

٢. تفاعلات التأكسد والاختزال Oxidation - Reduction Reaction

تشتمل هذه التفاعلات على جميع التفاعلات التي يحدث فيها تغيير في عدد التأكسد Oxidation Number أو التفاعلات التي يحدث فيها انتقال الإلكترونات. والمطلوب القياسي في جميع هذه التفاعلات أما ان يكون عاملاً مؤكسداً Oxidizing



Chemistry

Agent أو عاملاً مختزلاً Reducing Agent حيث يكتسب العامل المؤكسد للألكترونات ويختزل بينما يفقد العامل المختزل للألكترونات ويتأكسد .

ان هذا التغير أو التبادل في الإلكترونات يؤدي إلى التغير في حالة تأكسد الذرات أو الأيونات حيث يزداد عدد تأكسد الذرة والأيون المتأكسد بينما يقل عدد تأكسد الذرة أو الأيون المختزل . فتحول Fe^{+2} إلى Fe^{+3} وتحول Cu إلى Cu^{+2} كلها عمليات تأكسد يزداد فيها عدد تأكسد الذرات أو الأيونات من (+2) إلى (+3) ومن (Zero) إلى (+2) .

تختلف شدة العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة فيما بينها فالعوامل المؤكسدة القوية لها القابلية على اكتساب الإلكترونات وبذلك يمكنها سحب الإلكترونات من العوامل المختزلة ، ويتضمن ذلك تلك التي تكون ضعيفة نسبياً أي التي تولد الإلكترونات بصعوبة .

أما العوامل المؤكسدة الضعيفة فتكون أقل قابلية لأكتساب الإلكترونات وبذلك يمكنها أكسدة العوامل المختزلة الأقوى (أي التي بأستطاعتها توليد الإلكترونات بسهولة) .

من أمثلة العوامل المؤكسدة الشائعة :-

برمنغنات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم ودايكرومات البوتاسيوم ... الخ .

من أمثلة العوامل المختزلة الشائعة :-

مركبات الحديدوز ، مركبات القصديروز ، نترات الزئبقوز ، ثايوكبريتات الصوديوم ، .. الخ .



تجربة رقم (6)

تجارب على تفاعلات التأكسد والاختزال

تحضير ومعايرة محلول (0.1N) من برمنغنات البوتاسيوم

Preparation and standarization of 0.1N $KMnO_4$

الجزء النظري : تعتمد استعمالات برمنغنات البوتاسيوم في عمليات التسحيح

المختلفة على تفاعلات الاكسدة بواسطة البرمنغنات . وبسبب لونها المميز ، فإن

استعمالها دليلا ذاتيا في التقديرات التسحيحية ملائم جدا اذ يتحول لونها في الوسط

الحامضي للمحلول عند اختزاله الى عديم اللون بعد أن كان ارجوانيا وتتم عملية

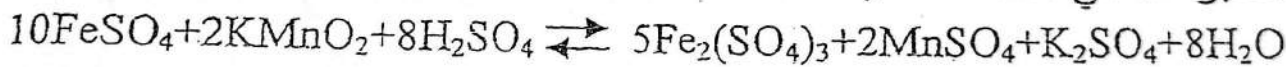
التأكسد في محلول حامضي أو متعادل أو قاعدي

أ - في المحيط الحامضي يختزل المنغنيز السباعي الى الآيون الموجب الثنائي

Mn^{+2} كما هو الحال في تفاعل محلول كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ كعامل مختزل

مع محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في وسط حامضي (حامض الكبريتيك)

المعبر عنه في المعادلة التالية :-



ويمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الآيونية :-

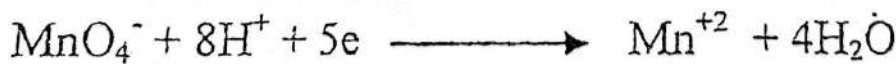


يتضح من سلوك البرمنغنات في المحلول الحامض بأن مكافئها الغرامي يساوي

1/5 وزنها الجزيئي الغرامي لأن تكافؤ المنغنيز تغير من +7 في جزيئة البرمنغنات الى

+2 في كبريتات المنغنيز بما يوضح أن جزيئة $KMnO_4$ قد اكتسبت (5) الكترونات كما

يلي :-



وزن صيغتها الجزيئية

∴ المكافئ الغرامي للبرمنغنات =

عدد الالكترونات المكتسبة



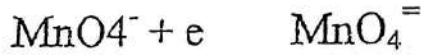
$$158.31 \\ \text{31.61 غم} = \frac{\quad}{5} =$$

ب : أما في الوسط المتعادل أو القاعدي الضعيف مثل كربونات الصوديوم والبيوتاسيوم : يمكن التعبير عن المعادلة :-



∴ الوزن المكافئ الغرامي هنا يساوي $\frac{1}{3}$ من الوزن الغرامي للصيغة الجزيئية

جـ: في الوسط القلوي الشديد مثل NaOH أو KOH : يمكن التعبير عن المعادلة :



∴ المكافئ الغرامي يكون مساوي للصيغة الجزيئية الغرامية .

يعود اختلاف تفاعل البرمنغنات في الوسط الحامضي عن تفاعلها في المحييط القاعدي الى ان زيادة تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) في المحلول تؤدي لأختلاف التوازن بين MnO_2 وأيون المنغنيز :-



ومن ثم ازاحة التوازن باتجاه تكوين أيونات Mn^{+2} أما في التراكيز الواطئة لأيونات الهيدروجين (H^+) فإن التوازن يزاح الى اليسار وبذلك يكون MnO_2 تحت هذه الظروف أكثر استقرارا .

لا تعتبر برمنغنات البوتاسيوم مادة قياس أولية لأنها تحتوي على بعض النواتج المختزلة مثل MnO_2 ويتغير تركيز البرمنغنات بعض الشيء بعد تحضيرها لأنها تتفكك بسهولة بالعوامل المختزلة مثل الأمونيا والمواد العضوية في الماء ، ولذلك يجب معايرة المحلول قبل استعماله وحفظه على الأقل لمدة (7-10) أيام بعد التحضير . تم تأكسد جميع العوامل المختزلة وبثبت معامل تسحيح محلول البرمنغنات .

ويمكن تسريع تأكسد العوامل المختزلة بأغلاء المحلول لمدة (1-2) ساعة . ولأن راسب MnO_2 من محلول البرمنغنات يعمل كعامل مساعد لزيادة تفكك



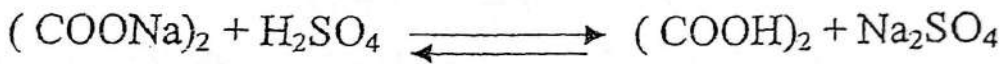
$KMnO_4$ لذلك يجب التخلص منه بترشيحه من خلال صوف زجاجي Glass Wool .

ولأن محلول البرمنغنات يتأثر بالضوء مما يؤدي الى سرعة تفككه وفقا للتفاعل :



لذلك يجب ان يحفظ محلولها في قناني زجاجية غامقة وفي مكان مظلم على الرغم من وجود العديد من المواد القياس الأساسية لمقايسة محلول البرمنغنات الا أن اوكزالات الصوديوم تبقى الأكثر استعمالا .

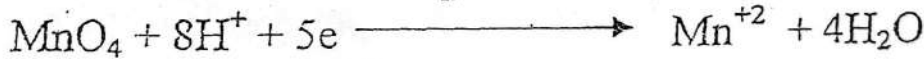
عندما يتفاعل حامض الكبريتيك المخفف مع اوكزالات الصوديوم يتكون حامض الأوكزاليك :-



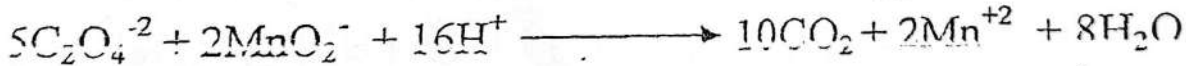
ويمثل تأكسد الحامض بالمعادلة :-



أما اختزال البرمنغنات فيتم في وسط حامضي :



∴ مجمل التفاعل يكون :-



وهكذا فإن المكافئ الغرامي لأوكزالات الصوديوم = 2 / 1 وزنها الجزيئي

تحضير المحاليل :-

أ - تحضير وحفظ محلول (0.1N) من $KMnO_4$

توزن حوالي (3.2غم) من $KMnO_4$ النقية باستخدام زجاجة ساعة وميزان تحليل ، وتذاب في (50ml) من الماء المقطر في كأس زجاجي ، يسخن المحلول (لبطء إذابته) لدرجة الغليان مع التحريك المستمر وبعد ذوبان البلورات وتبريد المحلول ينقل كميًا الى دورق قياس سعة لتر واحد ويخفف المحلول لحد العلامة مع قلب الدورق وتحريكه لعدة مرات . ينقل بعدها الى قنينة معتمة ويترك في مكان

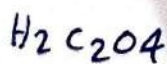


مظلم لمدة (7-10) ايام يرشح بعدها خلال صوف زجاجي للتخلص من راسب MnO_2 .

ب- تحضير محلول قياسي من (0.1N) من اوكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$.
يوزن بدقة على زجاجة ساعة (10.01) غم من اوكزالات الصوديوم وتذاب
بكمية قليلة من الماء المقطر ثم ينقل المحلول كمي الى دورق قياس سعته لتر ويكمل
الحجم لحد العلامة بالماء المقطر . يمزج جيدا بالرج والتحرك وقلب الدورق عدة
مرات .

طريقة العمل

- ١- ينقل بأستعمال الماصة (10 مل) من محلول اوكزالات الصوديوم الى دورق
مخروطي سعة 100 مل ويضاف للدورق من (10-15) مل من محلول
(6N) حامض الكبريتيك .
- ٢- يمزج محتوى الدورق جيدا ويسخن المحلول الى 75-80 م (لا تدع المحلول
يغلي لأن حامض الاوكزاليك يتفكك بالغليان) .
- ٣- تملئ السحاحة بمحلول البرمنغنات (يجب تفريغ وغسل السحاحة مباشرة بعد
الانتهاء منها) ويضبط مستوى محلول البرمنغنات في السحاحة .
- ٤- يضاف محلول البرمنغنات قطرة قطرة الى المحلول القياس ، ولا تضاف
القطرة اللاحقة الا بعد اختفاء قطرة البرمنغنات المضافة الاولى بالتحرك
المستمر للمحلول .
- ٥- الاستمرار بالاضافة الى حين الوصول الى نقطة النهاية عندما تكون قطرة
واحدة من محلول البرمنغنات المحلول الكلي بلون وردي شاحب ويثبت لون
المحلول من 1-2 دقيقة ثم يختفي ؟ لماذا .
- ٦- كرر التسحيح ثلاث مرات وسجل المتوسط الحسابي للقراءات المشابهة أو
المقاربة .



حامض الاوكزاليك



النتائج والحسابات :

١- حساب عيارية محلول البرمنغنات بتطبيق المعادلة :

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

المورد

حيث

V_2, V_1 عدد الملتترات من اوكزالات الصوديوم ومحلول البرمنغنات على التوالي.
 N_2, N_1 عيارية كل من الاوكزالات والبرمنغنات .

الأسئلة :

- ١- لماذا يجب حفظ محلول البرمنغنات في قناني ملونة داكنة .
- ٢- ما الذي يحدث لمحلول البرمنغنات لو حفظ لمدة طويلة ؟
- ٣- ما اختلاف المكافئ الخرامي لبرمنغنات البوتاسيوم في الوسط الحامضي والمتعادل والقاعدي ؟

تجربة على التفاعلات بتحرير اليود

الطرق الأيودية Odometry