الباب الثانى عشر

التأكسد والاختزال

Oxidation and Reduction

كان يعرف التأكسد قديما بأنه إتحاد العنصر أو المركب بالاكسيجين . فعند تسخين المغنسيوم فى الهواء أو الاكسيجين ، فأنه يتأكسد متحولا إلى اكسيد المغنسيوم .

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2\ MgO$$

أما الاختزال فكان يعرف على أنه اتحاد المادة بالهيدروجين كما يحدث عند إتحاد الكلور بالهيدروجين لتكوين كلوريد الهيدروجين .وقد اتسعت رقعة التعريف عندما أصبح التأكسد يعرف على أنه زيادة نسبة الاكسيجين فى المركب أو نقص نسبة الهيدروجين فيه ، كما أن الاختزال اصبح يعرف على أنه زيادة نسبة الهيدروجين فى المركب أو نقص نسبة الاكسيجين فيه . والامثلة على ذلك كثيرة منها مايلى

١ — تأكسد اكسيد الحديدوز إلى اكسيد الحديديك

$$2FeO + O_2{}^1/_2 \rightarrow Fe_2\ O_3$$

٢— تأكسد كبريتيد الهيدروجين إلى كبريت واختزال ثانى اكسيد الكبريت إلى الكبريت

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3\ S$$

ولا يقتصر لفظ التأكسد على إتخاذ الاكسجين كعامل مؤكسد ولفظ

الاختزال على اتخـــاذ الهيدروجين كعامل مختزل ، بل أنه نظرا لأن الاكسيجين عنصر سالب التكهرب والهيدروجين موجب التكهرب ، فان أى عنصر سالب التكهرب كالهالوجينات والكبريت يمكن أن تتخذ كعوامل مؤكسدة . وأى عنصر موجب التكهرت كالفلزات يمكن أن تتخذ كعوامل مختزلة . كما أن تأكسد اكسيد الحديدوز وفيه الحديد ثنائى التكافؤ إلى أكسيد الحديديك وفيه الحديد ثلاثى التكافؤ ، أضاف تعريفـــا جـديدا للتأكسد والاختزال يشتمل على تغير تكافؤ العنصر . فزيادة التكافؤ معناها تأكسد المادة ونقص التكافؤ معناه إختزال . ومن أمثلة عمليات التأكسد التى تشمـــل على زيادة فى التكافؤ تأكـــسد القصديروز إلى القصديريك والتيتانوز إلى التيتانيك والنحاسوز إلى نحاسيك . ومن أمثلة عمليـــات الاختزال التى تشمل على نقص فى التكافؤ إختزال برمنجنات البوتاسيوم إلى أملاح المنجانوز وبيكرومات البوتاسيوم إلى أملاح الكروميك كما سيرد ذكره فيما بعد .

ولما كان تكافؤ العنصر مرتبط باليـــكترونات التكافؤ فى الذرات ، ومنشأة فقدان أو اكتسابها للاليكترونات ، والتغير فى التكافؤ يرجـــع كذلك إلى اكتساب أو فقدان الذرة (وتكافؤ العنصر فيها صـــفر) أو أيون للاليكترونات ، فعلى ذلك فالتأكسد هو فقدان الذرة أو الايون لاليكترون أو أكثر والاختزال هو اكتساب الذرة أو الأيون لاليكترون أو أكثر . فتأين الصوديوم عند تفاعله مع الماء يعتبر عملية تأكسد ويسمى الجهد الناشىء عنها بجهد التأكسد وكذلك الحال مع جميع الفلزات .

أما إذا تأينت ذرة الكلور فانها تكتسب اليكترونا متحولة إلى أيون الكلوريد وهى عملية اختزال كما أن اكتساب الايون للاليكترونات ليتحول

من تكافؤ أعلى إلى تكافؤ أقل مثلما يحدث عند إختزال أملاح الحديديك إلى الحديدوز هى كذلك عملية إختزال وتكتب عادة التفاعلات بادماج الاليكترونات المكتسبة أو المفقودة فى المعادلة .

والتأكسد والاختزال عمليتان متلازمتان فى تفاعل التأكسد ـ الاختزال (Redox) تختزل المادة المؤكسدة بواسطة الاليكترونات التى تفقدها المادة المختزلة .

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

$$Sn\,Cl_2 + Cl_2 \rightarrow Sn\,Cl_4$$

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

$$Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + 2\epsilon$$

فالتأكسد تبعا 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 أى الاليكترونات ، فان عملية الاكسدة تتم نتيجة لاكتساب اليكترونات من المادة التى تميل إلى التأكسد ومن ثم فانها تتأكسد .

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

الاختزال فى حالة الحديديك الى الحديدوز اليكترونيا كما يلى :

$$Fe^{+++} + \epsilon \rightarrow Fe^{++}$$

وأهم العوامل المؤكسدة المستخدمة هى الهالوجينات وحمض النيتريك وبرمنجنات البوتاسيوم وثانى كرومات البوتاسيوم وفوق اكسيد الهيدروجين وفوق اكسيد الصوديوم . وأهم العوامل المختزلة هى الفلزات وحمض الكبريتوز وكبريتيد الهيدروجين وأملاح الحديدوز والقصديروز والكروموز وحمض الهيدرويوديك .

تفاعلات الاكسدة :

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

$$2\ Fe^{++} + Cl_2 \rightarrow 2\ Fe^{+++} + 2\ Cl^-$$

٢ ـ **التأكسد بحمض النيتريك :** فى هذه التفاعلات يختزل النيتروجين من التكافؤ الخماسى إلى حالة أقل تكافؤا . فاذا تفاعل حمض النتريك مع أملاح الحديدوز فانها تتأكسد إلى الحديديك ويختزل الحمض الى اكسيد النيتريك حيث يكون النيتروجين ثنائى التكافؤ للموجب . ويكون التغير فى التكافؤ هو ٣ أى أن ذرة النيتروجين تحتاج إلى ثلاث أيونات حديدوز ومن ثم يلزم لاكسدة ثلاث أيونات حديدوز جزىء واحد من حمض النيتريك .

$$3\ FeSO_4 + 4\ HNO_3 \rightarrow$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3 + 2\ H_2O + NO$$

وفى هذا التفاعل يختزل جزىء واحد من حمض النيتريك أما الثلاثة الباقية فتدخل فى تكوين نترات الحديديك .

٣ ـ **التأكسد ببرمنجنات البوتاسيوم :** يتوقف التفاعل على سهولة تحول أيون البرمنجنات إلى أيون منجنيز ثنائى التكافؤ الموجب فى الوسط الحامض . فالمنجنيز فى 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 حديديك .

$$Mn^{+7}O_4^- + 5\,Fe^{+2} + 8\,H^+ \rightarrow Mn^{++} + 5\,Fe^{+++} + 4\,H_2O$$

٤ — **التأكسد ببيكرومات البوتاسيوم :** وفيها يتم اختزال الكروم من الحالة سداسية التكافؤ الموجب فى البيكرومات إلى التكافؤ الثلاثى الموجب فى ملح الكروميك أى ينقص التكافؤ ثلاث وحدات لكل ذرة كروم وذلك باكتساب اليكترونات من مادة مختزله كالحديدوز . ومن ثم فان ستة أيونات من الحديدوز تشترك فى التفاعل لكل أيون من البيكرومات .

$$Cr_2^{+6}O_7^{-2} + 6\,Fe^{+2} + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{+3} + 6\,Fe^{+3} + 7\,H_2O$$

٥ — **التأكسدات بفوق اكسيد الهيدروجين :** يؤكسد الحديدوز إلى الحديديك تبعا للمعادلة التالية :

$$2\,Fe^{+2} + H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{+3} + 2\,H_2O$$

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 حامضى لأملاح الحديديك .

$$Zn + 2\,Fe^{+3} \rightarrow Zn^{++} + 2\,Fe^{++}$$

ففى هذا التفاعل يذوب الفلز المتعادل فى محلول الحديديك ويتأكسد إلى أيون الخارصين ثنائى التكافؤ الموجب ويختزل أيون الحديديك إلى الحديدوز . ويختزل الهيدروجين أيونات الفضة تبعا للمعادلة .

$$H_2 + 2\,Ag^{+} \rightarrow 2\,Ag + 2\,H^{+}$$

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

٢ — **الاختزال بحمض الكبريتوز** : يتحول حمض الكبريتوز إلى حمض الكبريتيك فيزداد تكافؤ الكبريت من الحالة الرباعية إلى السداسية فيفقد بذلك اليكترونين تكسبهما المادة المختزله . مثال ذلك اختزال الحديديك إلى الحديدوز .

$$2\,Fe^{+3} + SO_3^{-2} + H_2O \rightarrow 2\,Fe^{+2} + SO_4^{-2} + 2H^{+}$$

٣ — **الاختزال بكبريتيد الهيدروجين** : أيون الكبريتيد ثنائى التكافؤ السالب ويتأكسد إلى كبريت عنصرى أى يفقد اليكترونين يكتسبهما أيونان من الحديديك ويتحولان إلى أيونين من الحديدوز .

$$2\,Fe^{+3} + S^{-2} \rightarrow 2\,Fe^{+2} + S$$

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

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

$$Sn^{+2} + 2\,Fe^{+3} \rightarrow Sn^{+4} + Fe^{+2}$$

$$Sn^{+2} + 2Hg^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + Hg_2^{+2}$$

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

$$2\,MnO_4^- + 10\,I^- + 16\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{+2} + 8\,H_2O + 5\,I_2$$

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

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2\,Ag + H_2O + O_2$$