جامعة كركوك

كلية الهندسة - السنة الأولى - الفصل الدراسي الأول

كيمياء عامة (د. عمر قبله + د.إسراء)

المجموعات (A, B, C, D, E, F, G and H)

محاضرة (3)

ثانيا: معايرات الأكسدة والإختزال Redox titrations

تعريفات

تتم غالبية عمليات الأكسدة والإختزال بإضافة حجم محدد من حمض الكبريتيك ولا يستخدم حمض النتريك HNO_3 او حمض الهيدروكلوريك HCl للتحميض. لأن أيونات الكلوريد قابلة للأكسدة للتحول إلى Cl_2 بينما يؤدي حمض HNO_3 دور عامل مؤكسد ولذلك غالبا نستخدم (H_2SO_4 0.2M).

من العوامل المؤكسدة القوية $KMnO_4, K_2Cr_2O_7, Ce(SO_4)_2$ وغيرها، ومن العوامل المختزلة القوية مثل $Na_2S_2O_3, H_2O_2, Na_2C_2O_4, FeSO_4$ وغيرها.

$K_2Cr_2O_7$ عامل مؤكسد قوى وهو مادة قياسية أولية عالية الإستقرارية في الحالة الصلبة وفي محاليلها المائية حيث يتحول الكروم من Cr^{6+} في $Cr_2O_7^{2-}$ إلى Cr^{3+}.

$KMnO_4$ عامل مؤكسد أقوي من $K_2Cr_2O_7$ ولكنه لا يعتبر مادة قياسية أولية لأن محاليله المائية تتأثر بالضوء وبأي مادة أخرى في المحلول حيث يمكن أن تتأكسد بسهولة ومحلولها أكثر إستقرارية في الوسط الحمضي حيث يتحول من Mn^{7+} (في MnO_4^-) إلى الأيون Mn^{2+}. وفي الوسط القاعدي يتحول الأيون Mn^{7+} إلى الأيون Mn^{6+} (في MnO_4^{2-}) باكتساب الكترون واحد. أما في الوسط المتعادل يتحول إلى حالة الأكسدة (Mn^{4+}) في صورة الأوكسيد MnO_2 وهو غير ذائب في الماء. من مميزات بيرمنجنات البوتاسيوم أن لون الأيون MnO_4^- يعمل كدليل ذاتي يشير إلى نقطة النهاية بسهولة.

كيفية وزن معادلات الأكسة والإختزال:

لوزن معادلات الأكسدة والإختزال هناك عدة خطوات:

1- تحديد العامل المؤكسد والعامل المختزل.
2- كتابة المعادلة نصف الأيونية لكل من العامل المؤكسد والعام المختزل.
3- مراجعة ووزن الشحنات الموجبة والسالبة على جانبي كل معادلة.

4- وزن عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة في المعادلتين.

5- كتابة المعادلة الايونية ووزنها والتخلص من الالكترونات على الجانبين.

6- كتابة المعادلة الكلية.

7- وزن العناصر في صورة المركبات المتفاعلة والناتجة.

8- وزن الأوكسجين

9- التأكد من وزن الهيدروجين

مثال: معايرة ثنائي الكرومات

$$FeSO_4 + K_2Cr_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4) + 2Cr^{3+} + H_2O$$

لوزن المعادلة تطبق الخطوات السابقة:

1- الخطوة الأولى: تحول الحديد من (II+) إلى الحديد (III+) حيث يفقد الكترون واحد فهو عامل مختزل. والكروم تحول من (VI+) إلى (III+) حيث كل ذرة تكتسب 3 الكترونات ويعبر عن الوسط الحمضي (H^+) .

2- أنصاف العامل المؤكسد والعامل المختزل

$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + \bar{e}$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + H_2O$$

3- وزن الشحنات في طرفي النواتج والمتفاعلات (كل معادلة توزن لوحدها): في معادلة العامل المختزل عدد الشحنات متساوي (في المتفاعلات2+ وفي النوات+3 على الحديد و-1 على الالكترون يكون المجموع 2+). في العامل المؤكسد (على اليمين 6+ وعلى اليسار 8-) اذا تحتاج لستة شحنات موجبة على الجانب الأيسر لذلك نضيف الشحنة الموجبة على شكل ايون الهيدروجين (14 ايون H^+ليصبح المجموع (6+) وبذلك تساوت الشحنات على جانبي المعادلة:

$$[(14+) + (8-) \rightarrow (6+)]$$

$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + \bar{e}$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + H_2O$$

4- وزن عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة، تضرب معادلة الحديد في 6.

$$6 \times (Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + \bar{e})$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + H_2O$$

5- تكتب المعادلة الأيونية كاملة مع وزنها ونتخلص من الإلكترونات على جانبي المعادلة:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6\bar{e} + 2Cr^{3+} + H_2O$$

لتصبح المعادلة الأيونية: $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + H_2O$

6- كتابة المعادلة الكلية باستخدام المركبات كاملة مع وزن ذرات العناصر:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

7- تراجع وزن ذرات العناصر Fe, Cr, K ثم وزن مجموعة الكبريتات

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

8- وزن الاوكسجين بضرب جزئ الماء في 7.

9- ثم نراجع وزن الهيدروجين في المعادلة والذي غالبا ما يكون موزونا عند الوصول لهذه الخطوة.اخيرا ثم نكتب المعادلة الكاملة الموزونة

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

مثال 2: معايرة بيرمنجنات البوتاسيوم:

تتفاعل مع معظم العوامل المختزلة كمثال تفاعلها مع الأوكسالات:

$$Na_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$$

لوزن المعالة كاملة:تطبق الخطوات السابقة بالترتيب

1- معرفة العامل المؤكسد والمختزل **وذلك بحساب اعداد التاكسد لكل الذرات** ومعرفة مكان حدوث فقدان الالكترونات ومكان اكتسابها: يلاحظ ان الكربون تغير من حالة تاكسد (C^{3+}) في المتفاعلات الى حالة (C^{4+}) في النواتج فكل ذرة كربون فقدت الكترون (حدثت اكسدة) فهو عامل مختزل كل ذرة كربون. والمنجنيز تحول من (Mn^{7+}) الى حالة (Mn^{2+}) حيث اكتسب خمسة الكترونات (عملية اختزال) فهو عامل مؤكسد.

2- كتابة المعادلة نصف الايونية (في معادلة الكربون تكتب $2\bar{e}$ وليس الكترون واحد لانهما ذرتين كل واحدة تفقد الكترون).

المعادلة النصف أيونية للعامل المؤكسد $MnO_4^- + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$

المعادلة النصف أيونية للعامل المختزل $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2\bar{e}$

3- مراجعة ووزن الشحنات على جانبي كل معادلة: في معادلة الاوكسالات الشحنات على الجانبين متساوية وهي (2- في كل جانب) اما في معادلة البيرمنجنات ففي المتفاعلات (2+) وفي النواتج (6-) لنجد اننا نحتاج لاضافة ($8H^+$) لجانب المتفاعلات لتتساوى الشحنات على الجانبين وتصبح (2+).

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$$

$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2\bar{e}$$

4- وزن عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة : يتم ضرب معادلة العامل المختزل في (5) وضرب معادلة العامل المؤكسد في (2). تكون الالكترونات المفقودة =المكتسبة =10 الكترونات.

$$2 \times (MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + H_2O)$$

$$5 \times (C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2\bar{e})$$

5- المعادلة الأيونية الكاملة، ثم التخص من الالكترونات على الجانبين:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ + 10\bar{e} \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 10\bar{e} + H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + H_2O$$

6- **المعادلة الكلية ووزنها**

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

7- **وزن العناصر في صورة المركبات المتفاعلة والناتجة:** (العناصر موزونة في الاتجاهين)

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

8- وزن الاوكسجين: بضرب جزئ الماء في 8.

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

9- التأكد من وزن الهيدروجين: بمراجعة المعادلة تم التاكد من وزن الهيدروجين تلقائيا بعد وزن الاوكسجين.

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

**عموما في هذه الطريقة وعند الوصول لخطوة وزن الهيدروجين ولم يتم الوزن بصورة تلقائية، يتم العودة للمعادلة من البداية ومراجعة الخطوات بالترتيب فثمة خطأ فيها.