 \times 1000} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3 \times 1000} = \frac{158.05}{3000} = 0.0527 \text{ جرام}$$

ب - يختزل الكروم في ثنائي الكرومات من +6 إلى +3

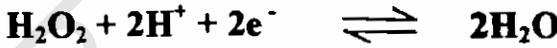
$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{K_2Cr_2O_7}{6 \times 1000} = \frac{294.18}{6 \times 1000} = 0.04903 \text{ جرام}$$

ج - في حالة اليود يختزل إلى يوديد :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{I_2}{2 \times 1000} = \frac{253.8}{2 \times 1000} = 0.1269 \text{ جرام}$$

د - يدخل بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد إلى الماء .
حسب المعادلة :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2 \times 1000} = \frac{34}{2000} = 0.0170 \text{ جرام}$$

هـ - تختزل البرومات إلى بروميد من +5 إلى -1 .
حسب المعادلة :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{\text{KBrO}_3}{6 \times 1000} = \frac{166.8}{6000} = 0.0278 \text{ جرام}$$

• ملاحظة :

ومن خلال القوانين المعطاة في بداية الكتاب فإن القانون المعروف

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

يمكن أن يطبق هنا ونستنتج من خلاله الوزن للمادة المجهولة :

$$\text{وزن المادة المجهولة بالجرام} = V_{\text{ml}} \times N \times \text{wt.}_{\text{meq}}$$

ويمكن حساب النسبة المئوية للمادة في العينة المأخوذة للتحليل كالتالي

وزن المادة المجهولة

$$100 \times \frac{\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة}}{\text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}} =$$

وزن النموذج المأخوذ للتحليل

حجم المحلول القياسي (مل) \times عياريته \times الوزن المكافئ للمادة المجهولة

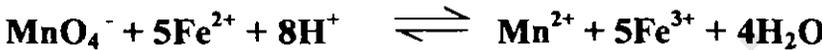
$$100 \times \frac{\text{حجم المحلول القياسي (مل) } \times \text{عياريته } \times \text{الوزن المكافئ للمادة المجهولة}}{\text{وزن العينة المأخوذة للتحليل}} =$$

وزن العينة المأخوذة للتحليل

مثال (7)

لدينا عينة من الحديد الخام وزنه 0.4000 جرام عویر مع محلول برمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 كم تكون عيارية أو نظامية محلول KMnO_4 إذا كان كل 1 ml من الـ KMnO_4 يعطي % 2.0 من Fe_2O_3 موجود في الحديد في العينة.

الحل :



نلاحظ من المعادلة أن الحديدوز تأكسد إلى حديدك وخسر إلكترون واحد ..
وبما أن لدينا ذرتين حديد في أكسيد الحديدك Fe_2O_3 يكون الوزن المكافئ

$$79.85 = \frac{159.69}{2}$$

ولحساب عيارية KMnO_4 نطبق القانون السابق .

حجم المحلول القياسي × عياريته × الوزن المكافئ

$$100 \times \frac{\text{وزن العينة المأخوذة للتحليل}}{\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة}} =$$

$$100 \times \frac{79.85 \times N_{KMnO_4} \times V_{ml}}{0.4000} = \text{النسبة المئوية}$$

نعلم من المسألة أن كل 1 ml من $KMnO_4$ = 2.000 %

$$100 \times \frac{79.85 \times N_{KMnO_4} \times 1_{ml}}{1000 \times 0.4} = 2.0$$

$$\frac{1000 \times 0.4 \times 2.0}{100 \times 79.85 \times 1} = N_{KMnO_4}$$

$$0.1000 = N_{KMnO_4}$$

مثال (8)

أضيفت كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI إلى محلول ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وعویر اليود المتحرر بمحلول $Na_2S_2O_4$ عياريته 0.1 N وتطلب حجماً قدره 48.8 مل فكم جرام من $K_2Cr_2O_7$ يحتوي محلول ثاني كرومات البوتاسيوم ؟

الحل :



يعاير اليود بثيوكبريتات :



حجم $Na_2S_2O_4$ (مل) \times عياريته \times الوزن المكافئ

وزن ثنائي كرومات البوتاسيوم =

$$6 \times 1000$$

$$0.2393 \text{ جرام} = \frac{294.22 \times 0.1 N \times 48.8 \text{ ml}}{6 \times 1000} =$$

مثال (9)

أُذيبت عينه من الحديد الخام وزنها 0.6038 جرام في حمض واختزال الحديد إلى حديدوز ثم عويز بمحلول $KMnO_4$ ذات عيارية 0.1037 وتطلب حجماً من $KMnO_4$ قدرة 38.42 مل .

أ- أحسب النسبة المئوية للحديد في العينة .

ب- عبر عن النسبة بشكل FeO , Fe_2O_3 , Fe_2O_4

الحل :

أ- يتأكسد الحديد من حديدوز الي حديدك ويخسر إلكترون واحد .. فوزنه المكافئ = 55.85 جرام / مكافئ .

$$\therefore \text{النسبة المئوية للحديد} \% = \frac{55.47 \times 0.1073 \times 38.42 \text{ مل}}{1000 \times 0.6038}$$

$$= 37.87 \%$$

ب - لما كان الحديدوز يتأكسد الي حديدك فإنه يخسر إلكترون واحد وتكون الأوزان المكافئة للأكاسيد .

$$71.85 = \frac{71.85}{1} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{FeO}$$

$$79.85 = \frac{159.70}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$77.18 = \frac{231.55}{3} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{Fe}_3\text{O}_4$$

37.87 % ← Fe الوزن المكافئ للحديد

X ← FeO الوزن المكافئ لـ

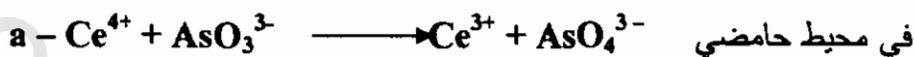
$$X = \frac{37.87\% \times 71.85}{55.85} = 48.72\%$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{37.87\% \times 79.85}{55.85} = 54.14\%$$

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{37.87\% \times 77.18}{55.85} = 52.33\%$$

" الأستلة "

1- وازن المعادلات الآتية : زد H^+ أو OH^- و H_2O عند الحاجة لإكمال كل معادلة:



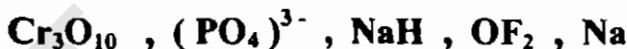
2- ما المزايا والمساوي النسبية لاستعمال كل من البرمنجنات والدايكرومات عاملين مؤكسدين .

3- لماذا يعد البرمنجنات معياراً أولاً ولماذا يجب أن يعاير محلوله كل عدة أيام بعد التحضير ؟

4- كيف يعين الحديد بمحلول الدايكرومات وما الدليل المستعمل بهذه الطريقة . لماذا يجب زيادة مزيج حامضي قبل المعايرة ؟

5- أحسب وزن الخام الذي يحتوي علي % 70 من Fe_2O_3 والذي يجب أن يوجد للتحليل بعد معاملته كيميائياً بحيث أن كبريتات الحديد المتكون يحتاج إلي 20.3 مل من محلول $KMnO_4$ 0.1 .

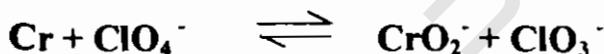
6- عرف رقم التأكسد .. وأحسب رقم التأكسد للمواد التالية :



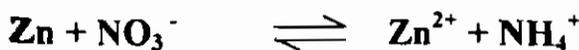
7- وازن المعادلة التالية : ووضح عمليتي الأكسدة والاختزال والعامل المؤكسد والعامل المختزل في هذا التفاعل .



8- زن المعادلة التالية وبين العامل المؤكسد والعامل المختزل واحسب الوزن المكافئ للعامل المؤكسد والمختزل في هذا التفاعل ، بطريقة حساب رقم التأكسد .



9 - وازن المعادلة التالية بطريقة الأيون - الإلكترون الجزئية في الوسط الحمضي .

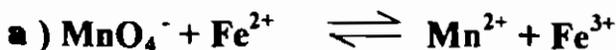


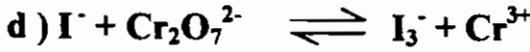
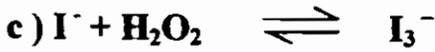
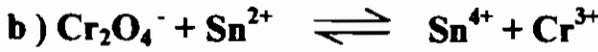
10- وازن المعادلة التالية بطريقة الأيون - الإلكترون الجزئية في الوسط القلوي .



11- أكتب معادلة نرنست لكل من التفاعلات في السؤال 7 ، 8 ، 9 ، 10

12- وازن تفاعلات الأكسدة والاختزال التالية في وسط حمضي (أضف H_3O^+ أو H_2O إذا لزم)





13- من التفاعلات في مسألة 12 ، عين العامل المؤكسد والمختزل .

14- أكتب معادلة نرنست للتفاعلات في المسألة 12 .

15- يستعمل الأوزون O_3 أحياناً لتنقية أو تصفية المياه وذلك كونه عامل مؤكسد قوي ونواتج تفاعله يعطي الأوكسجين غير الضار .

أحسب جهد محلول يحتوي أوزون ($P = 10^{-3} \text{ atm}$) مشبع بالهواء
($\text{O}_2 = 2.0 \text{ atm}$) وعند $\text{pH} = 5.3$

16- أحسب جهد نقطة التكافؤ للمعايرة التالية :



17- ارسم منحنى المعايرة للتفاعل السابق في المسألة 16 إذا كان حجم محلول Sn^{2+}

يساوي 50 وذات تركيز 0.1 N وتركيز محلول KMnO_4 يساوي 0.1 N .

أحسب الجهد للمحلول بعد إضافة

10 , 25 , 40 , 48 , 49 , 50 , 51 , 52 , 60 , 100 ml

18- عينة من مبيد حشري وزن 1.063 جرام حلت في حمض . واختزال As

الزرنينخ إلي زرنينخ ثلاثي As^{3+} . وعدل الرقم الهيدروجيني إلي $\text{pH} = 7$ وعوير

بـ I_3^- تتطلب العينة حجماً من I_3^- يساوي 26.45 مل ذات تركيز 0.0564

عياري لكي يصل إلي نقطة النهاية باليود مع النشاء كدليل . أحسب النسبة لـ

As_2O_3 في عينة المبيد الحشري .

19- محلول برمنجنات البوتاسيوم عويز بأوكزلات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ فإذا كان 271.2 مليجرام من أوكزلات الصوديوم تطلبت 40.21 مل من محلول برمنجنات البوتاسيوم للوصول إلي نقطة النهاية . أحسب عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم.

20- كمية من الحديد الخام تزن 497 مليجرام أذيتت في حمض الهيدروكلوريك HCl واختزلت بكلوريد القصديروز SnCl_2 وعويرت ببرمنجنات البوتاسيوم ذات التركيز 0.1075 N . فإذا تطلبت هذه العينة 47.35 مل للوصول إلي نقطة النهاية أحسب : النسبة المئوية لأكسيد الحديد Fe_2O_3 في عينة الحديد الخام .