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 الالكترونات. والمحلول القياسي في جميع هذه التفاعلات أما ان يكون عاملا مؤكسدا Oxidizing

Agent أو عاملا مختزلا Reducing Agent حيث يكتسب العامل المؤكسد للألكترونات ويختزل بينما يفقد العامل المختزل للألكترونات ويتأكسد .

ان هذا التغير أو التبادل في الالكترونات يؤدي الى التغير في حالة تأكسد الذرات أو الآيونات حيث يزداد عدد تأكسد الذرة والآيون المتأكسد بينما يقل عدد تأكسد الذرة أو الآيون المختزل . فتحول Fe^{+2} الى Fe^{+3} وتحول Cu الى Cu^{+2} كلها عمليات تأكسد يزداد فيها عدد تأكسد الذرات أو الآيونات من (2+) الى (3+) ومن (Zero) الى (2+).

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

أما العوامل المؤكسدة الضعيفة فتكون أقل قابلية لأكتساب الالكترونات وبذلك يمكنها أكسدة العوامل المختزلة الأقوى (أي التي بأستطاعتها توليد الالكترونات 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 (5)

تجارب على تفاعلات التأكسد والأختزال

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 ، فأن استعمالها دليلا ذاتيا في التقديرات التسحيحية ملائم جدا اذ يتحول لونها في الوسط الحامضي للمحلول عند أختزاله 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 :-

$$10FeSO_4+2KMnO_2+8H_2SO_4 \rightleftharpoons 5Fe_2(SO_4)_3+2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O$$

ويمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الآيونية :-

$$5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

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 :-

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

$$\therefore \text{المكافيء الغرامي للبرمنغنات} = \frac{\text{وزن صيغتها الجزيئية}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}}$$

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

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

$$MnO^-_4 + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2^= + 4OH^-$$

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

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

$$MnO4^- + e \qquad MnO_4^=$$

∴ المكافيء الغرامي يكون مساوي للصيغة الجزيئية الغرامية .

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

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \longrightarrow Mn^{+2} + 2H_2O$$

ومن ثم ازاحة التوازن بأتجاه تكوين آيونات Mn^{+2} أما في التراكيز الواطئة لآيونات الهيدروجين (H^+) فأن 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 وبتغيير 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) ايام بعد التحضير . تم تأكسد جميع العوامل المختزلة ويثبت معامل تصحيح 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 :

$$4KMnO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 4MnO_4 + 4KOH + 3O_2$$

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

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

$$(COONa)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (COOH)_2 + Na_2SO_4$$

ويمثل تأكسد الحامض بالمعادلة :-

$$C_2O_4^{-2} + 2e \longrightarrow 2CO_2$$

أما اختزال البرمنغنات فيتم في وسط حامضي :

$$MnO_4 + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

∴ مجمل التفاعل يكون :-

$$5C_2O_4^{-2} + 2MnO_2^- + 16H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

وهكذا فأن المكافيء الغرامي لأوكزالات الصوديوم = 1/ 2 وزنها الجزيئي

تحضير المحاليل :-

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

توزن حوالي (3.2غم) من $KMnO_4$ النقية بأستخدام 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 كميا 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 كميا الى دورق قياس سعته لتر ويكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر . يمزج جيدا بالرج والتحريك 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- تملي السحاحة بمحلول البرمنغنات (يجب تفريغ وغسل السحاحة مباشرة بعد الانتهاء منها) ويضبط مستوى محلول البرمنغنات في السحاحة .

٤- يضاف محلول البرمنغنات قطرة فقطرة الى المحلول القياس ، ولا تضاف القطرة اللاحقة الا بعد اختفاء قطرة البرمنغنات المضافة الاولى بالتحريك المستمر للمحلول .

٥- الاستمرار بالاضافة الى حين الوصول الى نقطة النهاية عندما تلون 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 المتشابهة أو المتقاربة .

$H_2C_2O_4$ حامض الاوكزاليك

النتائج والحسابات :

١- حساب عيارية محلول البرمنغنات بتطبيق المعادلة :

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

حيث

V_2، V_1 عدد الملليترات 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 المكافيء الغرامي لبرمنغنات البوتاسيوم في الوسط الحامضي والمتعادل والقاعدي ؟

تجربة على التفاعلات بتحرير اليود

الطرق الأيودية Odometry