الفصل السابع

الاتزان في الأكسدة والاختزال

مقدمة

أكسدة – عامل مختزل (زيادة عدد الاكسدة)

$$Zn + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Fe^{2+}$$

اختزال – عامل مؤكسد (نقصان عدد الأكسدة)

نصف تفاعل الأكسدة $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

نصف تفاعل الاختزال $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$

عملية الأكسدة هي عملية فقد الالكترونات

عملية الاختزال هي عملية اكتساب الالكترونات

عمليتا الاكسدة والاختزال هي عمليتان متلازمتان أي تحدثان في وقت واحد

العامل المؤكسد يمثل المادة التي لديها ميل لاكتساب الكترونات من المادة الأخرى بحيث يصبح في حالة تأكسدية أكثر سالبية (أقل إيجابية)

العامل المختزل يمثل المادة التي لديها ميل لفقد الالكترونات واعطائها المواد الأخرى بحيث يصبح في حالة تأكسدية أكثر ايجابية

الخلية الكهربية الجلفانية

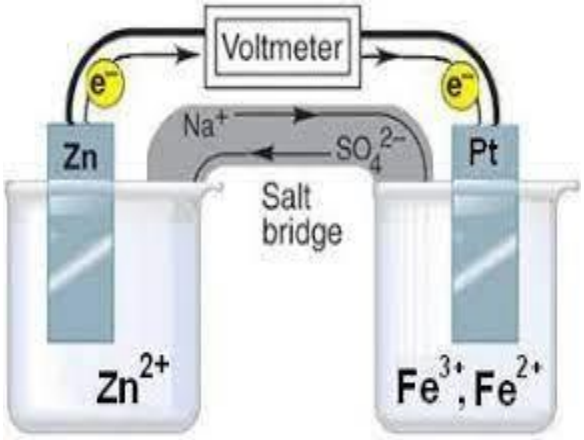
عند توصيل نصفي تفاعل الأكسدة والاختزال السابقين نحصل على خلية كهربية جلفانية

الخلايا الجلفانية: هي خلايا تستخدم تفاعلات الأكسدة والاختزال لإنتاج طاقة كهربية

تتكون من قطبين أحدهما القطب الذي يتم عنده تفاعل الأكسدة (الأنود) والأخر القطب الذي يتم عنده تفاعل الاختزال (الكاثود)، يغمس كل قطب في محلول الكتروليتي

نصف تفاعل الأكسدة (أنود)

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$



نصف تفاعل الاختزال (كاثود)

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$$

التفاعل الكلي للخلية

$$Zn(s) + 2Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + Zn^{2+}(aq)$$

الجهد القياسي E°

هناك عوامل مؤكسدة وعوامل مختزلة قوية وأخرى ضعيفة ويعتمد ذلك على الجهد

الجهد القياسي للقطب ويرمز له بالرمز E° عبارة عن مقياس لمدى ميل العامل المؤكسد لاكتساب الالكترونات وميل العامل المختزل لفقد الالكترونات عند درجة حرارة ٢٩٨ كالفن

Half-Reaction	E°(V)
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}(aq)$	+1.44
$MnO_2(g) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1.23
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0.96
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(g) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	**0.00**
$N_2(g) + 5H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq)$	−0.23
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.44
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.83
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.71

قوة العوامل المؤكسدة

قوة العوامل المختزلة

جهد الخلية القياسي

يمكن حساب جهد الخلية القياسي E°_{cell} حسب القانون التالي

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathod} - E^\circ_{anode}$$

$E^\circ_{cathode}$ الجهد القياسي لنصف تفاعل الكاثود

E°_{anode} الجهد القياسي لنصف تفاعل الأنود

يتم ذلك بكتابة نصف تفاعل الكاثود والذي يكون جهده القياسي أعلى إيجابية، ثم يكتب تحته نصف تفاعل الأنود والذي يكون جهده القياسي أقل إيجابية ثم يضرب الاثنين بعوامل لضمان تساوي الالكترونات المكتسبة والمفقودة

جهد القطب E (معادلة نيرنست)

يمكن حساب جهد القطب تحت أي ظرف بواسطة معادلة نيرنست التالية

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

R ثابت الغازات العام، T درجة الحرارة المطلقة

N عدد الالكترونات المنطلقة في نصف التفاعل

F ثابت فارادي

$[A_{ox}]$ تركيز المادة المؤكسدة ، $[A_{red}]$ تركيز المادة المختزلة

بالتعويض عن الثوابت يمكن اختصار المعادلة الى

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

يمكن حساب جهد الخلية حسب القانون التالي

$$E_{cell} = E_{cathod} - E_{anode}$$

العوامل المؤثرة على الجهد

١ـ التركيز

تركيز المادة المؤكسدة مهم و مؤثر على الجهد لذا فانه اذا ازداد تركيز المادة المؤكسدة زادت قيمة الجهد، وعلى العكس فانه يقل بزيادة تركيز المادة المختزلة

٢ـ المواد المعقدة

ان وجود المواد المعقدة في المحلول تؤثر على الجهد بشكل عام.

اذا كانت المادة المعقدة تتفاعل مع العامل المؤكسد فان لك سوف يقلل من تركيزه ويخفض قيمة الجهد

اما اذا كانت المادة المعقدة تتحد مع العامل المختزل فان لك سوف يقلل من تركيزه ويرفع قيمة الجهد

٣ـ تأثير المذيب

يعتمد الجهد عادة على المذيب وذلك لتغيير فغالية المادة المذابة، فتختلف بذلك جهود المواد في المحاليل المائية عنها في المحاليل اللامائية

العوامل المؤثرة على الجهد

٤- الرقم الهيدروجيني

يلعب الرقم الهيدروجيني دورا بارزا في عمليات الاكسدة والاختزال فهناك مواد يزداد جهدها في الوسط الحامضي نتأثر بتغيير تركيز أيونات الهيدروجين

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H^+$$

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{ox}]\,[H+]}{[A_{red}]}$$

يتضح من معادلة نيرنست أنه كلما زاد تركيز أيونات الهيدروجين كلما زادت قيمة الجهد وهذا يفسر استخدام الوسط الحمضي لتفاعل البرمنجنات

الاتزان في تفاعلات الأكسدة والاختزال

نفرض لدينا تفاعل الأكسدة والاختزال العكسي التالي

$$a\,A_{ox} + b\,B_{red} = a\,A_{red} + b\,B_{ox}$$

عند الاتزان

$$E_{cathod} = E_{anode}$$

$$E^\circ_{cathod} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{ox}]^a}{[A_{red}]^a} = E^\circ_{anode} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[B_{ox}]^b}{[B_{red}]^b}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode} = \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b}{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}$$

$$E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode} = \frac{0.0591}{n} \log K$$

$$\log K = \frac{n(E^\circ_c - E^\circ_a)}{0.0591}$$

أمثلة

في التفاعلات التالية:

أكتبي نصفي تفاعل الأكسدة والاختزال؟

حددي العامل المؤكسد والعامل المختزل؟

$$Ce^{4+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$$

$$Pt(s) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow Pt^{2+}(aq) + Sn(s)$$

$$Zn(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H2(g)$$

مثال ١ :

لديك نصفي تفاعل اكسدة واختزال

$Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^-$ $\quad E°= 0.15$

$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$ $\quad E°= 0.8$

١ـ اكتبي التفاعل الكلي للخلية موزونا؟

$Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^-$ $\quad E°= 0.15$

$2Ag^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s)$ $\quad E°= 0.8$

$$Sn^{2+}(aq) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2Ag(s)$$

٢ـ احسبي الجهد القياسي للخلية؟

$$E°_{cell} = E°_{cathod} - E°_{anode}$$

$$= 0.8 - 0.15 = 0.65\ V$$

٣ـاحسبي ثابت اتزان التفاعل؟

$$\log K = \frac{n\,(E°_c - E°_a)}{0.0591} = \frac{2\,(0.8 - 0.15)}{0.0591} = 21.99$$

$$K = 9.92 \times 10^{21}$$

مثال ٢ :

احسبي جهد قطب القصدير في محلول فيه $[Sn^{4+}]= 0.2\ M$ $[Sn^{2+}]= 0.1\ M$

$E°= 0.15\ V$

$$E = E° + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$E_{Sn} = E° + \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.2}{0.1}$$

$$= 0.16\ V$$