تعيين كمية المادة بواسطة المعايرة أكسدة-ارجاع

I - التفاعل أكسدة-ارجاع:

نضع في كاس محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ ثم نيضف له قطعة من معدن الزنك Zn .

الملاحظة:

زوال اللون الأزرق، و ترسب طبقة حمراء من النحاس على صفيحة الزنك.

اختفاء اللون الأزرق راجع إلى اختفاء الشوارد Cu^{2+} و التي تحولت إلى معدن النحاس Cu،أي أرجعت حسب المعادلة .

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,\bar{e}$$

النتيجة:

من التجربتين نستنتج انه يمكن لذرات النحاس أن تتحول إلى شوارد النحاس (أكسدة) ، و كذالك شوارد النحاس يمكن أن تتحول إلى ذرات نحاس (إرجاع) ، و نعبرعن ذالك بما نسميه المعادلة النصفية الالكترونية .

$$Cu \underset{\text{إرجاع}}{\overset{\text{اكسدة}}{\rightleftharpoons}} Cu^{2+} + 2\,\bar{e}$$

مرجع — مؤكسد

نتيجة عامة:

بصفة عامة للمرور من المؤكسد الى المرجع أوالعكس نتبع المعادلة التالية :

$$\text{مرجع} \underset{\text{إرجاع}}{\overset{\text{أكسدة}}{\rightleftharpoons}} \text{مؤكسد} + n\,\bar{e}$$

1- تعريف المؤكسد والمرجع:

- ✓ المؤكسِد: هو كل نوع كيميائي قادر على اكتساب الكترونات خلال تفاعل ما.
- ✓ المرجع: هو كل نوع كيميائي قادر على فقدان الكترونات خلال تفاعل ما.

مثال: المؤكسِد: Ag^{+} ; Cu^{2+} المرجع: Fe ; Cu

2- تعريف الأكسدة ارجاع:

- ✓ الأكسدة: هي فقدان إلكترونات من قبل نوع كيميائي خلال تفاعل ما.
- ✓ الارجاع: هو اكتساب الكترونات من قبل نوع كيميائي خلال تفاعل ما.

II- الثنائية مؤكسِد-مرجع:

1- تعريف:

يُكون نوعان كيميائيان ثنائية مؤكسِد مرجع (ox/red), إذا كان بالإمكان التحول من نوع إلى آخر باكتساب أو فقدان الكترون أو أكثر.

2- المعادلة النصفية أكسدة-ارجاع:

يتحول مِؤكسِد ثنائية إلى المرجع المرافق أو العكس حسب الظروف التجريبية المتوفرة,وللتعبير عن هذين التحولين نكتب: $red = ox + ne^{-}$

وهي المعادلة النصفية أكسدة-ارجاع.

حيث: n: عدد الالكترونات المكتسبة أو المفقودة.

3- أمثلة لبعض الثنائيات:

الثنائية (ox / red)	المرجع red	المؤكسد ox	المعادلة النصفية
Zn^{2+} / Zn	Zn	Zn^{2+}	$Zn = Zn^{2+} + 2\,\bar{e}$
Cl_2 / Cl^-	Cl^-	Cl_2	$Cl_2 + 2\,\bar{e} = 2\,Cl^-$
Al^{3+} / Al	Al	Al^{3+}	$Al = Al^{3+} + 3\,\bar{e}$
H^+ / H_2	H_2	H^+	$H_2 = 2\,H^+ + 2\,\bar{e}$
Fe^{2+} / Fe	Fe	Fe^{2+}	$Fe = Fe^{2+} + 2\,\bar{e}$
I_2 / I^-	I^-	I_2	$I_2 + 2\,\bar{e} = 2\,I^-$
Fe^{3+} / Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	$Fe^{3+}\ 1\,\bar{e} = Fe^{2+}$
$S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2\,\bar{e} = 2\,S_2O_3^{2-}$

www.dzexams.com

$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\bar{e} = Mn^{2+} + 4\,H_2O$	MnO_4^-	Mn^{2+}	MnO_4^- / Mn^{2+}
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,\bar{e} = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

➢ خطوات موازنة تفاعلات أكسدة إرجاع:

✓ نوازن جميع الذرات ماعدا ذرات الأكسجين والهيدروجين.

✓ نوازن ذرات الأكسجين بإضافة الماء H_2O إلى الطرف الذي لا يحتوي على أكسجين.

✓ نوازن ذرات الهيدروجين بإضافة H^+ أو H_3O^+ إلى الطرف الذي لا يحتوي على الهيدروجين.

✓ نوازن الشحنات بإضافة الالكترونات.

مثال:

أكتب المعادلة النصفية المتعلقة بالثنائتين: MnO^-_4/Mn^{2+} و $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$

❖ الثنائية: $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$

نكتب المعادلة النصفية: $2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$

وهي تحقق انحفاظ عنصر الهيدروجين والشحن الكهربائية.

❖ الثنائية: MnO^-_4/Mn^{2+}

يجب علينا احترام انحفاظ العناصر الكيميائية والشحنات, ولتحقيق ذلك نتبع المراحل التالية:

✓ المرحلة 1: كتابة نصف المعادلة على الشكل: $MnO^-_{4(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)}$

✓ المرحلة 2: موازنة عنصر المنغنيز: $MnO^-_{4(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)}$

✓ المرحلة 3: موازنة الأكسجين بإضافة الماء: $MnO^-_{4(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$

✓ المرحلة 4: موازنة عنصر الهيدروجين بإضافة أيونات H^+:

$$MnO^-_{4(aq)} + 8H^+ = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$$

✓ المرحلة 5: موازنة الشحنة بإضافة الالكترونات:

$$MnO^-_{4(aq)} + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$$

III ـ معادلة التفاعل أكسدة-ارجاع:

لا يتم فقدان ألكترون من قبل نوع كيميائي إلا إذا وجد نوع كيميائي آخر قادر على أكتساب هذه الالكترونات.

من هذه الخاصية, كل تفاعل أكسدة-ارجاع لابد أن تشارك فيه ثنائتين ox_1/red_1 وox_2/red_2, حيث: يتفاعل مؤكسِد إحدى الثنائيتين مع مرجع الثنائية الأخرى.

فمثلا عند تفاعل المؤكسِد ox_1 مع المرجع red_1 نحصل على المعادلة الأجمالية للتفاعل بإتباع الخطوات التالية:

$$n_2(ox_1 + n_1e^- = red_1)$$
$$n_1(red_2 = ox_2 + n_2e^-)$$
$$n_2ox_1 + n_1red_2 \rightarrow n_2red_1 + n_1ox_2$$

IV ـ المعايرة:

1-المعايرة اللونية:

معايرة محلول ثنائي اليود I_2 بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$:

الوسائل:

محلول ثنائي I_2 اليود، ماصة ، ماء مقطر ، كأسي بيشر ، سحاحة مدرجة ، محلول ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$، محرك كهربائي.

وصف التجربة:

ضع حجم $V_1 = 10ml$ من محلول ثنائي اليود I_2 تركيزه مجهول C_1 في بيشر حجمه 100ml .

ضع في سحاحة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ تركيزه $C_2 = 0.01mol/l$.

لاحظ ألوان المحاليل قبل بداية المعايرة.

أسكب تدريجيا محلول ثيوكبريتات الصوديوم على محلول اليود.

كيف تفسر الزوال التدريجي للون محلول اليود.

أكتب معادلة تفاعل الأكسدة الارجاعية الحادث علما أن الثنائيات الداخلة في التفاعل: (I_2 / I^-) و ($S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$).

حدد المؤكسد والمرجع ؟.

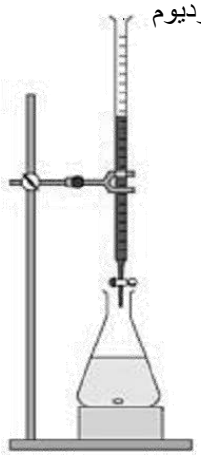
عند سكب حجم (حيث لون محلول اليود لم يزل كليا) قدم جدول لتقدم التفاعل. و ماهو المتفاعل المحد ؟.

عند سكب حجم نلاحظ الزوال الكلي للون محلول اليود، كيف تفسر هذا، وأستنتج التركيز المولي لمحلول اليود المعاير ؟.

تحليل التجربة:

www.dzexams.com

لون ثيوكبريتات الصوديوم شفاف، أما لون محلول اليود يفسر كمايلي: .
يزول اللون البني تدريجيا (أي محلول اليود) دلالة على انه تفاعل جزء منه ، و لمتفاعل المحد هو ثيوكبريتات الصوديوم



معادلة الأكسدة الارجاعية :
المعادلة النصفية للأكسدة :

$$2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ \bar{e}$$

المعادلة النصفية للإرجاع :

$$I_2 + 2\ \bar{e} = 2\ I^-$$

معادلة الأكسدة الارجاعية :

$$I_{2\ aq} + 2\ S_2O_3^{2-}{}_{aq} \longrightarrow 2\ I^-{}_{aq} + S_4O_6^{2-}{}_{aq}$$

تحديد المؤكسد و المرجع :
المؤكسد هو محلول اليود I_2 و المرجع هو ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$.
جدول تقدم التفاعل .

معادلة التفاعل	$I_{2\ aq} + 2\ S_2O_3^{2-}{}_{aq} \longrightarrow 2\ I^-{}_{aq} + S_4O_6^{2-}{}_{aq}$				
	التقدم	n $S_4O_6^{2-}$	n I^-	n $S_2O_3^{2-}$	n I_2
الحالة الابتدائية $t = 0$	0	0	0	$n_2 = C_2V_2$	$n_1 = C_1V_1$
حالة كيفية t	X	X	2X	C2V2 - 2X	C_1V_1 - X
الحالة النهائية t_f	Xe	Xe	2Xe	C_2V_2 - 2Xe	C_1V_1 - Xe

قبل أن يزول اللون البني كلية يكون المتفاعل المحد هو ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$.

عند سكب حجم نلاحظ ظهور لون اصفر و لا يزول بالتحريك ، فنقول أننا بلغنا نقطة التكافؤ و يكون:

$$C_1V_1 - Xe = 0 \longrightarrow Xe = C_1V_1$$

و كذالك :

$$C_2V_{2\ eq} - 2Xe = 0 \longrightarrow Xe = 1/2\ C_2V_{2\ eq}$$

من العلاقتين السابقتين نجد:

$$C_1V_1 = 1/2\ C_2V_{2\ eq}$$

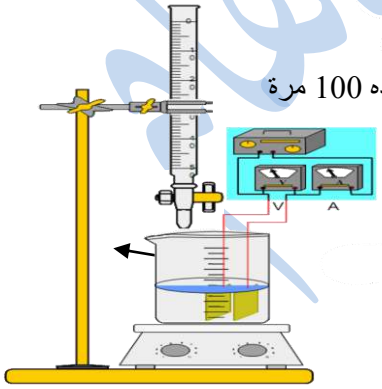
اذن يمكننا حساب C_1 :

$$C_1 = C_2V_{2\ eq}\ /2\ V_1$$

2- المعايرة عن طريق قياس الناقلية:

الوسائل:
محلول كبريتات الحديد الثنائي ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) تركيزه مجهول C_1 ، برمنغنات البوتاسيوم ($K^+ + MnO_4^-$) بيشر، سحاحة مع حاملها، خلية قياس الناقلية + GBF+ فولط متر + أمبير متر + أسلاك) أو جهاز قياس الناقلية G و مخلاط مغناطيسي و ماء مقطر .

وصف التجربة:
خذ حجما V_2 من برمنغنات البوتاسيوم ($K^+ + MnO_4^-$) تركيز همعلوم $C_2 = 0.1\ mol/l$ و مدده 100 مرة
ماهو تركيز المحلول الممدد C_2^- ؟ .
ماهو الحجم V_2 من ($K^+ + MnO_4^-$) الاصلي الموجودفي حجم ممدد منه قدره $V_2^- = 200ml$ ؟ .
املا السحاحة ب محلول كبريتات الحديد الثنائي ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) تركيزه مجهول C_1 ، ثم ضف له قطرات من حمض الكبريت المركز H_2SO_4 كوسيط ، اسكب تدريجيا محلول ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) مع التحريك ، واقرا على جهاز الناقلية قيمة G و رتب النتائج في الجدول التالي:



تركيب المعايرة

V_1 ml	04	06	08	10	12	14	16	18	20
G ms	1.26	1.16	1.05	0.96	1.02	1.10	1.19	1.29	1.39

الأستاذ التيجاني دهام أستاذ العلوم الفيزيائية

www.dzexams.com

أكتب معادلة الأكسدة الارجاعية ؟.
أكتب المعادلة الإجمالية للأكسدة الارجاعية ؟.
أرسم المنحنى البياني ($G = f(V_1)$) وحدد النقطة التي يحدث فيها انقلاب في قيمة الناقلية و ماذا تمثل ؟.
ماهو تركيز محلول ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) ؟.

تحليل التجربة:

حساب تركيز المحلول الممدد C_2^- :

$$C_2^- = \frac{C_2}{100} \longrightarrow C_2^- = 10^{-3} mol/l$$

حساب الحجم V_2 من ($K^+ + MnO_4^-$) الاصلي ، من قانون التمديد لدينا .

$$C_2V_2 = C_2^-V_2^- \longrightarrow V_2 = \frac{C_2^-V_2^-}{C_2}$$

$$\longrightarrow V_2 = \frac{10^{-3} \cdot 200}{0.1}$$

$$\longrightarrow V_2 = 2\ ml$$

حجم الماء المضاف .

$$V_{H2O} = 200 - 2 \longrightarrow V_{H2O} = 198\ ml$$

معادلة الاكسدة الارجاعية:

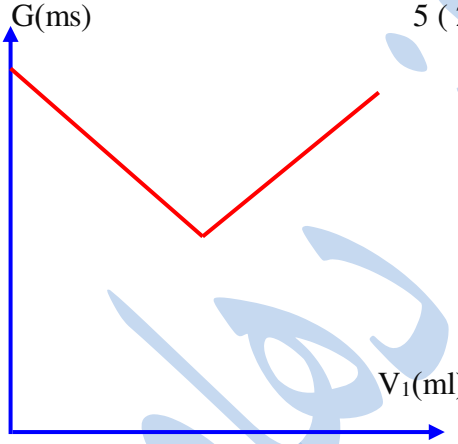
$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H_3O^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12H_2O$$

كتابة المعادلة الاجمالية للاكسدة الارجاعية:

$$10\ (Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + 2\ (K^+ + MnO_4^-) + 8\ (H_3O^+ + SO_4^{2-}) \longrightarrow$$

$$5\ (2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}) + 2\ (Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + (2K^+ + SO_4^{2-}) + 24H_2O$$

رسم المنحنى البياني ($G = f(V_1)$)



من البيان نلاحظ ان حجم ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) اللازم للمعايرة هو $V_{1eq} = 10.3ml$
وتبلغ الناقلية ادنى قيمة لها $G = 0.94ms$ وتمثل هذه النقطة نقطة التكافؤ .

تركيز محلول ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$):

$KMnO_4$; $C_2 = 10^{-3} mol/l$. $V_2 = 200ml$

$FeSO_4$; $C1 = ?$. $V_{1eq} = 10.3\ ml$

عند نقطة التكافؤ يكون .

$$\frac{C_1V_{1eq}}{2} = \frac{C_2V_2}{1} \longrightarrow C_1 = 0.097\ mol/l$$

$$\longrightarrow C_1 \approx 0.1\ mol/l$$

www.dzexams.com