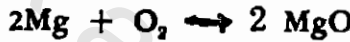


المباب الثانى عشر

التأكسد والاختزال

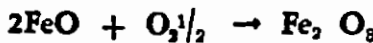
Oxidation and Reduction

كان يعرف التأكسد قديماً بأنه اتحاد العنصر أو المركب بالأكسجين .
فبعد تسخين المغنسيوم فى الهواء أو الأكسجين ، فإنه يتأكسد متحولاً إلى
أكسيد المغنسيوم .



أما الاختزال فكان يعرف على أنه اتحاد المادة بالهيدروجين كما يحدث
عند اتحاد الكلور بالهيدروجين لتكوين كلوريد الهيدروجين . وقد اتسمت
رقعة التعريف عندما أصبح التأكسد يعرف على أنه زيادة نسبة الأكسجين
فى المركب أو نقص نسبة الهيدروجين فيه ، كما أن الاختزال أصبح يعرف
على أنه زيادة نسبة الهيدروجين فى المركب أو نقص نسبة الأكسجين فيه .
والأمثلة على ذلك كثيرة منها ما يلى

١ - تأكسد أكسيد الحديدوز إلى أكسيد الحديدك



٢ - تأكسد كبريتيد الهيدروجين إلى كبريت واختزال ثانى أكسيد
الكبريت إلى الكبريت .



ولا يقتصر لفظ التأكسد على إتخاذ الأكسجين كعامل مؤكسد ولفظ

الاختزال على اتخاذ الهيدروجين كعامل مختزل ، بل أنه نظراً لأن الأكسجين عنصر سالب التكهرب والهيدروجين موجب التكهرب ، فإن أي عنصر سالب التكهرب كالهالوجينات والكبريت يمكن أن تتخذ كعوامل مؤكسدة . وأي عنصر موجب التكهرب كالفلزات يمكن أن تتخذ كعوامل مختزلة . كما أن تأكسد أكسيد الحديدوز وفيه الحديد ثنائي التكافؤ إلى أكسيد الحديدك وفيه الحديد ثلاثي التكافؤ ، أضاف تعريفاً جديداً للتأكسد والاختزال يشتمل على تغير تكافؤ العنصر . فزيادة التكافؤ معناها تأكسد للمادة ونقص التكافؤ معناها اختزال . ومن أمثلة عمليات التأكسد التي تشمل على زيادة في التكافؤ تأكسد القصدير إلى القصديريك والتيتانوز إلى التيتانيك والنحاسوز إلى نحاسيك . ومن أمثلة عمليات الاختزال التي تشمل على نقص في التكافؤ اختزال برمنجنات البوتاسيوم إلى أملاح المنجانوز وبيكرومات البوتاسيوم إلى أملاح الكروميك كما سيرد ذكره فيما بعد .

ولما كان تكافؤ العنصر مرتبطاً بالالكترونات التكافؤ في الثرات ، ومنشأة فقدان أو اكتسابها للالكترونات ، والتغير في التكافؤ يرجع كذلك إلى اكتساب أو فقدان الذرة (وتكافؤ العنصر فيها صفر) أو أيون للالكترونات ، فعلى ذلك فالتأكسد هو فقدان الذرة أو الأيون لايكترون أو أكثر . فتأين الصوديوم عند تفاعله مع الماء يعتبر عملية تأكسد ويسمى الجهد الناشئ عنها بمجهود التأكسد وكذلك الحال مع جميع الفلزات .

أما إذا تأينت ذرة الكلور فانها تكتسب اليكترونا متحوّلة إلى أيون الكلوريد وهي عملية اختزال كما أن اكتساب الأيون للالكترونات ليتحول

من تكافؤ أعلى إلى تكافؤ أقل مثلما يحدث عند إختزال أملاح الحديد إلى الحديدوز هي كذلك عملية إختزال وتكتب عادة التفاعلات بدماج الاليكترونات المكتسبة أو المفقودة في المعادلة .

والتأكسد والاختزال صليتان متلازمتان ففي تفاعل التأكسد - الاختزال (Redox) تختزل المادة المؤكسدة بواسطة الاليكترونات التي تفقدها المادة المختزلة .

وعند معالجة كلوريد الحديدوز أو القصديروز بالكور تحولا إلى كلوريد الحديديك أو القصديريك .



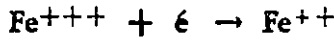
والاكسدة هنا ما هي إلا زيادة التكافؤ الموجب من ٢ إلى ٤ ويتم ذلك بفقد اليكترونين .



فالتأكسد تبعاً للنظرية الاليكترونية هو عملية مصحوبة بفقدان اليكترون أو أكثر من ذرة أو أيون العنصر . ولما كان الاكسيجين كغيره من اللافلزات مثل الكلور أو الفلور يميل إلى الشحنة السالبة أي الاليكترونات، فإن عملية الاكسدة تم نتيجة لاكتساب اليكترونات من المادة التي تميل إلى التأكسد ومن ثم فإنها تتأكسد .

أما الاختزال فهو عملية مصحوبة باكتساب الذرة أو الايون للاليكترونات . فالهيدروجين والعناصر القلوية تميل للشحنة الموجبة وتعطى اليكتروناتها إلى المواد المؤكسدة التي تختزل حينئذ . ويمكن تمثيل عملية

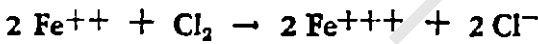
الاختزال في حالة الحديد إلى الحديدوز اليكترونيا كما يلي :



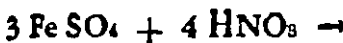
وأهم العوامل المؤكسدة المستخدمة هي الهالوجينات وحمض النتريك وبرمنجنات البوتاسيوم وثاني كرومات البوتاسيوم وفوق أكسيد الهيدروجين وفوق أكسيد الصوديوم . وأهم العوامل المختزلة هي الفلزات وحمض الكبريتوز وكبريتيد الهيدروجين وأملاح الحديدوز والقصدير والأكروموز وحمض الهيدروبيديك .

تفاعلات الأكسدة :

التأكسد بالهالوجينات : تتوقف هذه التفاعلات على تحميل الهالوجين إلى أيون الهاليد . ومثال ذلك تأكسد الحديدوز بغاز الكلور .

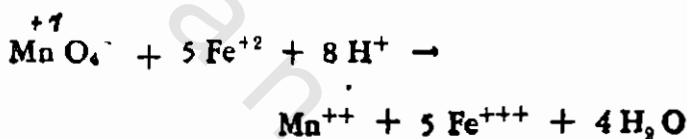


٢ - التأكسد بـحمض النتريك : في هذه التفاعلات يختزل النتروجين من التكافؤ الخماسي إلى حالة أقل تكافؤاً . فإذا تفاعل حمض النتريك مع أملاح الحديدوز فإنها تتأكسد إلى الحديديك ويختزل الحمض إلى أكسيد النتريك حيث يكون النتروجين ثنائي التكافؤ للوجب . ويكون التغير في التكافؤ هو ٣ أي أن ذرة النتروجين تحتاج إلى ثلاث أيونات حديدوز ومن ثم يلزم لأكسدة ثلاث أيونات حديدوز جزئ واحد من حمض النتريك .

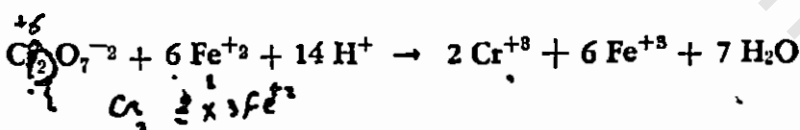


وفي هذا التفاعل يختزل جزئياً واحد من حمض النيتريك أما الثلاثة الباقية فتدخل في تكوين نترات الحديدك .

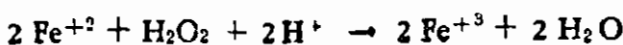
٣ - التأكسد بيرمنجنات البوتاسيوم : يتوقف التفاعل على سهولة تحول أيون الرمنجنات إلى أيون منجنيز ثنائي التكافؤ الموجب في الوسط الحامض . فالمنجنيز في البرمنجنات ساعى التكافؤ الموجب ويكتسب خمس اليكترونات ليتحول إلى أيون منجنوز يمكن الحصول عليها من خمسة أيونات حديدوز تفقد كل منها اليكترونا واحدا متحولة بذلك إلى أيونات حديدك . $5Fe^{+2}$



٤ - التأكسد بيكرومات البوتاسيوم : وفيها يتم اختزال الكروم من الحالة سداسية التكافؤ الموجب في البيكرومات إلى التكافؤ الثلاثي الموجب في ملح الكروميك أى ينقص التكافؤ ثلاث وحدات لكل ذرة كروم وذلك باكتساب اليكترونات من مادة مختزله كالحديدوز . ومن ثم فإن ستة أيونات من الحديدوز تشترك في التفاعل لكل أيون من البيكرومات .

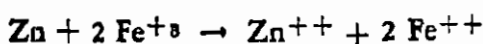


٥ - التأكسيدات بلقوك اكسيد الهيدروجين : يؤكسد الحديدوز إلى الحديدك تبعاً للمعادلة التالية :



تفاعلات الاختزال :

١ — الاختزال بالهيدروجين والفلزات : تعتمد عملية الاختزال على تحويل الهيدروجين إلى أيون موجب أو أى عنصر فلزى إلى أيون الفلز الموجب ، مثل تفاعل الخارصين مع محلول حامض لأملاح الحديدك .

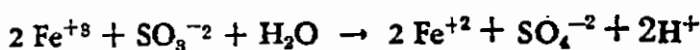


فى هذا التفاعل يذوب الفلز المتعادل فى محلول الحديدك ويتأ كسد إلى أيون الخارصين ثنائى التكافؤ الموجب ويختزل أيون الحديدك إلى الحديدوز . ويختزل الهيدروجين أيونات الفضة تبعاً للمعادلة .

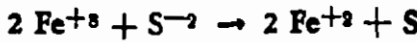


وهنا تفقد ذرة الهيدروجين اليكترونا وتتحول إلى أيون الهيدروجين ويكتسب أيون الفضة هذا الاليكترون متحولاً إلى فضة فلزية .

٢ — الاختزال بهمض الكبريتوز : يتحول حمض الكبريتوز إلى حمض الكبريتيك فيزداد تكافؤ الكبريت من الحالة الرباعية إلى السادسة فيفقد بذلك اليكترونين تكسبهما المادة المختزله . مثال ذلك اختزال الحديدك إلى الحديدوز .

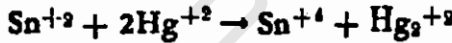
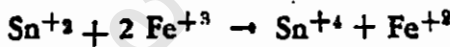


٣ — الاختزال بكبريتيد الهيدوجين : أيون الكبريتيد ثنائى التكافؤ السالب ويتأ كسد إلى كبريت عنصرى أى يفقد اليكترونين يكتسبهما أيونان من الحديدك ويتحولان إلى أيونين من الحديدوز .

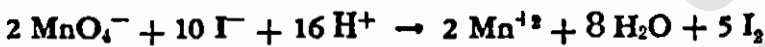


ويتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع البرمنجنات والبيكرومات ويختزلها إلى أملاح المنجنوز والكروميك على الترتيب .

٤ — الاختزال بأملاح القصديروز : في هذه التفاعلات تتأكسد أيونات القصديروز ثنائية التكافؤ الموجب إلى أيونات القصديريك رباعية التكافؤ الموجب . ومن أمثلة هذه إختزالها لغاز الكلور أو أيونات الحديدك أو الزئبق .



٥ — الاختزال بحمض الهيدرويوديك : يتوقف التفاعل على تحمول أيون اليوديد إلى يود عنصرى كما يحدث عند تفاعل يوديد البوتاسيوم مع البرمنجنات في وسط حمضى ، حيث يختزل أيون البرمنجنات إلى أيون المنجنوز .



٦ — الاختزال بغوأكسيد الهيدروجين : يختزل فوق أكسيد الهيدروجين كثيرا من المواد المؤكسدة مثل البرمنجنات ومركبات الذهب والفضة كما سبق ذكره .

