

الكيمياء ١٢

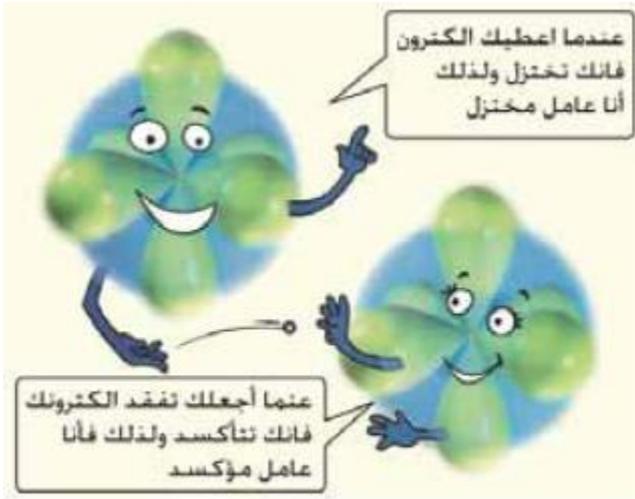
تفاعلات التأكسد (الأكسدة) والاختزال Oxidation - Reduction Reactions



الفصل الأول

١-١ التأكسد والاختزال Oxidation -Reduction

عملية التأكسد والاختزال "Redox Reaction": هما عمليتان متلازمتان, أي أنهما تحدثان في وقت واحد وفي تفاعل واحد.



العامل المؤكسد والعامل المختزل

تسمى عملية التأكسد: نصف تفاعل التأكسد.

تسمى عملية الاختزال: نصف تفاعل الاختزال.

(١) تفاعلات الأكسدة Oxidation reaction:

الأكسدة هي عملية فقدان للإلكترونات من قبل الذرات أو الجزيئات أو الأيونات ينتج عنها زيادة في الشحنة الموجبة أو نقصان في الشحنة السالبة.

(٢) تفاعلات الاختزال Reduction reaction:

هي عملية اكتساب للإلكترونات من قبل الذرات أو الجزيئات أو الأيونات ينتج عنها نقصان في الشحنة الموجبة أو زيادة في الشحنة السالبة.

إذن:

التأكسد: العملية التي يتم فيها فقد المادة للإلكترونات.
الاختزال: العملية التي يتم فيها كسب المادة للإلكترونات.
العامل المختزل: هو المادة التي تمنح الإلكترونات لمادة أخرى.
العامل المؤكسد: هو المادة التي تستقبل الألكترونات من مادة أخرى.

١-٢ عدد التأكسد Oxidation Number :



- هو عدد الشحنات الكهربائية (+ أو -) التي تحملها ذرة العنصر في المركبات الكيميائية (أيونية أم تساهمية).
- ولحساب عدد التأكسد يتبع الخطوات التالية:-

الرقم	القاعدة	أمثلة
١	عدد التأكسد للذرة في أي عنصر منفرد (غير متحد) يساوي صفرا .	عدد التأكسد لكل من الصوديوم Na ، والنحاس Cu ، والهيدروجين H_2 ، والكلور Cl_2 ، الماغنسيوم Mg يساوي صفرا .
الرقم	القاعدة	أمثلة
٢	عدد التأكسد لأيون أحادي الذرة في أي مركب كيميائي يساوي الشحنة الكهربائية التي يحملها (مقدارا وإشارة).	عدد تأكسد أيون الماغنسيوم Mg^{2+} هو $+2$ ، وأيون الكلوريد Cl^- هو (-1) ، و أيون الكبريتيد S^{2-} هو (-2) .
الرقم	القاعدة	أمثلة
٣	عدد تأكسد الهيدروجين في جميع مركباته يساوي $(+1)$.	يستثنى من ذلك هيدريدات الفلزات مثل NaH ، CaH_2 ، LiH فيكون عدد تأكسد الهيدروجين في كل منها (-1) .
الرقم	القاعدة	أمثلة
٤	عدد تأكسد الأكسجين في جميع مركباته يساوي (-2) .	يستثنى من ذلك فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، فوق أكسيد البوتاسيوم K_2O_2 فيكون عدد تأكسد الأكسجين فيها هو (-1) ، وفي فلوريد الأكسجين OF_2 يكون عدد تأكسد الأكسجين $(+2)$ وذلك لأن للفلور سالبة كهربائية أكبر من الأكسجين.

الرقم	القاعدة	أمثلة
٥	عدد التأكسد لكل عنصر من عناصر المجموعات (3 ، 2 ، 1) في مركباته يساوي رقم المجموعة مسبقا بالإشارة الموجبة .	عدد تأكسد K في K_2SO_4 يساوي (+1) ، عدد تأكسد Ca في $Ca(NO_3)_2$ يساوي (+2) .

الرقم	القاعدة	أمثلة
٦	عدد تأكسد الهالوجينات (I , Br , Cl) في مركباتها يساوي (-1) أما في مركباتها الأكسجينية فلها أعداد تأكسد موجبة تتراوح بين +1 و +7، ما عدا الفلور في مركباته فهو دائما (-1) .	عدد تأكسد الكلور في $AlCl_3$ يساوي (-1) ، عدد تأكسد البروم في $MgBr_2$ يساوي (-1) .

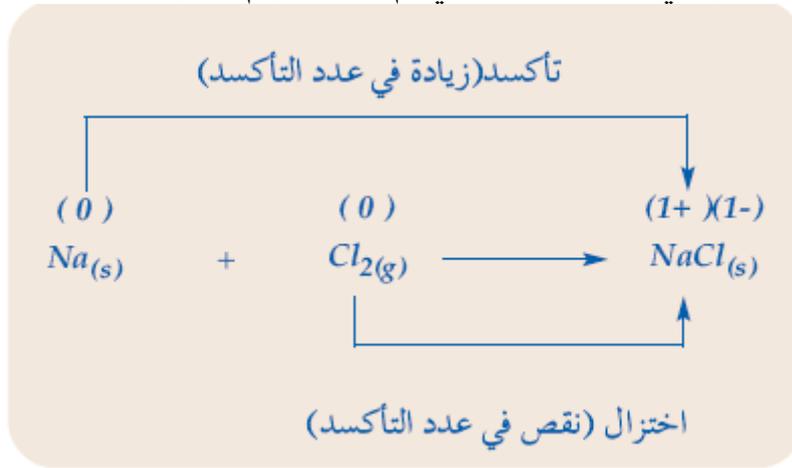
الرقم	القاعدة	أمثلة
٧	مجموع أعداد التأكسد للذرات المكونة لجزيء مركب متعادل يساوي صفرا أي أن (مجموع الشحنات الموجبة = مجموع الشحنات السالبة) .	في حمض الكبريتيك H_2SO_4 يكون : [عدد تأكسد (4) ذرات أكسجين (O)] + [عدد تأكسد ذرة كبريت (S)] + [عدد تأكسد (2) ذرة هيدروجين (H)] = صفرا .

الرقم	القاعدة	أمثلة
٨	مجموع أعداد التأكسد للذرات المكونة لأيون عديد الذرات يساوي شحنة هذا الأيون مقدارا وإشارة (أي يساوي الفرق بين الشحنات الموجبة والسالبة)	في الأيون MnO_4^- يكون : [عدد تأكسد (4) ذرات (O)] + [عدد تأكسد لذرة (Mn)] = -1

١-٣ تفاعلات التأكسد والاختزال بمفهوم عدد التأكسد

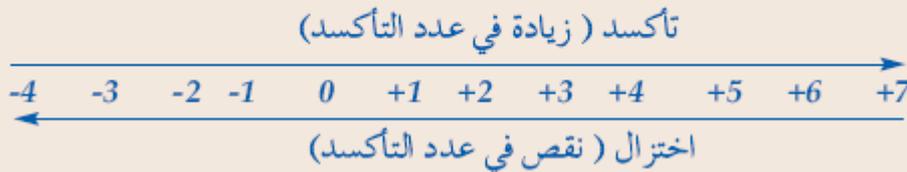
Redox Reactions Using Oxidation Number Concept

- باستخدام عدد التأكسد يمكن توضيح عمليتي التأكسد والاختزال, العامل المؤكسد والعامل المختزل وكذلك التغير في عدد التأكسد كالآتي:-
- ١- تحسب عدد تأكسد كل عنصر وبعد التفاعل.
 - ٢- العناصر التي حدث لها تغير في عدد التأكسد يكون قد حدث لها تأكسد أو اختزال, أما العناصر التي لم يحدث لها تغير في عدد التأكسد فهي لم تتأكسد ولم تختزل.



إنّ يمكن معرفة الآتي:

- التأكسد:** هو زيادة في عدد التأكسد.
الاختزال: هو نقصان في عدد التأكسد.
العامل المؤكسد: هو المادة التي تحتوي على عنصر ينقص عدد تأكسده.
العامل المختزل: هو المادة التي تحتوي على عنصر يزيد عدد تأكسده.
ويمكن الاستعانة بالمخطط التالي لمعرفة التغير في أعداد التأكسد:



٣- قد تسلك المواد في بعض التفاعلات حسب طبيعة الوسط الذي يتم فيه التفاعل كالتالي

سلوك العامل المختزل

سلوك العامل المؤكسد

أكسيد الكبريت (SO_2) سلوك العامل المؤكسد عند تفاعله مع الهيدروجين، كما في المعادلة :



ويسلك سلوك العامل المختزل عند تفاعله مع الكلور كما في المعادلة :



ويمكن تلخيص عمليتي التأكسد والاختزال بالجدول

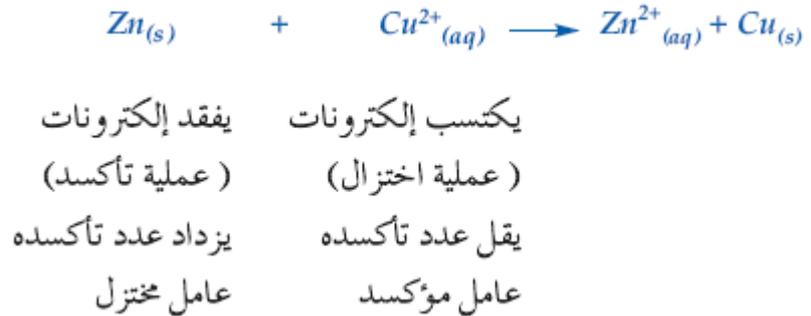
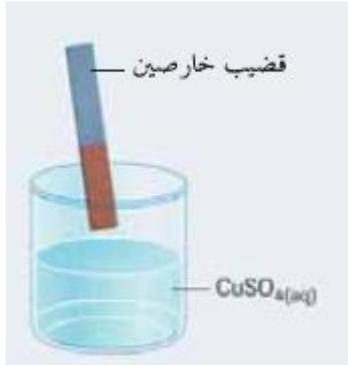
الاختزال	التأكسد
الاتحاد بالهيدروجين	الاتحاد بالأكسجين
فقدان (نزع) الأكسجين	نزع (فقدان) الهيدروجين
نقصان عدد التأكسد	زيادة عدد التأكسد
اكتساب الإلكترونات	فقدان (خسارة) الإلكترونات

٤- بعض المواد تقوم بدور العامل المختزل فقط:

إذا كانت المادة تحتوي على عنصر له أقل في عدد التأكسد فإن هذه القيمة لا يمكن أن تقل عن ذلك.

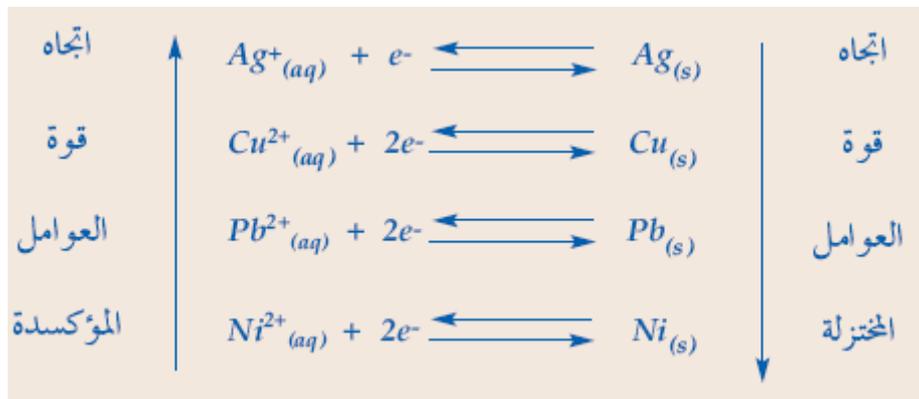
١-٤ تلقائية التفاعلات Spontaneity of Reactions

إذا تواجدت مادتان معاً إحداهما تميل لفقد الكترونها وتميل الأخرى لاكتساب الإلكترونات فإن تفاعل التأكسد والإختزال يحدث بينهما بصورة تلقائية



ومن هذا الترتيب يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعلات باستخدام القاعدة الآتية :

عامل مؤكسد + عامل مختزل تحته في الترتيب = تفاعلا تلقائيا
عامل مؤكسد + عامل مختزل فوقه في الترتيب = عدم حدوث تفاعل



بعض المفاهيم الهامة

عندما يكون أيون عامل مؤكسد قوي فإن ذراته عامل مختزل ضعيف والعكس صحيح.
وعندما تكون ذرات الفلز عامل مختزل قوي فإن أيوناته عامل مؤكسد ضعيف.

١-٥ موازنة معادلات التأكسد والاختزال Balancing Redox Equations

١-٥-١ طريقة التفاعلات النصفية Half - Reactions Method

إن معادلة التأكسد والاختزال تتكون من معادلتين تسمى كل معادلة " نصف تفاعل " أحدهما تمثل تفاعل التأكسد والأخرى تمثل تفاعل الاختزال ، ولموازنة معادلات التأكسد والاختزال بهذه الطريقة نتبع الخطوات التالية:

١- نكتب المعادلة الكلية للتفاعل ثم نفصل هذه المعادلة إلى معادلتين نصفيتين إحداهما نصف تفاعل تأكسد والأخرى نصف تفاعل اختزال .

٢- نوازن كلا من المعادلات النصفية من حيث عدد الذرات، فإذا كان هنالك فرق في عدد ذرات الأكسجين (في الوسط الحمضي) تتم إضافة جزيئات ماء (H_2O) بمقدار الفرق إلى الطرف الذي ينقصه الأكسجين وتضاف أيونات هيدروجين (H^+) إلى الطرف الآخر لمساواة أعداد الهيدروجين .

٣- نوازن كلا من المعادلات النصفية كهربائيا وذلك بإضافة إلكترونات إلى أحد طرفي المعادلة، بحيث تتساوى الشحنات الكهربائية في طرفيها .

٤- نضرب إحدى المعادلتين أو كليهما بأبسط أرقام صحيحة لمساواة عدد الإلكترونات المفقودة بعدد الإلكترونات المكتسبة ، ثم نجمع المعادلتين النصفيتين جمعا جبريا وذلك بحذف الإلكترونات والمكونات الأخرى المتساوية في أعدادها من طرفي المعادلة .

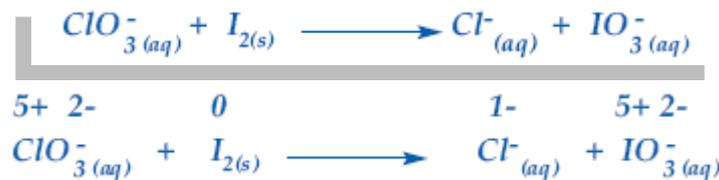
وإذا كان وسط التفاعل قاعديا تضاف إلى طرفي المعادلة أيونات هيدروكسيل (OH^-) بمقدار عدد أيونات الهيدروجين (H^+) الموجودة، وتدمج لتكوين الماء ثم نوازن جزيئات الماء .

٥- التأكد من موازنة المعادلة من حيث عدد الذرات وعدد الشحنات الكهربائية .

١-٥-٢ طريقة تغيير أعداد التأكسد Oxidation Numbers Change Method

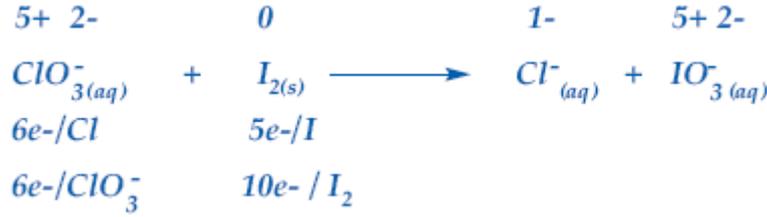
من المهم في هذه الطريقة تعيين أعداد التأكسد لكل ذرة أو أيون ثم البحث عن التغيرات في هذه الأعداد ، وذلك لأن هذه التغيرات مرتبطة بالتغير في أعداد الإلكترونات . وتتلخص هذه الطريقة بالخطوات الآتية :

١- نعين أعداد التأكسد لكل ذرة أو أيون في المعادلة ونلاحظ التغير في أعداد التأكسد .

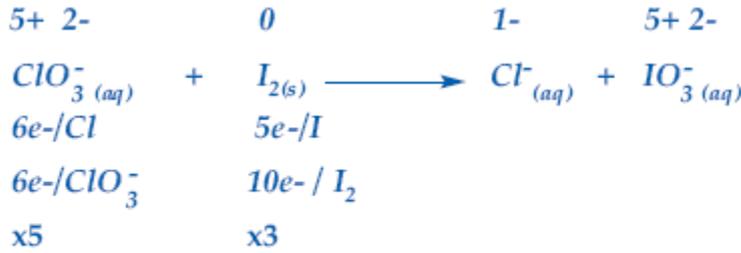


نلاحظ أن الكلور اختزل، فقد نقص عدد تأكسده من (+5) إلى (-1) وبالتالي فإن مقدار التغير يساوي (6)، واليود تأكسد فقد زاد عدد تأكسده من (0) إلى (+5) وبالتالي فإن مقدار التغير يساوي (5) .

٢- باستخدام التغير في أعداد التأكسد نكتب عدد الإلكترونات التي انتقلت من/ إلى كل ذرة ثم نكتب عدد الإلكترونات التي انتقلت من/ إلى كل مادة متفاعلة والذي يساوي مقدار التغير في عدد التأكسد وعدد الذرات.



٣- بما أن أعداد الإلكترونات المفقودة في عملية التأكسد يجب أن تساوي أعداد الإلكترونات المكتسبة في عملية الاختزال لذلك نضرب أعداد الإلكترونات التي انتقلت من/ إلى المواد المتفاعلة في أبسط رقم صحيح لمساواة أعداد الإلكترونات .



وبذلك يصبح عدد الإلكترونات = 30 إلكترونات لكل من التأكسد والاختزال .

٤- نستخدم هذه الأرقام الصحيحة في مساواة أعداد الذرات على طرفي معادلة التفاعل

كما يلي (يضرب الأيون IO_3^- في الرقم 6) وذلك لأن اليود على الطرف الأيسر يوجد بشكل جزئي :



٥- مساواة عدد ذرات الأكسجين تضاف إلى الطرف الذي ينقصه أكسجين جزيئات ماء (H_2O) بمقدار الفرق في عدد الأكسجين، وتضاف أيونات هيدروجين (H^+) إلى الطرف الآخر لمساواة أعداد الهيدروجين (وذلك إذا كان وسط التفاعل حمضيا) .



وإذا كان وسط التفاعل قاعديا تضاف إلى طرفي المعادلة أيونات هيدروكسيل (OH^-) بمقدار عدد أيونات (H^+) الموجودة وتدمج لتكوين الماء ثم توازن جزيئات الماء .

تعتمد الحسابات الكيميائية لتفاعلات التأكسد والاختزال على موازنة معادلة التفاعل ومعرفة النسبة بين أعداد مولات المواد المتفاعلة مع بعضها بعضا وبين أعداد مولات المواد الناتجة ، ثم تحويل المولات إلى كتلة أو العكس من العلاقات الآتية:

(١) الكتلة = الكتلة المولية × عدد المولات

$$\text{Mass (g)} = \text{Molar mass (g/mol)} \times \text{Number of moles}$$

(٢) المولارية = عدد المولات ÷ حجم المحلول باللتر

$$\text{Molarity (M)} = \text{Number of moles} \div \text{solution Volume}$$

٦-١ تطبيقات صناعية لتفاعلات التأكسد والاختزال

: Industrial Applications for Redox Reactions

١- قصر الألوان Bleaching

تعني كلمة قصر الألوان إزالة اللون أو تخفيفه، وتستخدم المواد القاصرة للألوان *Bleaching agents* على نطاق واسع في صناعة الورق والمنسوجات.

(١) مواد قاصرة تعمل كعوامل مؤكسدة:

يعتمد عمل المواد القاصرة للألوان على خواصها كعوامل مؤكسدة أو مختزلة للمواد الملونة ومنها :

* **مواد قاصرة تعمل كعوامل مؤكسدة :** يعمل غاز الكلور المذاب في الماء على قصر الألوان لأنه يكون أيون الهيوكلوريت ويتم التفاعل كما يلي :



ومن أمثلة هذه المواد أملاح الهيوكلوريت مثل هيوكلوريت الصوديوم $NaClO$ وهيوكلوريت الكالسيوم $Ca(ClO)_2$ الذي يستخدم في تبيض عجينة الورق ذات اللون الداكن، وكذلك أملاح الكلوريت مثل كلوريت الصوديوم $NaClO_2$ ، ومن التطبيقات العملية على استخدام العوامل المؤكسدة في قصر الألوان :

(أ) إزالة ألوان البقع الملونة عن الأقمشة البيضاء ، ويستخدم لذلك محلول مخفف من هيوكلوريت الصوديوم ، كما يمكن استخدام مادة فوق بورات الصوديوم الأكثر أمانا على الملابس الملونة .

(ب) قصر ألوان المنسوجات : يستخدم محلول فوق أكسيد الهيدروجين (10-15%) لقصر لون القطن وخيوط البوليستر .

* مواد قاصرة تعمل كعوامل مختزلة :

(٢)

* **مواد قاصرة تعمل كعوامل مختزلة :** المركبات الكبريتية مثل غاز ثاني أكسيد الكبريت وكبريتيت الصوديوم Na_2SO_3 وكبريتيت الصوديوم الهيدروجينية $NaHSO_3$ تعمل كعوامل مختزلة قاصرة للألوان، وذلك لأنها عندما تذوب في الماء تكون أيون الكبريتيت القاصر للألوان :



ومن التطبيقات العملية على استخدام هذه المواد قصر لون بعض المواد الغذائية مثل استخدام غاز SO_2 في قصر لون السكر في أثناء تكريره ، وفي قصر لون الطحين والشحوم غير الصالحة للأكل لاستخدامها في الصناعة ، وكمادة حافظة للعنب والتفاح في أثناء التخزين لأنه يساعد على تفتيح لونها .

٢- استخراج الفلزات من خاماتها Metal Extraction

ويسمى استخراج العناصر من خاماتها بعلم التعدين *metallurgy* ، وقد جاء مصطلح الاختزال في هذا العلم مرتبطا بإنتاج الفلزات من مركباتها، ومن الأمثلة على ذلك استخراج كل من الحديد والقصدير والنحاس من مركباتها بواسطة عوامل مختزلة مناسبة كما في المعادلات التالية :



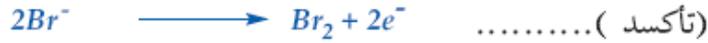
٣- معالجة المياه Water treatment

ويتم ذلك بإضافة الكلور (Cl_2) إليه بنسبة قليلة ومحددة فهو يعمل كعامل مؤكسد قاتل للجراثيم ولكنه مادة سامة إذا زاد تركيزه عن الحد المقرر .

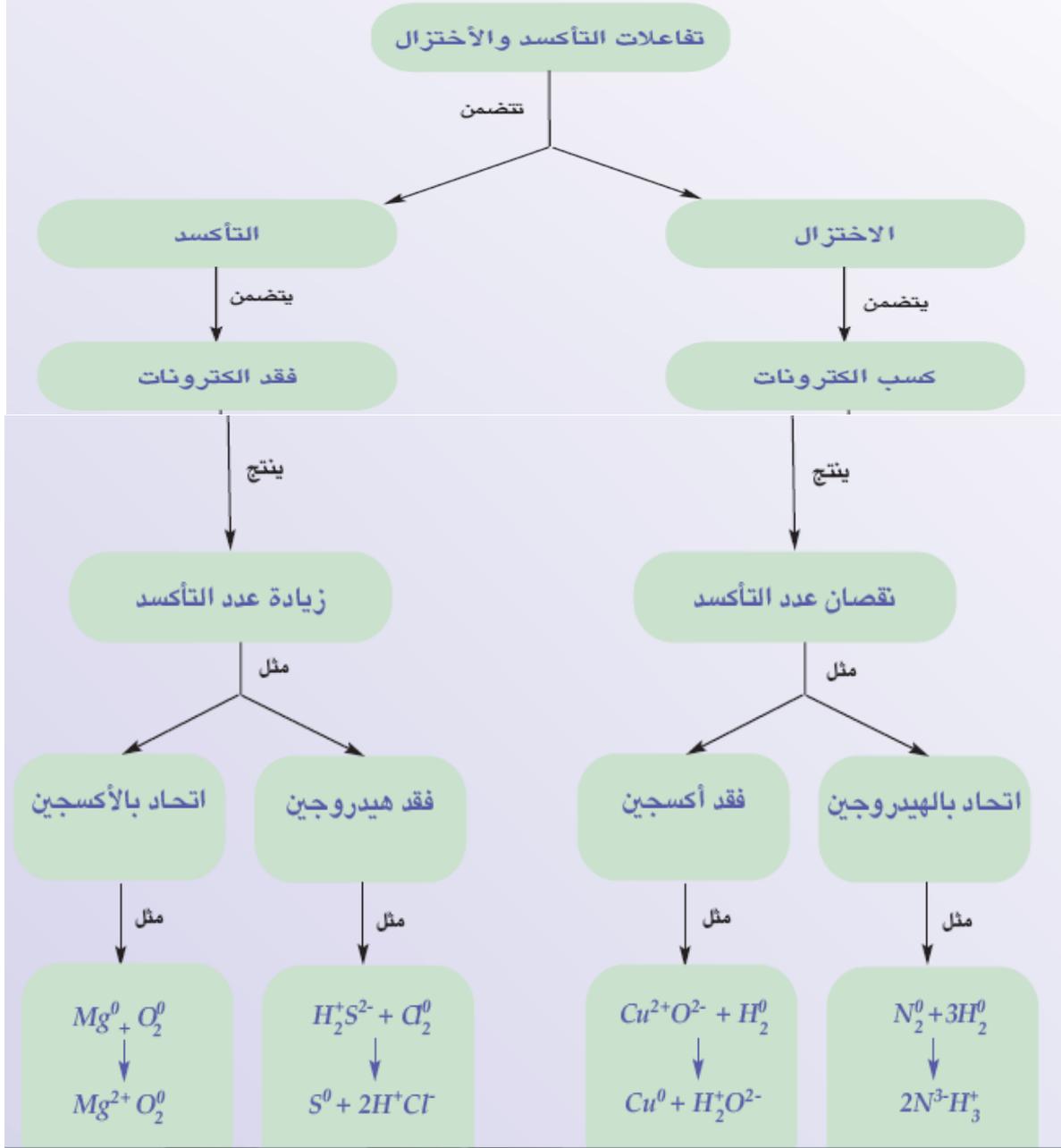
ونتيجة لذلك فقد ازداد الاتجاه لاستخدام الأوزون (O_3) كمادة معقمة بدلا من الكلور ، فالأوزون مادة مؤكسدة قوية تقتل الكائنات الحية الدقيقة وتزيل الألوان والروائح دون أن يكون له آثار سلبية على الصحة .

٤- التصوير الضوئي (الفوتوغرافي) Photography :

يسقط الضوء المنعكس عن الجسم المراد تصويره من خلال عدسة آلة التصوير (الكاميرا) إلى لوحة الفيلم الضوئي التي تتكون من صفيحة بلاستيكية رقيقة مطلية بمحلول غروي من بروميد الفضة $(AgBr)$ فإن حبيبات بروميد الفضة التي تعرضت للضوء تتأثر به بحيث تتأكسد أيونات البروميد (Br^-) وتختزل أيونات الفضة (Ag^+) كما يلي :



خريطة مفاهيم الفصل



أمثلة محلولة

مثال (١) :

احسب عدد التأكسد لكل من الكروم في دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، والنيتروجين في نترات الألومنيوم $Al(NO_3)_3$.



حساب عدد تأكسد الكروم :

[عدد تأكسد (7) ذرات أكسجين] + [عدد تأكسد (2) ذرة كروم] + [عدد تأكسد (2) ذرة بوتاسيوم] = صفرا .

$$(7 \times 2-) + (2 \times Cr) + (2 \times 1+) = 0$$

$$(14-) + (2Cr) + (2+) = 0$$

$$2Cr = +12$$

$$Cr = +6$$

حساب عدد تأكسد النيتروجين :

[عدد تأكسد (9) ذرات أكسجين] + [عدد تأكسد (3) ذرات نيتروجين] + [عدد تأكسد ذرة ألومنيوم] = صفرا .

$$(9 \times 2-) + (3 \times N) + (1 \times 3+) = 0$$

$$3N = +15$$

$$N = +5$$

مثال (٢) :

احسب عدد التأكسد للمغنيز في أيون المنغنات MnO_4^{2-} .



[عدد تأكسد (4) ذرات أكسجين] + [عدد تأكسد ذرة منغنيز] = -2

$$(4 \times 2-) + Mn = -2$$

$$Mn = +6$$

مثال (3)

أذيب 0.76 g من كبريتات الحديد (II) في الماء حتى أصبح حجم المحلول 40 mL ، وقد وجد أنه يلزمها 50 mL من محلول بيرمنغنات البوتاسيوم لأكسدتها في وسط حمضي حسب المعادلة



احسب تركيز محلول بيرمنغنات البوتاسيوم .

نكتب معادلة التفاعل الموزونة



نحسب عدد مولات كبريتات الحديد (II)

$$\text{FeSO}_4 \text{ الكتلة المولية ل} = 56 + 32 + 4(16) = 152\text{g/mol}$$

$$\text{FeSO}_4 \text{ عدد مولات} = \frac{0.76\text{g}}{152\text{g/mol}} = 0.005 \text{ mole}$$

من وزن المعادلة

(النسبة المولية) كبريتات الحديد (II) : بيرمنغنات البوتاسيوم

$$1 \text{ mole} : 5 \text{ mole}$$
$$? : 0.005 \text{ mole}$$

$$\text{عدد مولات بيرمنغنات البوتاسيوم} = \frac{0.005}{5} = 0.001 \text{ mole}$$

$$\text{تركيز محلول بيرمنغنات البوتاسيوم} = \frac{0.001}{0.05} = 0.02 \text{ M}$$