

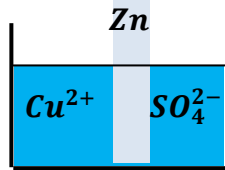
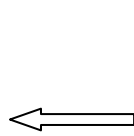
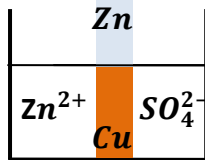
العنوان الرئيسي للوحدة : تعيين كمية المادة بواسطة المعايرة

الجزء الثاني : الأكسدة والإرجاع

DAHEL MT – Lycée benalioui salah SETIF *****

تعيين كمية مادة مؤكسدة و مرجع بواسطة المعايرة

1 - تفاعل (الأكسدة) – إرجاع :



- عمل مخبري :

تجربة : نغمم صفيحة من معدن التوتياء (الزنك) Zn في محلول كبريتات النحاس الثنائي $(Cu^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)})$

ذو اللون الأزرق العائد لشوارد النحاس Cu^{2+} ، نترك الجملة الكيميائية لمدة زمنية معينة فنلاحظ ما يلي :

- اختفاء اللون الأزرق المميز لشوارد Cu^{2+} يقابله تشكل راسب أحمر من ذرات معدن النحاس Cu .

- تأكل جزء من صفيحة التوتياء Zn المغمورة في المحلول وتحولها إلى شوارد توتياء Zn^{2+} .

- بقاء شوارد الكبريتات SO^{2-}_4 على حالها في المحلول (شوارد عاطلة)

التفسير الإلكتروني لما حدث للجملة في هذا التحول :

نمذجة هذا التحول :



من المعادلة (1) نسمي $Zn_{(s)}$ مرجع والعملية التي حدثت له أكسدة وتسمى المعادلة (المعادلة النصفية الإلكترونية للأكسدة)

من المعادلة (2) نسمي $Cu^{2+}_{(aq)}$ مؤكسد والعملية التي حدثت له إرجاع وتسمى المعادلة (المعادلة النصفية الإلكترونية للإرجاع)

وعليه تكون معادلة الأكسدة - إرجاع: بجمع (1) ، (2)



والمعادلة الإجمالية بإدخال الشوارد العاطلة SO^{2-}_4 هي :



• تعاريف :

- المؤكسد : هو كل فرد كيميائي قادر على اكتساب الإلكترونات في تفاعل كيميائي .
- المرجع : هو كل فرد كيميائي قادر على التخلي عن الإلكترونات في تفاعل كيميائي .
- الأكسدة : هي عملية فقدان الإلكترونات .

- الإرجاع : هي عملية اكتساب الإلكترونات .
- الأكسدة - إرجاع : هو تفاعل كيميائي يحدث فيه تبادل الإلكترونات بين المؤكسد والمرجع .
- المعادلة النصفية الإلكترونية : نرسم للمؤكسد بـ **Ox** (Oxydant) ، ونرسم للمرجع بـ **Red** (Réducteur) فتكون المعادلة النصفية الإلكترونية بالشكل : **Ox + ne⁻ = Red** حيث **n** : عدد الإلكترونات

2- (الثانية) : (مرجع/مؤكسد) Ox/Red

كل فردين كيميائيين يتحولان لبعضهما بعضا عن طريق فقدان أو اكتساب الإلكترونات يشكلان ثنائية نسميها : ثنائية (مرجع / مؤكسد)

- أمثلة لبعض الثنائيات (مرجع / مؤكسد)

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

- طريقة موازنة معادلات الأكسدة الإرجاعية :

أ - في وسط حمضي : أمثلة : $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ ، MnO_4^{-} / Mn^{2+} نتبع الخطوات التالية :

$$1 - Cr_2O_7^{2-} = 2Cr^{3+} \quad \text{نعدّل جميع الذرات عدا ذرات الأكسجين وذرات الهيدروجين . (تم تعديل الكروم)}$$

$$2 - Cr_2O_7^{2-} = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \text{(تم تعديل الأكسجين)}$$

$$3 - Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \text{(تم تعديل الهيدروجين)}$$

$$4 - Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \text{(تم تعديل الشحنة بالإلكترونات)}$$

ملاحظة : في المحاليل المائية : $H_2O + H^{+} \rightarrow H_3O^{+}$ فتصبح المعادلة 3 ، 4 كما يلي :

$$3 - Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^{+} = 2Cr^{3+} + 21H_2O$$

$$4 - Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^{+} + 6e^{-} = 2Cr^{3+} + 21H_2O$$

أعد نفس الخطوات بالنسبة للثنائية : MnO_4^{-} / Mn^{2+}

3 - المعايرة اللونية :

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

- المحلول المرجع : (Fe^{2+} , SO_4^{2-}) لونه أخضر فاتح عائد إلى Fe^{2+} نحصل عليه عند إذابة بلورات $FeSO_4(s)$ في الماء وفق المعادلة

التالية : $FeSO_4(s) \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ حيث $SO_4^{2-}_{(aq)}$ شاردة غير فعالة و $Fe^{2+}_{(aq)}$ هو المرجع ثانيته (Ox/Red)

هي : Fe^{3+} / Fe^{2+}

- المحلول المؤكسد : (K^+ , MnO_4^-) لونه بنفسجي عائد إلى MnO_4^- نحصل عليه عند إذابة مسحوق $KMnO_4(s)$ في الماء وفق

المعادلة التالية : $KMnO_4(s) \rightarrow K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$ حيث $K^+_{(aq)}$ شاردة غير فعالة و $MnO_4^-_{(aq)}$ هو المؤكسد ثانيته

هي : MnO_4^- / Mn^{2+} (Ox/Red)

ملاحظة : هذا التفاعل لا يتم إلا في وسط حمضي وللتسهيل نستعمل محلول حمض الكبريت ($2H_3O^+ + SO_4^{2-}$) لوجود شوارد SO_4^{2-}

- كتابة معادلة التفاعل :

- من إ : $(Fe^{2+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + e^-) \times 5$

- من II : $(MnO_4^-_{(aq)} + 5e^- + 8H_3O^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 12H_2O(l)) \times 1$

- م أ : $5Fe^{2+}_{(aq)} + 1MnO_4^-_{(aq)} + 8H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 5Fe^{3+}_{(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 12H_2O(l)$

- المعادلة الإجمالية للأكسدة - إرجاع : بإدخال الشوارد العاطلة في محاليلها .

$(5Fe^{2+}_{(aq)} + 5SO_4^{2-}_{(aq)}) + (K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}) + (8H_3O^+_{(aq)} + 4SO_4^{2-}_{(aq)}) \rightarrow$

$(5Fe^{3+}_{(aq)} + \frac{15}{2}SO_4^{2-}_{(aq)}) + (Mn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}) + (K^+_{(aq)} + \frac{1}{2}SO_4^{2-}_{(aq)}) + 12H_2O(l)$

طريقة المعايرة :

- نقيس بواسطة حوجلة عيارية حجم معلوم من المحلول المرجع وليكن V_{Red} تركيزه C_{Red} معلوم ونضعه في بيشر ثم نضيف إليه قطرات من حمض الكبريت ($2H_3O^+ + SO_4^{2-}$) وذلك لجعل الوسط حامضي .

• نملأ السحاحة بالمحلول المؤكسد تركيزه C_{Ox} مجهول

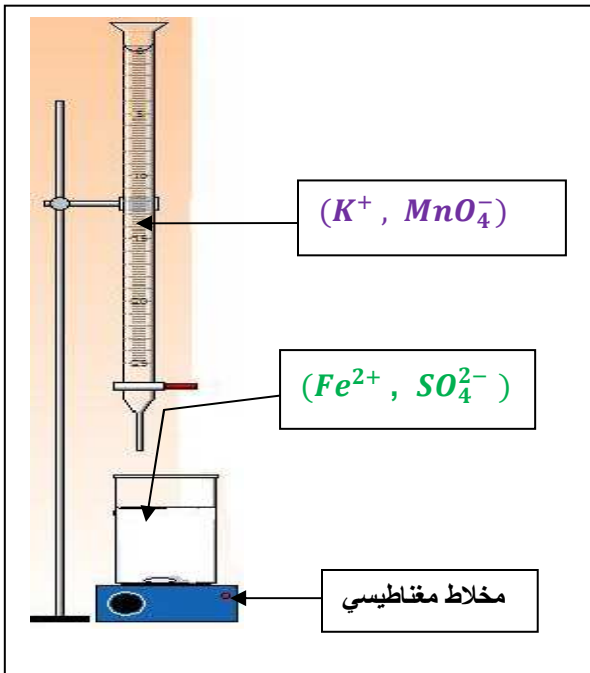
• نشغل المخلاط المغناطيسي ثم نشرع في إضافة المحلول المؤكسد من السحاحة

نلاحظ اختفاء اللون البنفسجي لتفاعل MnO_4^- مع Fe^{2+}

• نستمر في هذه العملية حتى نلاحظ استقرار اللون البنفسجي عندها نكون قد وصلنا

نقطة التكافؤ التي هي هدف هذه المعايرة .

• نقرأ الحجم المضاف من السحاحة عند نقطة التكافؤ وليكن V_{OxEq}



جدول تقدم التفاعل :

حالة الجملة	التقدم : X(mol)	$1MnO_4^-(aq) + 5Fe^{2+}(aq) + 8H_3O^+(aq) \rightarrow 5Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 12H_2O(l)$					
الحالة الإبتدائية	X=0	n_{ox}	n_{Red}	زيادة	0	0	زيادة
الحالة الانتقالية	X	$n_{ox} - X$	$n_{Red} - 5X$	زيادة	5x	x	زيادة
حالة التكافؤ	X_{Eq}	$n_{ox} - X_{Eq}$	$n_{Red} - 5X_{Eq}$	زيادة	$5X_{Eq}$	X_{Eq}	زيادة

عند نقطة التكافؤ يكون كلا من المؤكسد والمرجع محدان .

إذن : $n_{OX} - X_{Eq} = 0 \rightarrow X_{Eq} = n_{Red} \dots \dots \dots (1)$

و $n_{Red} - 5X_{Eq} = 0 \rightarrow X_{Eq} = \frac{n_{Red}}{5} \dots \dots \dots (2)$

من (1) و (2) نجد : $n_{OX} = \frac{n_{Red}}{5} \leftarrow C_{Red} \cdot V_{Red} = 5 C_{OX} \cdot V_{OX_{Eq}} \leftrightarrow n_{Red} = 5n_{OX}$

إذن : $C_{Red} = \frac{5 \cdot C_{OX} \cdot V_{OX_{Eq}}}{V_{Red}}$

تطبيق تدريبي :

1- يمكن للحديد Fe أن يؤكسد إلى شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} بفعل ثنائي الكلور Cl_2 ، كما يمكن أن يؤكسد إلى شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} بفعل محلول كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$.
 أ - بين في كل من الحالتين ، الثنائيتين (مر / مؤ) الداخلتين في التفاعل .
 ب - أكتب في كل حالة ، معادلة الأكسدة الإرجاعية .

2 - نفاعل في وسط مائي ثاني كرومات البوتاسيوم $(2K^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq))$ مع كبريتات الحديد الثنائي $(Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq))$ وهذا بوجود حمض الكبريت $(2H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq))$ ، فإذا علمت بأن الثنائيتين (OX / Red) في الأكسدة الإرجاعية الحادثة هما :
 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) ، (MnO_4^- / Mn^{2+})

- أكتب المعادلتين النصفيتين لكل من الأكسدة والإرجاع ، ثم أكتب معادلة الأكسدة الإرجاعية .

3 - نعاير $V_1 = 100 \text{ mL}$ من محلول كبريتات الحديد الثنائي ذات التركيز المولي $C_1 = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$ بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم تركيزه المولي $C_2 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$
 أ - أنشئ جدول التقدم لتفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث .

ب - اعتمادا على جدول التقدم أوجد العبارة الحرفية التي تربط بين C_1 ، C_2 ، V_1 ، V_2 .

ج - ما هو حجم محلول ثاني كرومات البوتاسيوم اللازم إضافته لحدوث التكافؤ .

الحل :

1 - أ - الثنائيتان الداخلتان في التفاعل :

- التفاعل الأول : (Fe^{2+}/Fe) ، (Cl_2/Cl^-)

- التفاعل الثاني : (Fe^{3+}/Fe) ، (H_3O^+/H_2)

ب - كتابة معادلة الأكسدة الإرجاعية :

- التفاعل الأول : من أ : $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$

من ب : $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$

م أ : $Fe_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$

- التفاعل الثاني : من أ : $(Fe = Fe^{3+} + 3e^-) \times 1$

من ب : $(2H_3O^+ + 2e^- = 2H_2O + H_2) \times 3$

م أ : $2Fe_{(s)} + 6H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$

2 - أ - من أ : $(Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-) \times 6$

من ب : $(Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H_3O^+_{(aq)} = 2Cr^{3+}_{(aq)} + 21H_2O_{(l)}) \times 1$

م أ : $6Fe^{2+}_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 6Fe^{3+}_{(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 21H_2O_{(l)}$

3 - أ - جدول تقدم التفاعل :

ح - الجملة	التقدم	$6Fe^{2+}_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 6Fe^{3+}_{(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 21H_2O_{(l)}$					
ح - ابتدائية	$X = 0$	n_1	n_2	زيادة	0	0	زيادة
ح - انتقالية	X	$n_1 - 6X$	$n_2 - X$	زيادة	$6X$	$2X$	زيادة
ح - التكافؤ	X_E	$n_1 - 6X_E$	$n_2 - X_E$	زيادة	$6X_E$	$2X_E$	زيادة

ب - عند نقطة التكافؤ يكون كلا من المتفاعلين المرجع Fe^{2+} والمؤكسد $Cr_2O_7^{2-}$ محدين أي أن :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 - 6X_E = 0 \rightarrow X_E = \frac{n_1}{6} \dots\dots\dots(1) \\ n_2 - X_E = 0 \rightarrow X_E = n_2 \dots\dots\dots(2) \end{array} \right. \text{ وأيضاً :}$$

$$n_1 = 6n_2 \rightarrow C_1 \cdot V_1 = 6C_2 \cdot V_{2E} \quad \text{إذن :}$$

$$\rightarrow V_{2E} = \frac{V_1 \cdot C_1}{6C_2} = \frac{0,24 \times 0,1}{6 \times 0,40} = 0,03L = 30mL$$