

الفصل السابع:

تفاعلات الأكسدة والاختزال

أولاً: بعض التعريفات والقوانين المهمة

- الأكسدة

- الاختزال

- العامل المؤكسد

- العامل المخترل

- أعداد التأكسد

- استخدام أعداد التأكسد لموازنة معادلات الأكسدة - الاختزال

ثانياً: بعض العلاقات المهمة

- الشغل الكهربى والطاقة الحرية

- القوة الدافعة الكهربائية و ΔH و ΔS

- عند الظروف القياسية

- معادلة نرنسن

ثالثاً: مسائل وحلولها

رابعاً: مسائل غير محلولة

obeikan.com

أولاً: بعض التعريفات والقوانين المهمة

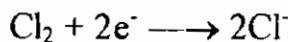
الأكسدة:

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.



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

العامل المؤكسد:

هو تلك المادة التي تكتسب إلكترون أو أكثر (مثل: اللافزات والأيونات الفلزية في حالات التكافؤ العالية).

العامل المخترل:

هو تلك المادة التي تفقد إلكترون أو أكثر (مثل: الفلزات وأيونات الفلزات في حالات التكافؤ المنخفضة).

أعداد التأكسد:

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

ويجب ملاحظة ما يأتي:

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

- أعداد التاكسد للفلور والهالوجينات الأخرى تساوى (-1)، ماعدا عندما تكون مرتبطة بنزءة أخرى أكثر سالبية كهربائية، مثل: ICl ، حيث يكون عدد تاكسد اليود في هذه الحالة (+1).

- عدد التاكسد للأكسجين يساوى (-2)، ماعدا فى حالة فوق الأكسيد (بيروكسيدات)، حيث تكون (-1). وفي حالة (OF_2) يكون تاكسد الأكسجين هو (+2) فـى حين يكون عدد التاكسد للفلور (F_2) هو (-2). ولذلك، يعرف هذا المركب باسم فلوريد الأكسجين وليس أكسيد الفلور.

- بالنسبة للهيدروجين يكون عدد تاكسده هو (+1) في جميع المركبات غير الأيونية، ماعدا عندما يكون متداخلاً مع فلز، مثل: LiH ، فعدد التاكسد للهيدروجين في هذه الحالة يساوي (-1).

- المجموع الجبرى لأعداد التاكسد 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:

١- أكتب هيكل المعادلة الذي يشمل المواد المتفاعلة ، المواد الناتجة من التفاعل التي تحتوى على العناصر التي ت unanim تغيرا في عدد الأكادم.

2- عين التغير في عدد التأكسد الذي يحدث لبعض العناصر في العامل المؤكسد. وعدد الألكترونات المكتسبة بساوى هذا التغير مضروبا في عدد الذرات التي تتغير.

- 3- عين نفس الشئ لبعض العناصر في العامل المختزل.
- 4- أضرت كل صيغة أساسية في هذا العدد من الألأكترونات حتى يصبح العدد الكا

لإلكترونات التي يفقدها العامل المختزل مساوية لعدد الإلكترونات التي يكتسبها العامل المؤكسد.

٥- بالمعاينة والملاحظة، أوجد المعاملات المناسبة لباقي المعادلة.

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

ثانياً: بعض العلاقات المهمة

الشغل الكهربائي والطاقة الحرارة:

$$W_{el} = qV$$

حيث : q هي كمية الشحنة التي تتحرك عبر جهد كهربائي أو عبر فرق في الجهد (V)
 W_{el} هو الشغل الكهربائي الذي يمكن أن تؤديه خلية جلانية.

ولكن :

$$q = -nF$$

حيث: n هي عدد المكافئات التي 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 ΔS و ΔH

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

حيث ΔS هي التغير في الانتربي

$$\Delta G = -nFE$$

وبالتعويض عن قيمة: في 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 في الإنثالبي

وعند الظروف القياسية:

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

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

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

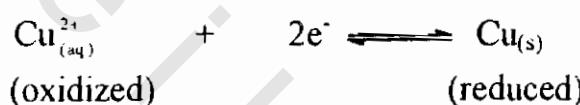
حيث K هو ثابت الاتزان
T درجة الحرارة المطلقة

معادلة نرنست:

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

حيث E هي القوة الدافعة الكهربية المقيسة عندما تكون المرواد المتفاعل والنوافذ جميعاً في حالاتها الفاسية.

و بالنسبة للتفاعل:



نجد أن:

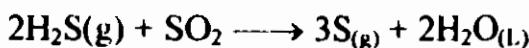
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidized}]}{[\text{reduced}]}$$

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

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

ثالثاً: مسائل وحلولها

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

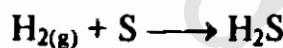


الحل:

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 H_2S 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 H_2S عامل مختزل. (ويقال أن H_2S قد تأكسد).

كذلك، نجد من المعادلة السابقة أن عدد تأكسد الكبريت (S) في SO_2 هو (+4). وبذلك نجد أن (S) تغير عدد تأكسده في هذه الحالة من (+4) إلى (الصفو)، أي إنه حدث نقص في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر SO_2 في هذه الحالة عامل مؤكسد (ويقال أن SO_2 قد اخترل).

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

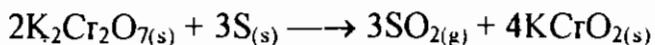


الحل:

عدد تأكسد الهيدروجين في H_2 هو الصفر، في حين أن عدد تأكسد الهيدروجين في H_2S هو (+1). وهكذا نجد أن عدد تأكسد الهيدروجين تغير من (الصفر) إلى (+1)، أي إنه حدث زيادة في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر H_2 عامل مختزل (ويقال أن H_2 قد تأكسد).

بينما نجد أن عدد التأكسد للكبريت (S) هو الصفر، في حين نجد أن عدد التأكسد للكبريت في H_2S هو (-2). وبذلك نجد أن عدد تأكسد الكبريت تغير من (الصفر) إلى (-2)، أي إنه حدث نقص في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر H_2S عامل مؤكسد ويقال أن (S) قد اخترل.

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

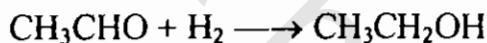


الحل:

من المعادلة السابقة، نجد أن حالة تأكسد كل من الأكسجين والبوتاسيوم لا تتغير. ولكن الكروم في ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)، 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). أى إنه حدث نقص في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) عامل مؤكسد، ويقال أن ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) قد اخترال (حدثت له عملية اخترال).

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). أى إنه حدث زيادة في عدد التأكسد. ولذلك يعتبر (S) عامل مختزل. ويقال أن (S) قد تأكسد (حدثت له عملية أكسدة).

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



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

الحل:

في المعادلة السابقة، نجد أنه تتغير حالة تأكسد الهيدروجين من (0) إلى (+1). وعندما يتفاعل جزء من الاستيالدهيد، فإن ذرتين من الهيدروجين سوف تتفاعلان. 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 عدداً قدره ($2N$) من الإلكترونات، فإن وزناً مكافئاً واحداً من (H_2) سوف ينتج نصف مول من الهيدروجين.

وبذلك، فإن الوزن المكافئ الجرامي من (H_2)، هو ذلك الوزن بالجرامات الموجود في $(\frac{1}{2})$ مول من (H_2).

وبالمثل، فإن الوزن المكافئ للاسيتالدهيد أو للإيثانول يساوى الوزن الجزيئي مقسوماً على 2، لكل منها.

(5) إذا كانت emf ل الخلية دانيال التي تعمل عند ظروف قياسية هي (1.10 V). احسب النهاية العظمى للشغل الذي يمكن الحصول عليه من الخلية للتفاعل التالي:



الحل:

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

ويمكن حساب الشغل الأقصى باستخدام العلاقة:

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

ومن المعطيات، نجد أن:

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

وبالتعمير عن القيم السابقة، في المعادلة المعطاة:

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

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

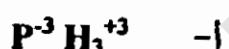
والإشارة السالبة تعنى أن التفاعل سيحدث تلقائياً

(6) إذا كانت حالة التأكسد للهيدروجين (+1) وللأكسجين (-2) وللفلور (-1). عن حالة التأكسد للعناصر الأخرى في المركبات التالية:



الحل:

معلومة مهمة: المجموع الجبرى لحالات التأكسد لجميع الذرات في المركب يجب أن تساوى الصفر.



عدد التأكسد للهيدروجين هو (+3)، وبالتالي فلا بد أن يكون عدد التأكسد لل (P) هو .(-3)



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).



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

التأكسد للـ (Al) هو (3).



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

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

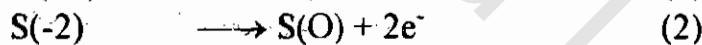
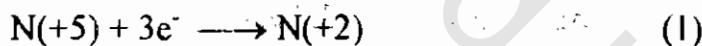


الحل:

1- نلاحظ أن رقم تأكسد النتروجين (N) في المركب (HNO_3) هو (5+) وقد تغير إلى (2+) في المركب (NO).

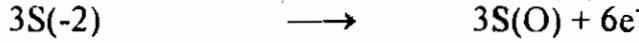
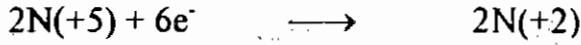
2- تغير رقم التأكسد للكبريت (S) من (-2) في مركب (H_2S) إلى (0) في (S).

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



ولكي يتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة نضرب المعادلة

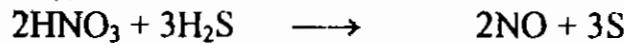
(1) \times (2)، ونضرب المعادلة (2) \times (3)، فنحصل على:



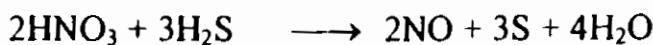
4- وهكذا، يكون معامل كل من HNO_3 و NO هو (2)، ويكون معامل كل من H_2S

و S هو (3).

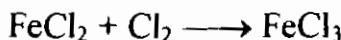
وبالتالي يمكن كتابة المعادلة جزئياً على النحو التالي:



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



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



الحل:

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

2- نلاحظ أن رقم تأكسد الكلور (Cl) في (Cl_2) هو (0)، في حين أن رقم تأكسد الكلور (Cl) في ($FeCl_3$) هو (-1) أي إنه حدث اكتساب للاكترون واحد بالنسبة لذرة واحدة وفي حالة (Cl_2) فإنه يتم اكتساب إلكترونين.

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



ولكي تتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة نضرب المعادلة رقم (1) × 2، أي نضرب المركبات التي تحتوى على (Fe) 2 × (Fe)

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



نلاحظ أن المعادلة أصبحت موزونة

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

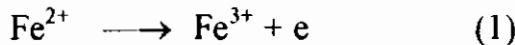


الحل:

1- يتغير رقم التأكسد للحديد (F) في $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ من (+2) إلى (+3) في مركب $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$. أى إنه حدث فقد لإلكترون. أى إنه تأكسد.

2- يتغير رقم التأكسد للمنجنيز (Mn) في KMnO_4 من (+7) إلى (+2) في مركب $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$. أى أنه أكتسب (5) إلكترونات. أى إنه حدث اختزال.

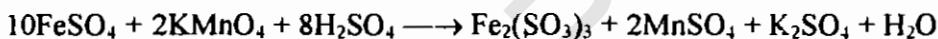
3- يمكن كتابة التوازنات للألكترونات للخطوتين السابقتين على النحو التالي:



ولكى يتساوى عدد الألكترونات المفقودة مع المكتسبة، نضرب المعادلة رقم

(1) $\times 5$. أى نضرب المركبات التى تحتوى على (Fe) في (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 في طرف المعادلة.

6- ولكى يتم موازنة عنصر الكبريت في 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 مساوتها فى الطرفين نضرب $(\text{H}_2\text{SO}_4) \times 8$ ، فتصبح المعادلة:



7- نلاحظ أن عدد ذرات الهيدروجين في المواد المتفاعلة هو (16)، وفي المواد الناتجة هو (2)، وحتى تتم الموزانة نضرب $(\text{H}_2\text{O}) \times 8$ فتصبح المعادلة:



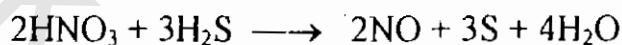
8- نلاحظ أن أعداد ذرات الأكسجين في الطرفين أصبحت متساوية وبذلك تكون المعادلة السابقة هي معادلة التفاعل الموزونة.

رابعاً: مسائل غير محلولة

(1) وازن المعادلات الآتية باستخدام طريقة عدد التأكسد:

- a- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- b- $\text{CuO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$
- c- $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- d- $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- e- $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- f- $\text{P}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{pH}_3 + \text{P}_4\text{N}_2$

(2) وضع العامل المؤكسد والعامل المختزل وعمليتي الأكسدة والاختزال للتفاعل التالي:



(3) وضع العامل المؤكسد والعامل المختزل وعمليتي الأكسدة والاختزال للتفاعل التالي:

