المستوى : السنة الثانية ثـانوي

الوحدة 08 **تعيين كمية المادة بواسطة المعايرة**

GUEZOURI A. Lycée Maraval – Oran

الأكسدة والإرجـاع

1 – مقدّمة :

لاحظنا في درس الأحماض والأسس أن التفاعل يجري بين الحمض والأساس عن طريق انتقال البروتونات H^+ .

في هذا الدرس يحدث التفاعل بين فردين كيميائيين عن طريق انتقال الالكترونات ، نسمي هذين النوعين : مؤكسد ومرجع .

2 – تفاعل الأكسدة – إرجـاع :

هو تفاعل يحدث فيه تبادل الالكترونات بين المؤكسد والمرجع عن طريق تبادل الالكترونات .

المؤكسد : هو كل فرد كيميائي قادر على **اكتساب** إلكترون أو أكثر في تفاعل كيميـائي .

المرجع : هو كل فرد كيميائي قادر على **التخلي** عن إلكترون أو أكثر في تفاعل كيميـائي .

نرمز للمؤكسد بـ *Ox* *(Oxydant)* ، ونرمز للمرجع بـ *Red* ونكتب *(Réducteur)*

معادلة نصفية إلكترونية : $Ox + n\,e^- = Red$

n : عدد الالكترونات

مثـال :

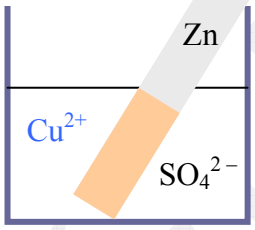
محلول كبريتات النحاس (Cu^{2+}, SO_4^{2-}) لونه أزرق بوجود شوارد النحاس الثنائية (Cu^{2+}) . لو وضعنا في هذا المحلول صفيحة من التوتياء (الزنك) Zn نلاحظ بعد مدّة اختفاء اللون الأزرق تدريجيا وظهور طبقة حمراء فوق قطعة التوتيـاء ، وتتآكل هذه الأخيرة من طرفها المغمور في الكأس (الشكل) . كل ما يحدث هو :

- تتخلى كل ذرة من التوتياء على إلكترونيين ($2\,e^-$) وتتحوّل إلى شاردة التوتياء Zn^{2+} :

(1) $\quad Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

- تكتسب كل شاردة نحاس هذين الإلكترونين وتتحول لذرة نحـاس :

(2) $\quad Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)}$



نسمي المعادلة (1) المعادلة النصفية للأكسدة ، لأن المرجع Zn قد تأكسد .

نسمي المعادلة (2) المعادلة النصفية للإرجاع ، لأن المؤكسد Cu^{2+} قد أرجع (بضم الألف وكسر الجيم) .

بجمع المعادلتين (1) و (2) نحصل على معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

2 – 1 - المعادلة الإجمالية للأكسدة - إرجاع:

شاردة الكبريتات هي شاردة غير فعالة في هذه الحالة ، فلو أدمجناها في معادلة الأكسدة – إرجاع نحصل على المعادلة الإجمالية للأكسدة – إرجاع .

$$Zn_{(s)} + (Cu^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)} \rightarrow (Zn^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

تنبيه :

يستعمل الكتاب المدرسي الرمزين :

- الثنائية حمض / أساس ، ثم يضع الحمض على اليسار والأساس على اليمين ، مثل : NH_4^+ / NH_3
- الثنائية مؤكسد / مرجع ، ثم يضع المؤكسد على اليسار والمرجع على اليمين ، مثل : Cu^{2+} / Cu

ويبرّر مؤلفو الكتاب بأن اللغة العربية تُكتب من اليمين نحو اليسار وأن اللغة اللاتينية تُكتب من اليسار نحو اليمين .

يكون أفضل لو كتبنا أساس / حمض و مرجع / مؤكسد بغض النظر عن اللغة ، وذلك ليبقى الحمض في مكانه والأساس في مكانه ونفس الشيء بالنسبة للمؤكسد وللمرجع .

ومع الأسف نلاحظ أن نفس المؤلفين يكتبون في كتاب السنة الثالثة الرمز أساس / حمض متناسين حكاية اللغة العربية .

نتمنى أن نثبت الترميز الذي أشرنا له سابقا ونذهب إلى أشياء أخرى أكثر أهمية .

2 – 2 - الثنائية مرجع / مؤكسد

كل فردين كيميائيين يتحوّلان لبعضهما بعض عن طريق انتقال الإلكترونات يشكّلان ثنائية نسمّيها : ثنائية مرجع / مؤكسد ($Ox \ / Red$).

قائمة لبعض الثنائيات مرجع / مؤكسد :

الثنائية	اسما الفردين	المعادلة النصفية الإلكترونية
Cu^{2+} / Cu	ذرة النحاس / شاردة النحاس الثنائية	$Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$
Zn^{2+} / Zn	ذرة التوتياء / شاردة التوتياء	$Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$
I_2 / I^-	شاردة اليود / ثنائي اليود	$2\,I^-_{(aq)} = I_{2\,(aq)} + 2\,e^-$
MnO_4^- / Mn^{2+}	شاردة المنغنيز / شاردة فوق المنغنات	$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H_3O^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 12\,H_2O_{(l)}$
$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	شاردة ثيوكبريتات / شاردة تيتراثيونات	$2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_2^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^-$
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	شاردة الكروم / شاردة ثنائي الكرومات	$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 6\,e^- + 14\,H_3O^+_{(aq)} = 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 21\,H_2O_{(l)}$
H_3O^+ / H_2	ثنائي الهيدروجين / شاردة الهيدرونيوم	$H_{2\,(g)} + 2\,H_2O_{(l)} = 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,e^-$
$CO_2 / H_2C_2O_4$	حمض الأوكزاليك / ثاني أكسيد الكربون	$H_2C_2O_{4\,(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = 2\,H_3O^+_{(l)} + 2\,CO_{2\,(g)} + 2\,e^-$
Cl_2 / Cl^-	شاردة الكلور / ثنائي الكلور	$2\,Cl^-_{(aq)} = Cl_{2\,(g)} + 2\,e^-$

ملاحظة : المطلوب منك فقط أن تحفظ بعض الثنائيات (مثلا الموجودة في الجدول السابق) وتعرف كيف توازن المعادلات النصفية الخاصة بها ، وذلك من أجل استعمالها في حل التمارين ، وليس مطلوبا منك معرفة المرجع مثلا إذا عرفت المؤكسد ، أي أن الثنائية تُعطى لك في التمرين .

لأن الهدف من هذا الدرس ليس الأكسدة والإرجاع في حد ذاتها ، وإنما الهدف هو تحديد كمية المادة بواسطة المعايرة أكسدة – إرجاع .

3 - المعايرة

نهدف بواسطة المعايرة إلى تحديد كمية مادة مؤكسد أو مرجع . نقتصر على المعايرة بتغيّر اللون ونتطرق للمعايرة بقياس الناقلية في التمارين .

المعايرة عن طريق تغيّر اللون :

مثال : معايرة محلول كبريتات الحديد الثنائي (Fe^{2+} , SO_4^{2-}) بواسطة محلول فوق منغنات البوتاسيوم (K^+ , MnO_4^-)

كبرتات الحديد الثنائي :

- مركب بلوري لونه أخضر فاتح ، يتحلل في الماء كالتالي : $FeSO_{4\,(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
- محلول مرجع ، حيث أن شاردة الكبريتات (SO_4^{2-}) غير فعّالة وشاردة الحديد الثنائية هي المرجع .
- الثنائية مرجع / مؤكسد هي : Fe^{3+} / Fe^{2+} .

فوق منغنات البوتاسيوم :

- مسحوق لونه بنفسجي ، يتحلل في الماء كالتالي : $KMnO_{4\,(s)} \rightarrow K^{+}_{(aq)} + MnO_4^{-}{}_{(aq)}$
- محلول مؤكسد ، حيث أن شاردة البوتاسيوم (K^+) غير فعّالة وشاردة فوق المنغنات هي المؤكسد .
- الثنائية مرجع / مؤكسد هي MnO_4^- / Mn^{2+} .

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان :

معادلة الأكسدة : $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ (1)

معادلة الإرجاع : $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ ، لكي نوازن هذه المعادلة نتبع الخطوات التالية :

أ) لكي نوازن ذرات الأكسجين نضيف الماء (H_2O) في الطرف الذي لا يحتوي على ذرات الأكسجين أو يحتوي أقل عدد من هذه الذرات .

ب) لكي نوازن ذرات الهيدروجين نضيف شوارد H_3O^+ في الطرف الذي لا يحتوي على ذرات الهيدروجين .

جـ) لكي نوازن الشحن الكهربائية نضيف الإلكترونات في الطرف الذي يحتوي على المؤكسد .

بعد إتمام هذه الخطوات نجد المعادلة النصفية الإلكترونية للإرجاع :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H_3O^+{}_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}{}_{(aq)} + 12\,H_2O_{(l)} \quad (2)$$

ملاحظة : يحدث هذا التفاعل في وسط حامضي ، أي أن قبل إجراء التفاعل نضيف بعض القطرات من حمض الكبريت المركز لوسط التفاعل ، وهذا هو مصدر وجود شوارد H_3O^+ في معادلة الإرجـاع .

معادلة الأكسدة – إرجاع :

من أجل كتابة معادلة الأكسدة – إرجاع يجب أن يكون عدد الإلكترونات التي يفقدها المرجع مساويا لعدد الإلكترونات التي يكتسبها المؤكسد ، إذن يجب ضرب المعادلة النصفية (1) في العدد **5** ، وتصبح : $\mathbf{5}\,Fe^{2+} = \mathbf{5}\,Fe^{3+} + \mathbf{5}\,e^-$ (3)

نجمع المعادلتين (3) و (2) ونجد معادلة الأكسدة – إرجاع :

$$\mathbf{MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H_3O^+{}_{(aq)} + 5\,Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}{}_{(aq)} + 12\,H_2O_{(l)} + 5\,Fe^{3+}} \quad (4)$$

المعادلة الإجمالية للأكسدة – إرجـاع :

في هذه المعادلة نُدرجُ الشوارد غير الفعالة SO_4^{2-} و K^+ .

- على يسار المعادلة (4) ، مع كل شاردة MnO_4^- توجد شاردة K^+ ومع كل شاردتين H_3O^+ توجد شاردة SO_4^{2-} (حمّضنا الوسط بحمض الكبريت) ومع كل شاردة Fe^{2+} توجد شاردة SO_4^{2-} .
- على يمين المعادلة (4) ، مع كل شاردة Mn^{2+} توجد شاردة SO_4^{2-} ومع كل شاردة Fe^{3+} توجد شاردة $\frac{3}{2}$ SO_4^{2-} ، وبما أن MnO_4^- قد تفاعلت ، فإن K^+ تتحد مع شاردة $\frac{1}{2}$ SO_4^{2-} (هذه الكسور فقط للتوضيح ، سنضرب المعادلة في 2) .

نكتب المعادلة كما يلي :

$$(K^+ , MnO_4^-) + 4\,(2\,H_3O^+ , SO_4^{2-}) + 5\,(Fe^{2+} , SO_4^{2-}) \rightarrow$$
$$(K^+ , \frac{1}{2}SO_4^{2-}) + 5\,(Fe^{3+} , \frac{3}{2}SO_4^{2-}) + (Mn^{2+} , SO_4^{2-}) + 12\,H_2O$$

عندما نضرب المعادلة في 2 ، نحصل على :

$$\mathbf{2\,(K^+ , MnO_4^-) + 8\,(2\,H_3O^+ , SO_4^{2-}) + 10\,(Fe^{2+} , SO_4^{2-}) \rightarrow}$$
$$\mathbf{(2\,K^+ , SO_4^{2-}) + 5\,(2\,Fe^{3+} , 3SO_4^{2-}) + 2\,(Mn^{2+} , SO_4^{2-}) + 24\,H_2O}$$

4 - طريقة المعايرة :

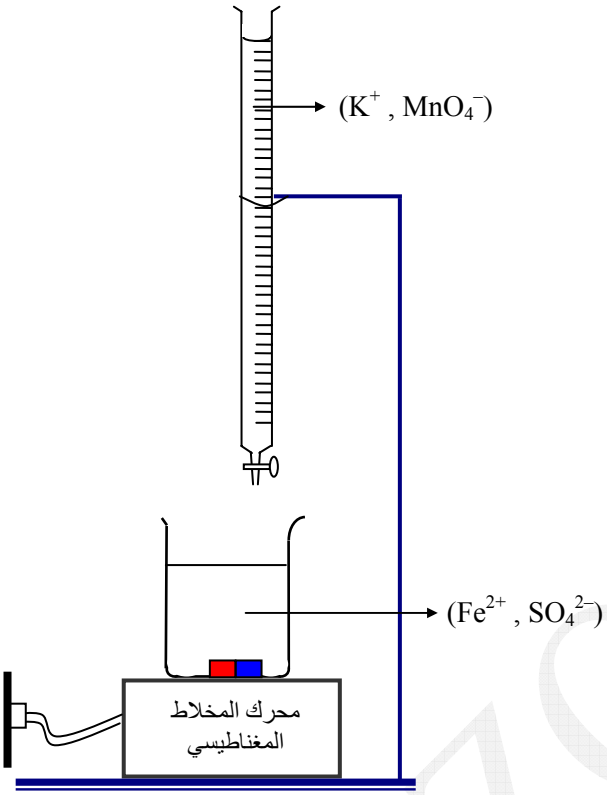
نأخذ حجما V_R من المحلول المرجع ونضعه في بيشر ، ثم نملأ السحاحة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه المولي C_O .

نضيف بعض القطرات من حمض الكبريت $(2\ H_3O^+\ ,\ SO_4^{2-})$ للكأس من أجل تحميض الوسط .

نشرع في إضافة المحلول المؤكسد من السحاحة ، فنلاحظ أنه كلما نزل المحلول البنفسجي من السحاحة يختفي في البيشر لأن MnO_4^- تتفاعل مع F^{2+} .

في اللحظة التي يستقر فيها اللون البنفسجي نكون قد وصلنا للتكافؤ ، ويكون حينئذ :

$$n_{Fe^{2+}} = 5\ n_{MnO_4^-}$$



أي أن مولا واحدا من MnO_4^- يستهلك 5 مولات من Fe^{2+} .

التركيز المولي للمحلول المؤكسد هو C_O وحجمه V_O نقرؤه على السحاحة .

وبالتالي يكون لدينا :

$$\mathbf{C_R\ V_R\ =\ 5\ C_O\ V_O}$$

الدليل O معناه Oxydant

الدليل R معناه Réducteur

معايرة محلول ثنائي اليود I_2 بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2\ Na^+\ ,\ S_2O_3^{2-})$:

الشاردة المرجعة في محلول ثيوكبريتات الصوديوم هي $S_2O_3^{2-}$ ، أما شاردة الصوديوم فهي غير فعّالة .

المحلول المرجع : $(2\ Na^+\ ,\ S_2O_3^{2-})$:

- لونه : شفـاف
- الثنائية مرجع / مؤكسد هي : $S_4O_6^{2-}\ /\ S_2O_3^{2-}$ (الشاردة $S_4O_6^{2-}$ هي شاردة تيترا ثيونات)
- المعادلة النصفية الإلكترونية : $2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\ e^-$

المحلول المؤكسد : I_2

- لونه : أسمر بني
- الثنائية مرجع / مؤكسد هي : $I_2\ /\ I^-$
- المعادلة النصفية الإلكترونية : $I_{2\ (aq)} + 2\ e^- = 2\ I^-{}_{(aq)}$

معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + I_{2\ (aq)} \rightarrow 2\ I^-{}_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$$

GUEZOURI Aek

جدول التقدم لهذا التحول الكيميائي :

معادلة التفاعل		$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	+ $I_{2(aq)}$	→ $2\ I^-_{(aq)}$	+ $S_4O_6^{2-}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n\ (S_2O_3^{2-})$	$n(I_2)$	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n\ (S_2O_3^{2-}) - 2\ x = 0$	$n(I_2) - x = 0$	$2\ x$	x
الحالة النهائية	x_{Eq}	$n\ (S_2O_3^{2-})_E - 2\ x_{Eq} = 0$	$n(I_2) - x_{Eq} = 0$	$2\ x_{Eq}$	x_{Eq}

المقصود بـ x_{Eq} التقدم عند التكافؤ ، $Eq = Equivalence$

خطوات المعايرة :

نضع في بيشر حجما V_O من المحلول المؤكسد I_2 .

نملأ السحاحة بالمحلول المرجع ($2\ Na^+ , S_2O_3^{2-}$) ، ثم نشرع في إضافته للبيشر .

نلاحظ أن اللون الأسمر البني يختفي شيئا فشيئا .

ملاحظة :

من الصعب تحديد اللحظة التي يختفي فيها اللون الأسمر ، أي اختفاء I_2 ، لهذا قبل أن يصعب على العين تمييزه في المحلول نوقف المعايرة ونضيف للبيشر بعض القطرات من صمغ النشأ ، فيتلون المزيج باللون الأزرق الداكن بسبب وجود ثنائي اليود . نواصل المعايرة حتى اللحظة التي يختفي فيها اللون الأزرق (يمكن تمييز اللحظة التي يختفي فيها الأزرق الداكن بكل وضوح) ، حينذاك يكون كل ثنائي اليود قد نفذ ، ونكون قد وصلنا لنقطة التكافؤ .

العلاقة بين كمية مادة المؤكسد وكمية مادة المرجع عند التكافؤ :

- قبل التكافؤ يكون المتفاعل المحد دائما هو الذي ينزل من السحاحة
- عند التكافؤ يكون كلا المتفاعلين محد ، وبالتالي :

$$n\ (S_2O_3^{2-}) - 2\ x_{Eq} = 0 \qquad (1)$$

$$n(I_2) - x_{Eq} = 0 \qquad (2)$$

من العلاقة (1) نستخرج عبارة x_{Eq} ونعوّضها في العلاقة (2) ، نجد : $n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})$.

ولدينا $n(S_2O_3^{2-}) = C\ V_E$ ، ومنه :

$$n(I_2) = 0{,}5\ C V_E$$