الفصل السابع:

تفاعلات الأكسدة والاختزال

أولا: بعض التعريفات والقوانين المهمة

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

ثانيا: بعض العلاقات المهمة

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

ثالثا: مسائل وحلولها

رابعا: مسائل غير محلولة

obeikandl.com

obeikandl.com

أولا: بعض التعريفات والقوانين المهمة

الأكسدة:

هى عبارة عن تغير كيميائى يصحبه فقد فى الإلكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات.

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

الإختزال:

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

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

ودائما يتم التأكسد والاختزال فى آن واحد، ويكون العدد الكلى للإلكترونات المفقودة نتيجة للأكسدة مساويا لعدد الإلكترونات المكتسبة فى 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 وأيونات الفلزات فى حالات التكافؤ المنخفضة).

أعداد التأكسد:

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

ويجب ملاحظة مايأتى:

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

- أعداد التأكسد للفلور والهالوجينات الأخرى تساوى (1-)، ماعدا عندما تكون مرتبطة بذرة أخرى أكثر سالبية كهربية، مثل: ICl، حيث يكون عدد تأكسد اليود فى هذه الحالة (1+).
- عدد التأكسد للأكسجين يساوى (2-)، ماعدا فى حالة فوق الأكاسيد (بيروكسيدات)، حيث تكون (1-). وفى حالة (OF_2) يكون تأكسد الأكسجين هو (2+) فى حين يكون عدد التأكسد للفلور (F_2) هو (2-). ولذلك، يعرف هذا المركب باسم فلوريد الأكسجين وليس أكسيد الفلور.
- بالنسبة للهيدروجين يكون عدد تأكسده هو (1+) فى جميع المركبات غيرالأيونية، ماعدا 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 تعانى 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- بالمعاينة والملاحظة، أوجد المعاملات المناسبة لباقى المعادلة.

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

ثانيا: بعض العلاقات المهمة

الشغل الكهربى والطاقة الحرة:

$$W_{el} = qV$$

حيث : q هى 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 هى عدد المكافئات التى تتفاعل

كذلك، نجد أن

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

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

حيث: E هى القوة الدافعة الكهربية (e.m.f)

القوة الدافعة الكهربية و ΔH و ΔS

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

حيث ΔS هى التغير فى الانتروبى

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 هى التغير فى الإنثالبى

وعند الظروف القياسية:

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

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

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

obeikandi.com

حيث K هو ثابت الاتزان

T درجة الحرارة المطلقة

معادلة نرنست:

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln M$$

حيث $E°$ هى القوة الدافعة الكهربية المقيسة عندما تكون المـــواد المتفاعلـــة والنواتـــج جميعا فى حالاتها القياسية.

وبالنسبة للتفاعل:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$$

(oxidized) (reduced)

نجد أن:

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

وبالنسبة لنظام $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ الموضح أعلاه، تختزل المعادلة السابقة إلـــى الصـــورة التالية:

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

obeikandl.com

ثالثا: مسائل وحلولها

(1) وضح العامل المؤكسد والعامل المختزل فى التفاعل التالى:

$$2H_2S(g) + SO_2 \longrightarrow 3S_{(g)} + 2H_2O_{(L)}$$

الحل:

من المعروف أن عدد التأكسد للعناصر يساوى الصفر، ومن المعروف أيضا أن عدد تأكسد الهيدروجين هو (+1)، وأن عدد تأكسد الأكسجين هو (-2).

ومن المعادلة السابقة، نجد أن عدد تأكسد الكبريت (S) فى (H_2S) هو (-2)، فى حين نجد أن عدد تأكسد الكبريت (S) الناتج هو صفر. وبذلك نجد أن (S) تغير عدد تأكسده من (-2) إلى (0)، أى إنه حدث زيادة فى عدد التأكسد. ولذلك يعتبر H_2S عامل مختزل. (ويقال أن H_2S قد تأكسد).

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

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

$$H_{2(g)} + S \longrightarrow H_2S$$

الحل:

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

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

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

$$2K_2Cr_2O_{7(s)} + 3S_{(s)} \longrightarrow 3SO_{2(g)} + 4KCrO_{2(s)}$$

الحل:

من المعادلة السابقة، نجد أن حالة تأكسد كل من الأكسجين والبوتاسيوم لاتتغير.

ولكن الكروم فى ($K_2Cr_2O_7$)، نجد أن عدد تأكسده هو (+6)، فى حين نجد أن عدد تأكسد الكروم فى ($KCrO_2$) هو (+3). وبالتالى نجد أن عدد التأكسد تغير من (+6) إلى (+3). أى إنه حدث نقص فى عدد التأكسد. ولذلك يعتبر ($K_2Cr_2O_7$) عامل مؤكسد، ويقال أن ($K_2Cr_2O_7$) قد اختزال (حدثت له عملية اختزال).

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

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

$$CH_3CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

فإذا تحول (1 mol) من الاسيتالدهيد إلى (1 mol) إيثانول. احسب عدد الإلكترونات التى 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 والاستيالدهيد والإيثانول فى تلك الخلية.

الحل:

فى المعادلة السابقة، نجد أنه تتغير حالة تأكسد الهيدروجين من (0) إلى (+1). وعندما يتفاعل جزئ من الاستيالدهيد، فإن ذرتين من الهيدروجين سوف تتفاعلان. وفى هذه الحالة يفقد (2) إلكترون من الهيدروجين، فى 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 (H_2)، هو ذلك الوزن بالجرامات الموجود فى (½) مول من (H_2).

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:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

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:

$$n = 2, \qquad F = 96500, \qquad E = 1.10\ V$$

وبالتعويض عن القيم السابقة، فى المعادلة المعطاة:

$$\Delta G^{\circ} = \text{Max. work} = -nFE$$
$$= -(2)(96500)\,(1.10)$$
$$= -212300\ J$$
$$\text{Max. work} = -212.3\ KJ$$

والإشارة السالبة تعنى أن التفاعل سيحدث تلقائيا

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

أ- pH_3 ب- H_2SO_4 جـ- Al_2O_3 د- CrF_3

الحل:

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

أ- $P^{-3}\,H_3^{+3}$

عدد التأكسد للهيدروجين هو (+3)، وبالتالى فلابد أن يكون عدد التأكسد للـ (P) هو (-3).

ب- H_2SO_4

عدد التأكسد للأكسجين هو (8-) وعدد التأكسد للهيدروجين هو (2+)، وبالتالى عدد التأكسد للـ (S) هو (6+).

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

جـ- Al_2O_3

عدد التأكسد للأكسجين (6-)، وعدد التأكسد (Al_2)، هو (6+) وبالتالى فإن عدد التأكسد للـ (Al) هو (3).

د- CrF_3

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

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

$$HNO_3 + H_2S \longrightarrow NO + S + H_2O \qquad (1)$$

<u>الحل:</u>

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

2- تغير رقم التأكسد للكبريت (S) من (2-) فى مركب (H_2S) إلى (O) فى (S).

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

$$N(+5) + 3e^- \longrightarrow N(+2) \qquad (1)$$
$$S(-2) \longrightarrow S(O) + 2e^- \qquad (2)$$

ولكى يتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة نضرب المعادلة (1) x (2)، ونضرب المعادلة (2) x (3)، فنحصل على:

$$2N(+5) + 6e^- \longrightarrow 2N(+2)$$
$$3S(-2) \longrightarrow 3S(O) + 6e^-$$

4- وهكذا، يكون معامل كل من HNO_3 و NO هو (2)، ويكون معامل كل من H_2S و S هو (3).

وبالتالى يمكن كتابة المعادلة جزئيا على النحو التالى:

$$2HNO_3 + 3H_2S \longrightarrow 2NO + 3S$$

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) x (4) حتى يتم معادلة ذرات الهيدروجين فى الطرفين. وبذلك تكون الصورة النهائية الكاملة للمعادلة الموزونة هى:

$$2HNO_3 + 3H_2S \longrightarrow 2NO + 3S + 4H_2O$$

- لاحظ أن ذرات الأكسجين (O) قد توازنت أتوماتيكيا دون أن تعطيها اهتماما خاصا.

(8) وازن معادلة الأكسدة - الاختزال، الأتية بطريقة أعداد التأكسد.

$$FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow FeCl_3$$

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 للالكترون واحد.

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

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

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e \qquad (1)$$
$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- \qquad (2)$$

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

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

$$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

نلاحظ أن المعادلة أصبحت موزونة

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

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_3)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

الحل:

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

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

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

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e \qquad (1)$$

$$Mn^{7+} + 5e \longrightarrow Mn^{2+} \qquad (2)$$

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 و المختزل.

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

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_3)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

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) 8 x ، فتصبح المعادلة:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_3)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

7- نلاحظ أن عدد ذرات الهيدروجين فى المواد المتفاعلة هو (16)، وفى المواد الناتجة هو (2)، وحتى تتم الموزانة نضرب (H_2O) فى (8) فتصبح المعادلة:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_3)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

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

رابعا: مسائل غير محلولة

(1) وازن المعادلات الآتية باستخدام طريقة عدد التأكسد:

a- $NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$

b- $CuO + NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2O + Cu$

c- $Sn + HNO_3 \longrightarrow SnO_2 + NO_2 + H_2O$

d- $I_2 + HNO_3 \longrightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$

e- $KI + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$

f- $P_2H_4 \longrightarrow pH_3 + P_4N_2$

(2) وضح العامل المؤكسد والعامل المختزل وعمليتى الأكسدة والاختزال للتفاعل التالى:

$$2HNO_3 + 3H_2S \longrightarrow 2NO + 3S + 4H_2O$$

(3) وضح العامل المؤكسد والعامل المختزل وعمليتى الأكسدة والاختزال للتفاعل التالى:

$$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

obeikandl.com