

## الفصل الثاني عشر

### معايير الأوكسدة والأختزال

# مقدمة

- تمتاز تفاعلات الأكسدة والاختزال بأنها بطيئة وتوجد عدة طرق لإسراعها من أهمها :
  - رفع درجة الحرارة مما يؤدي الي زيادة سرعتها.
  - استخدام الحوافز Catalysts .
  - زيادة التركيز تؤدي ايضا الي زيادة سرعه هذه التفاعلات .
- تتم عملية تقدير المادة المجهولة في معايرات الأكسدة والاختزال عن طريق تفاعلها مع مادة مؤكسدة أو مختزلة حسب نوع المادة المجهولة
- تنقسم معايرات الأكسدة والاختزال الي قسمين رئيسيين وهما معايرات الأكسدة ومعايرات الاختزال

# أقسام معايير الأكسدة والاختزال

## ١- معايير الأكسدة :

- هي المعايير التي تعبر فيها المواد المختزلة بمحلول قياسي لعامل مؤكسد.
- تختلف العوامل المؤكسدة في قوة أكسدتها .
- عوامل الأكسدة القوية هي الأكثر انتشاراً وذات تطبيقات واسعة ، تفاعلات هذا النوع من العوامل غير انتقائية . ومن عيوبها ان محاليلها غير ثابتة حيث بإمكانها ان تتفاعل مع الماء لتعطي الأكسجين .
- عوامل الأكسدة متوسطة القوة هي المستخدمة عادة في معايير الأكسدة والاختزال مثل برمنجنات البوتاسيوم و ثنائي كرومات البوتاسيوم واليود

## ٢- معايير الاختزال

- هي المعايير التي تعبر فيها المواد المؤكسدة بمحلول قياسي من عامل مختزل
- عادة ما يستخدم معها طريقة المعايير الخلفية .
- عوامل الاختزال قليلة الاستعمال بسبب عدم ثبات محاليلها حيث تتأثر بالظروف المحيطة بها كالهواء الجوي . مثل ثيوكبريتات الصوديوم وكبريتات الحديد الثنائي

## عوامل الأكسدة

### • برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ :

- مميزاتها:

- ١- عامل مؤكسد قوي
- ٢- ذات لون بنفسجي مميز لذا تعتبر دليلا ذاتيا في الكثير من المعايير
- ٣- مادة متوفرة ورخيصة
- ٤- تتفاعل برمنجنات البوتاسيوم في جميع الأوساط :
  - في الوسط الحمضي القوي تختزل البرمنجنات الي المنجنيز الثنائي
  - في الأوساط المتعادلة تتحول الي ثاني أكسيد المنجنيز
  - في الوسط القاعدي الضعيف تختزل البرمنجنات الي ثاني أكسيد المنجنيز أيضا
  - في الوسط القاعدي القوي تختزل البرمنجنات إلى المنجنات

- عيوبها:

- ١- تؤكسد أيون الكلوريد لهذا لا تستخدم مع حمض الهيدروكلوريك
- ٢- محاليلها المائية غير ثابتة
- ٣- تتأثر بضوء الشمس لهذا تحفظ البرمنجنات في مكان بعيد عن الضوء او قوارير قاتمته

## عوامل الأكسدة

### • ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

- قوة أكسدة ثاني كرومات البوتاسيوم أقل من برمنجنات البوتاسيوم لذا فإن تطبيقاتها محدودة

أهم مزايا ثاني كرومات البوتاسيوم :

- ١- ثبات محاليلها
- ٢- عدم تفاعلها مع أيون الكلوريد وهذا يجعل استخدامها ممكن مع حمض الهيدروكلوريك
- ٣- لونها برتقالي باهت ولهذا لا يمكن الاعتماد على هذا اللون كدليل ذاتي  
يتم اختزال أيون ثاني الكرومات في التطبيقات التحليلية عادة الي الكروم الثلاثي

## عوامل الأكسدة

### • اليود $I_2$ :

- عامل مؤكسد ضعيف
- قليل الذوبان في الماء ولكنه يذوب بسهولة بوجود يوديد البوتاسيوم نظرا لتكوين الايون المعقد  $I_3^-$
- محاليل اليود غير ثابتة حيث يتطاير اليود مع الزمن ويزداد ذلك بوجود ضوء الشمس
- يختزل اليود  $I_2$  عادة الي اليوديد  $I^-$
- تسمى المعايير التي تتضمن اليود بالمعايير اليودية
- تنقسم المعايير اليودية الي قسمين وهما الطرق اليودية المباشرة والطرق اليودية الغير مباشرة

# عوامل الأكسدة

## - المعايير اليودية

### - الطرق اليودية المباشرة

- تتم هذه الطرق في وسط متعادل او قاعدي ضعيف
- في الوسط القاعدي القوي يتحول اليود الي  $IO^-$
- في الوسط الحمضي يتأكسد اليوديد  $I^-$  الناتج من المعايرة اليودية المباشرة الي اليود  $I_2$
- يتم الكشف عن نقطة النهاية باستخدام لون اليود كدليل
- يعتبر دليل النشاء الأكثر استخداما في المعايرات اليودية حيث يكون معقد ذو لون أزرق مع اليود
- تطبق الطرق المباشرة لتقدير المواد المختزلة القوية لأن اليود عامل مؤكسد ضعيف

### • الطرق اليودية الغير مباشرة

- تطبق هذه الطرق لتقدير المواد المؤكسدة حيث يتم اضافة زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم عادة الي العامل المؤكسد في وسط حمضي فتتحرر كمية مكافئة من اليود

## عوامل الاختزال

### • الحديد الثنائي $FeSO_4$

- يستخدم الحديد الثنائي في معايرة العديد من المؤكسدات
- محاليل أملاح الحديد الثنائي في حمض الكبريتيك تتأكسد ببطء بواسطة الهواء الجوي ، هذه المحاليل ثابتة بدرجة كبيرة عندما يكون تركيز الحمض من  
0.5 – 0.1N

### • ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$

- تستخدم الثيوكبريتات بشكل واسع لمعايرة اليود المتحرر من العديد من التفاعلات
- محاليلها ثابتة لفترة طويلة ، وتتفكك في وجود البكتيريا وضوء الشمس وأيونات النحاس الثنائي
- قابلة للتأكسد بالهواء الجوي ببطء لتكون الكبريتات

## عوامل الأكسدة والاختزال المساعدة

- هي مادة تضاف الي المادة المجهولة قبل معايرتها

### • الهدف منها

تحويل العنصر الي حالة تأكسدية واحدة قبل معايرته لتسهيل عملية التقدير

### • شروطها:

١- ان تكون قادرة على تحويل العنصر المراد معايرته الي الحالة التأكسدية المطلوبة

٢- أن يكون تفاعلها مع العنصر كيميا وسريعا

٣- أن يسهل التخلص من الزيادة منها حتى لا تتفاعل مع الكاشف

### مثال:

يوجد الحديد في السبيكة المعدنية على هيئة خليط من أيونات الحديد الثنائي  $Fe^{2+}$  وايونات الحديد الثلاثي  $Fe^{3+}$  وفي

هذه الحالة يصعب تقدير الحديد في السبيكة لذا يجب تحويل أحد الايونات الي الاخرى

إما تحويل  $Fe^{2+}$  الي  $Fe^{3+}$  باستخدام عامل مؤكسد مساعد أو تحويل  $Fe^{3+}$  الي  $Fe^{2+}$  بإضافة عامل مختزل مساعد.

بعد عملية التحويل تصبح العينة في حالة تأكسدية واحدة .

## عوامل الأكسدة والاختزال المساعدة

تنقسم عوامل الأكسدة والاختزال المساعدة الي ثلاث أقسام

### ١- عوامل مساعدة غازية :

مثل الكلور والأوزون كعوامل مؤكسدة مساعدة ، و ثاني أكسيد الكبريت كعامل مختزل مساعد

### ٢- عوامل مساعدة متجانسة :

وتتضمن عوامل مؤكسدة مساعدة متجانسة مثل حمض البيركلوريك  $\text{HClO}_4$ ، وعوامل اختزال مساعدة متجانسة مثل كلوريد القصدير الثنائي  $\text{SnCl}_2$

### ٣- عوامل مساعدة صلبة :

تتضمن عوامل مؤكسدة مساعدة صلبة مثل بزموتات الصوديوم ، و عوامل اختزال مساعدة صلبة مثل الفلزات التي توضع عادة في أعمدة