

جامعة حريري

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)

ثانياً: معايرات الأكسدة والإختزال Redox titrations

تعريفات

تتم غالبية عمليات الأكسدة والإختزال بإضافة حجم محدد من حمض الكبريتيك ولا يستخدم حمض النتريك HNO_3 أو حمض الهيدروكلوريك HCl للتحميض. لأن أيونات الكلوريد قابلة للأكسدة للتحويل إلى Cl_2 بينما يؤدي حمض HNO_3 دور عامل مؤكسد ولذلك غالباً 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 أقوى 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 الكترول 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.

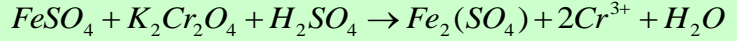
كيفية وزن معادلات الأكسدة والإختزال:

لوزن معادلات الأكسدة والإختزال هناك عدة خطوات:

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

- 4- وزن عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة في المعادلتين.
 5- كتابة المعادلة الأيونية ووزنها والتخلص من الإلكترونات على الجانبين.
 6- كتابة المعادلة الكلية.
 7- وزن العناصر في صورة المركبات المتفاعلة والنتيجة.
 8- وزن الأوكسجين
 9- التأكد من وزن الهيدروجين

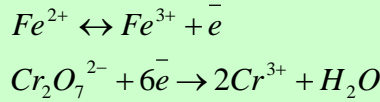
مثال: معايرة ثنائي الكرومات



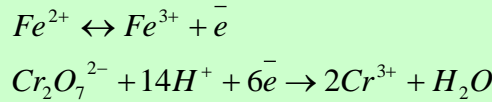
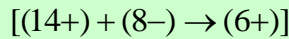
لوزن المعادلة تطبق الخطوات السابقة:

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

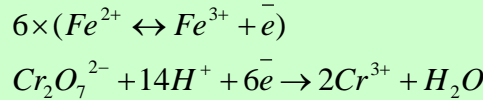
- 2- أنصاف العامل المؤكسد والعامل المختزل



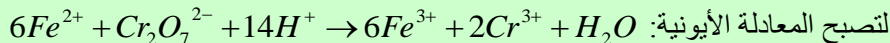
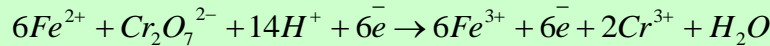
- 3- وزن الشحنات في طرفي النواتج والمتفاعلات (كل معادلة توزن لوحدها): في معادلة العامل المختزل عدد الشحنات متساوي (في المتفاعلات +2 وفي النواتج +3 على الحديد و-1 على الكترولون يكون المجموع +2). في العامل المؤكسد (على اليمين +6 وعلى اليسار -8) اذا تحتاج لسته شحنات موجبة على الجانب الأيسر لذلك نضيف الشحنة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



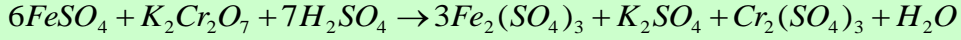
- 4- وزن عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة، تضرب معادلة الحديد في 6.



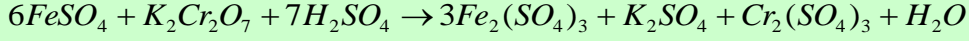
- 5- تكتب المعادلة الأيونية كاملة مع وزنها ونتخلص من الإلكترونات على جانبي المعادلة:



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

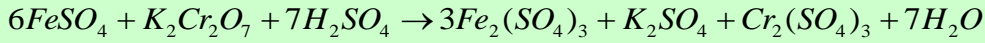


7- تراجع وزن ذرات العناصر Fe, Cr, K ثم وزن مجموعة الكبريتات



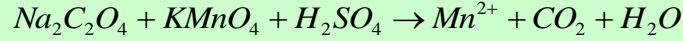
8- وزن الاوكسجين بضرب جزئ الماء في 7.

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



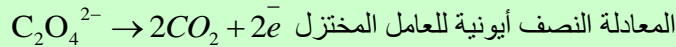
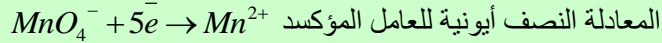
مثال 2: معايرة بيرمنجنات البوتاسيوم:

تتفاعل مع معظم العوامل المختزلة كمثل تفاعلها مع الأوكسالات:

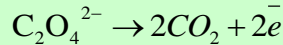
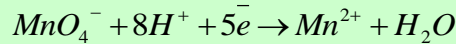


لوزن المعادلة كاملة: تطبيق الخطوات السابقة بالترتيب

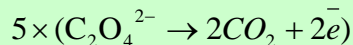
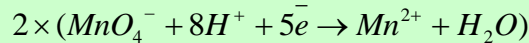
- 1- معرفة العامل المؤكسد والمختزل وذلك بحساب اعداد التاكسد لكل الذرات ومعرفة مكان حدوث فقدان الالكترونات ومكان اكتسابها: يلاحظ ان الكربون تغير من حالة تاكسد (C^{3+}) في المتفاعلات الى حالة (C^{4+}) في النواتج فكل ذرة كربون فقدت الكترون (حدثت اكسدة) فهو عامل مختزل كل ذرة كربون. والمنجنيز تحول من (Mn^{7+})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



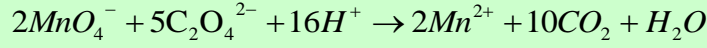
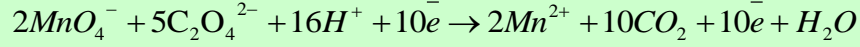
- 3- مراجعة ووزن الشحنات على جانبي كل معادلة: في معادلة الاوكسالات الشحنات على الجانبين متساوية وهي (2-) في كل جانب) اما في معادلة البيرمنجنات ففي المتفاعلات (2+) وفي النواتج (6-) لنجد اننا نحتاج لاضافة ($8H^+$) لجانب المتفاعلات لتتساوى الشحنات على الجانبين وتصبح (2+).



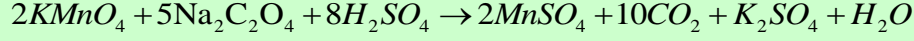
- 4- وزن عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة: يتم ضرب معادلة العامل المختزل في (5) وضرب معادلة العامل المؤكسد في (2). تكون الالكترونات المفقودة = المكتسبة = 10 الالكترونات.



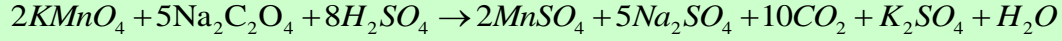
5- المعادلة الأيونية الكاملة، ثم التخص من الالكترونات على الجانبين:



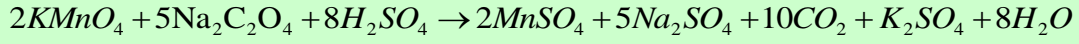
6- المعادلة الكلية ووزنها



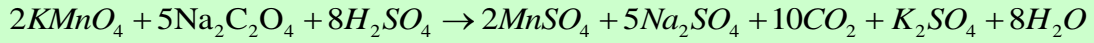
7- وزن العناصر في صورة المركبات المتفاعلة والنتيجة: (العناصر موزونة في الاتجاهين)



8- وزن الاوكسجين: بضرب جزئ الماء في 8.



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



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