

اکسایش و کاهش (اکسیداسیون و احیا)

- هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود پس از پایان این فصل بتواند :
- ۱- واکنشهای اکسایش و کاهش را توضیح دهد.
 - ۲- عدد اکسایش را تعریف و تعیین نماید.
 - ۳- واکنشهای اکسایش و کاهش را از راه نیم واکنش و تغییر عدد اکسایش موازنه کند.

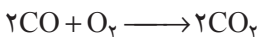
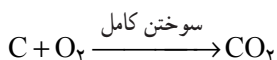
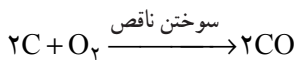
۱- ۵- تعریف واکنشهای اکسایش و کاهش

واژه‌ی اکسایش از لحاظ تاریخی برای واکنشهایی به کار می‌رفته که در آنها اکسیژن با ماده‌ای دیگر ترکیب می‌شده است. در مقابل، واژه‌ی کاهش برای واکنشهایی به کار می‌رفته که شامل جدا کردن اکسیژن از یک ترکیب بوده است.

بنابه تعریف قدیمی اکسایش فرایندی است که در آن یک عنصر یا یک ترکیب شیمیایی با اکسیژن ترکیب می‌شود.

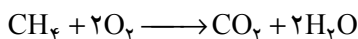
مثال:

الف- واکنشهای سوختن زغال و ترکیب کربن منواکسید با اکسیژن



کربن در واکنش فوق اکسیژن می‌گیرد و به ترتیب به گاز کربن منوکسید کربن و گاز کربن دیوکسید اکسید می‌شود، همچنین کربن منوکسید در واکنش با اکسیژن به کربن دیوکسید اکسید شده است.

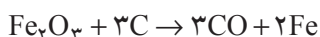
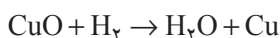
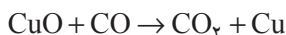
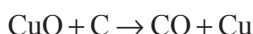
ب – واکنش سوختن کامل گاز متان



گاز CH_4 اکسیژن گرفته و به کربن دیوکسید اکسید شده است.

از سوی دیگر، کاهش یک ماده بنابه تعریف قدیمی، شامل از دست دادن اکسیژن و یا گرفتن هیدروژن است. به مثالهای زیر توجه کنید :

الف – کاهش اکسیدهای فلزی با زغال یا کربن منوکسید و یا هیدروژن

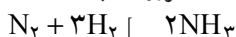


که هر کدام از اکسیدهای فلزی فوق به دلیل اینکه اکسیژن خود را از دست داده اند، کاهیده شده اند در مقابل C، CO و H_2 اکسید شده اند زیرا اکسیژن به دست آورده اند و چون عمل کاهش اکسیدهای فلزی به وسیله ی آنها انجام شده است، این مواد کاهنده هستند.

بنابراین، هر ماده ای که اکسید شود، کاهنده و بر عکس، هر ماده ای که کاهیده شود، خود اکسیدکننده است.

ب – واکنش تشکیل آمونیاک از ترکیب نیتروژن با هیدروژن

کانالیزور مناسب

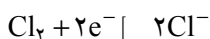
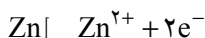


در اینجا نیتروژن کاهیده شده است، زیرا هیدروژن می گیرد و هیدروژن اکسید شده است.

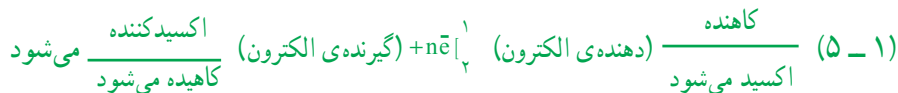
مفهوم جدید واکنشهای اکسایش و کاهش: امروزه با کشف ساختار اتم و آگاهی از نقش

الکترون در واکنشهای شیمیایی می توان واکنشهای اکسایش و کاهش را بر پایه رقابت برای گرفتن یا از دست دادن الکترون توضیح داد.

واکنشهای اکسایش و کاهش شبیه واکنشهای اسید و باز هستند، با این تفاوت که در واکنشهای اسید و باز مبادله ی پروتون صورت می گیرد، در حالی که در واکنشهای اکسایش و کاهش، ذره ی مبادله شده، الکترون است. برای مثال،



بنابراین، ارتباط بین جسم اکسیدکننده و جسم کاهنده را می‌توان به صورت زیر نشان داد :



بنابه تعریف جدید در واکنشهای اکسایش و کاهش، اجسامی را اکسیدکننده گویند که تمایل به جذب الکترون دارند (گیرنده‌ی الکترون) و برعکس، کاهنده‌ها اجسامی هستند که تمایل به از دست دادن الکترون دارند (دهنده‌ی الکترون).

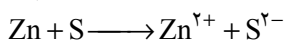


تعالیل ۵-۱ به خوبی نشان می‌دهد که وقتی اکسیدکننده‌ای الکترون می‌گیرد، به یک کاهنده تبدیل می‌شود؛ و وقتی کاهنده‌ای الکترون از دست می‌دهد، یک جسم اکسیدکننده به وجود می‌آید. به این ترتیب تعادل ۵-۱ را یک دستگاه اکسایش – کاهش می‌نامند. پس اگر اکسیدکننده را به Ox و احیاءکننده را به R نمایش دهیم تعادل ۵-۱ را می‌توان چنین نوشت :

$\text{Ox} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{R}$ ساده‌ترین واکنشهای اکسایش – کاهش شامل تشکیل یک ماده‌ی مرکب از عناصر سازنده‌ی آن و نیز آزاد شدن یک عنصر از ترکیبات آن به وسیله‌ی عناصر دیگر است. به مثال زیر توجه نمایید. تشکیل روی سولفید از واکنش بین گوگرد و فلز روی را می‌توان با معادله‌ی زیر نشان داد.



این واکنش را می‌توان به صورت دو نیم واکنش زیر نشان داد :



۵-۲- عدد اکسایش^۱ و محاسبه‌ی آن

شیمیدانها برای مشخص کردن بارالکتریکی آنها در یک ترکیب شیمیایی و سهولت پیگیری تغییرات بار الکتریکی آنها در یک واکنش اکسایش – کاهش یک طرح قراردادی به نام اعداد یا

^۱ – Oxidation Number or Oxidation State.

حالت‌های اکسایش را پیشنهاد کرده‌اند. مطابق این طرح، عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب شیمیایی، بار الکتریکی منفی یا مثبتی است که برحسب قرارداد برای اتم آن عنصر در نظر می‌گیرند. برای در نظر گرفتن این بار الکتریکی باید به قطبیت پیوندهای میان اتمها توجه کرد. در یک ترکیب دو تایی که با پیوند یونی (پیوند الکترووالانسی) تشکیل شده است، مانند ZnS یا NaCl عدد اکسایش هر اتم با بار الکتریکی یون حاصل از آن اتم برابر است. در ZnS عدد اکسایش S برابر ۲- و عدد اکسایش Zn برابر ۲+ است و عدد اکسایش کلر در NaCl برابر ۱- و عدد اکسایش Na مساوی ۱+ است.

در ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، تمام الکترونها هر پیوند کووالانسی قطبی به اتم الکترونگاتیوتر نسبت داده می‌شود و آن‌گاه عدد اکسایش هر یک از اتمها در آن ترکیب تعیین می‌شود. مثلاً در مولکول HCl که یک مولکول قطبی است به دلیل اینکه اتم کلر الکترونگاتیوتر از اتم هیدروژن است هر دو الکترون پیوندی به اتم کلر نسبت داده می‌شود و از آن‌جا عدد اکسایش کلر و هیدروژن در مولکول HCl به ترتیب برابر ۱- و ۱+ است. در مولکولهای غیرقطبی که از اتمهای مشابه با پیوند کووالانسی تشکیل شده‌اند، مانند مولکول Cl_2 ، چون اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم برابر صفر می‌باشد، الکترونها پیوندی به‌طور مساوی میان این دو اتم تقسیم شده و عدد اکسایش کلر در مولکول Cl_2 برابر صفر است.

با در نظر گرفتن مطالب فوق، درجه‌ی اکسایش یک عنصر در یک ترکیب را بدون توجه به ماهیت پیوند در آن ترکیب می‌توان به‌صورت زیر تعریف نمود:

عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب، بار الکتریکی است که اتم آن عنصر می‌گیرد وقتی که تمام پیوندهای موجود در آن شکسته شود. یا به زبانی دیگر، گویی تمام پیوندها را یونی فرض می‌کنیم. **تبصره:** طبق قرارداد بین‌المللی اعداد ۱، ۲ و ۳ برای نشان دادن بار یون و اعداد رومی را برای نشان دادن عدد اکسایش به کار می‌برند. به‌عنوان مثال، در یون $Mn^{2+}(aq)$ عدد اکسایش منگنز II+ و در یون MnO_4^- عدد اکسایش منگنز به طریقی که بعداً خواهید دید VII+ است.

به‌طورکلی می‌توان قواعد زیر را برای تعیین اعداد اکسایش به کار برد:

۱- عدد اکسایش هر عنصر در حالت آزاد صفر است. عدد اکسایش Fe در فلز آهن به‌عنوان عنصر به حالت آزاد صفر است. همچنین عدد اکسایش کلر در Cl_2 مساوی صفر و عدد اکسایش فسفر در مولکولهای P_4 مساوی صفر است.

۲- هرگاه یک یون ساده دارای بار $+n$ باشد درجه اکسایش آن عنصر در آن یون $+N$ است و هرگاه یک یون ساده دارای بار $-n$ باشد درجه‌ی اکسایش آن عنصر در آن یون $-N$ است. مثلاً

درجه‌ی اکسایش روی در $Zn^{2+}_{(aq)}$ مساوی II+ است و درجه‌ی اکسایش گوگرد در یون $S^{2-}_{(aq)}$ مساوی با II- است.

۳- عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب یا مولکول به طریق زیر محاسبه می‌گردد:

مولکولها خنثی هستند پس مجموع جبری اعداد اکسایش همه اتم‌های شرکت کننده در مولکول مساوی صفر است و اگر مواجه با یک یون چند اتمی باشیم، مجموع جبری اعداد اکسایش اتمهای شرکت کننده در آن یون چند اتمی برابر با بار یون است. با استفاده از این قاعده و با در نظر گرفتن مطالب زیر می‌توان درجه اکسایش را در مولکولها یا یونهای چند اتمی محاسبه کرد.

الف - هیدروژن در همه‌ی ترکیبات خود دارای درجه‌ی اکسایش +۱ می‌باشد به جز در هیدریدها که عدد اکسایش هیدروژن -۱ است. مثلاً در NaH (سدیم هیدرید) که عدد اکسایش هیدروژن -۱ است.

ب - فلزات قلیایی در همه‌ی ترکیبات خود دارای عدد اکسایش +۱ و فلزات قلیایی خاکی در تمام ترکیباتشان دارای عدد اکسایش +۲ هستند.

ج - اکسیژن در همه‌ی ترکیبات خود دارای عدد اکسایش -۲ است، به جز در پراکسیدها مثلاً باریم پراکسید (BaO_2) که عدد اکسایش اکسیژن -۱ است، و در سوپراکسیدها مانند KO_2 که عدد اکسایش اکسیژن $-\frac{1}{2}$ و در ازونیدها مانند KO_3 (پتاسیم ازونید) عدد اکسایش اکسیژن $-\frac{1}{3}$ است. همچنین در ترکیبات اکسیژن دار فلوئور عدد اکسایش اکسیژن +۲ است مانند OF_2 .

حال با استفاده از قواعد فوق می‌توانیم اعداد اکسایش اتمها را در ترکیبات و یونهای مختلف محاسبه کنیم. مثال زیر نحوه‌ی انجام این کار را نشان می‌دهد:

مثال: اعداد اکسایش اتم عناصر زیر را در ترکیبات و یونهای داده شده، حساب کنید.

الف - Cr در $Cr_2O_7^{2-}$ ب - S در Na_2SO_4

ج - N در NO_3^- د - S در H_2SO_3

حل:

الف - Cr در $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2x + 7(-2) = -2 \quad x = +6$$

ب - S در Na_2SO_4 :

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0 \quad x = +6$$

ج - N در NO_3^- :

$$x + 3(-2) = -1. \quad x = +5$$

د - S در H_2SO_3 :

$$2(+1) + x + 3(-2) = 0. \quad x = +4$$

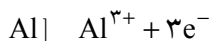
توجه داشته باشید که در یک واکنش اکسایش - کاهش، اکسایش با افزایش عدد اکسایش و کاهش با کاهش عدد اکسایش همراه است.

اکسایش = افزایش عدد اکسایش

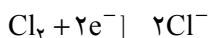
کاهش = کاهش عدد اکسایش

این تعریف با تعریف قبلی مبنی بر از دست دادن الکترون برای اکسایش و به دست آوردن الکترون برای کاهش هماهنگ است.

به عنوان مثال، در نیم واکنش زیر



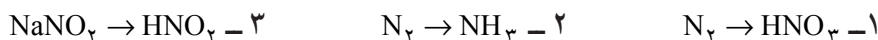
می گوئیم که آلومینیوم اکسید شده است. Al الکترون از دست می دهد و عدد اکسایش آن از صفر به +3 افزایش می یابد و نیز در نیم واکنش زیر :



حالت اکسایش کلر از صفر در مولکول Cl_2 به -1 در یون کلرید تغییر یافته و در نتیجه Cl_2 کاهش شده است.

تعریف اکسایش - کاهش بر حسب تغییر عدد اکسایش، در مورد نیم واکنشهای پیچیده تر، به آسانی به کار می رود. مثال زیر نحوه ای انجام این کار را نشان می دهد.

مثال: در هر یک از تبدیلات زیر مشخص کنید که نیتروژن اکسید شده یا کاهش شده است.



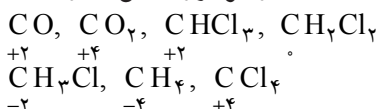
حل:

۱- عدد اکسایش نیتروژن در N_2 صفر است و عدد اکسایش آن در HNO_3 برابر +5 می باشد. بنابراین عدد اکسایش N از صفر به +5 افزایش یافته و اکسید شده است.

۲- عدد اکسایش نیتروژن در N_2 صفر است و در NH_3 برابر -3 است. بنابراین حالت اکسایش N از صفر به -3 کاهش یافته و کاهش شده است.

۳- عدد اکسایش نیتروژن در $NaNO_2$ برابر +3 و در HNO_2 نیز +3 می باشد. بنابراین عدد اکسایش N تغییر نکرده است.

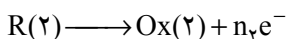
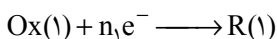
۱- عدد اکسایش کربن در ترکیبات زیر داده شده است. در هر مورد دلیل آن را بیان کنید.



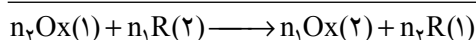
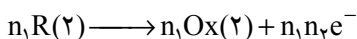
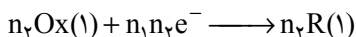
و نیز ظرفیت کووالانسی کربن را در هر یک از ترکیبات فوق تعیین کنید. می دانیم تعداد الکترونی که یک اتم مانند کربن در ترکیبات بالا به اشتراک می گذارد ظرفیت کووالانسی آن اتم نامیده می شود. ۲- آیا ظرفیت هر عنصر با عدد اکسایش آن برابر است؟ پاسخ خود را با ذکر دلیل بیان کنید.

۳-۵- اصول کلی موازنه‌ی معادله‌ی واکنشهای اکسایش - کاهش

روش اول - موازنه به طریق تنظیم نیم واکنشها: الکترون به حالت آزاد موجود نیست. برای اینکه اکسیدکننده‌ای مانند Ox (۱) بتواند الکترون گیرد باید در حضور کاهنده‌ای مناسب مانند R(۲) قرار گیرد:



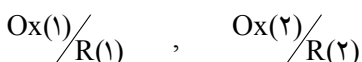
هر واکنش اکسایش - کاهش از جمع دو نیم واکنش یا دو نیم پیل حاصل می گردد که باید نیم واکنشها را در ضرایب مناسب ضرب نماییم تا الکترونهای ایجاد شده با الکترونهای گرفته شده مساوی گردد.



به خاطر دارید که R(۱) و Ox (۱) یک دستگاه اکسایش و کاهش، R(۲) و Ox(۲) نیز یک دستگاه اکسایش - کاهش است. پس در یک واکنش اکسایش و کاهش الزاماً مواجه با دو دستگاه اکسایش و کاهش می باشیم.

یک دستگاه اکسایش و کاهش را معمولاً بدین طریق نمایش می دهند.

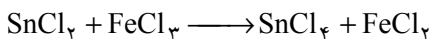
پس در واکنش اکسایش کاهش بالا، دو دستگاه اکسایش و کاهش عبارتند از:



مثالهای زیر نحوه‌ی موازنه‌ی واکنشهای اکسایش و کاهش را به روش تنظیم نیم واکنشها روشن می سازد:

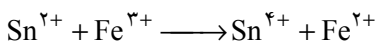
مثال ۱: موازنه‌ی معادله‌ی اکسایش قلع (II) کلرید به کمک آهن (III) کلرید:

هرگاه قطره قطره محلول بی‌رنگ قلع (II) کلرید را بر محلول زرد رنگ آهن^۱ (III) کلرید بریزیم



به محلول تقریباً بی‌رنگی می‌رسیم که شامل قلع (IV) کلرید و آهن (II) کلرید است.

از آنجا که یونهای کلرید در آغاز و پایان واکنش وجود دارند لذا برای سهولت موازنه می‌توان آنها را از دو طرف معادله حذف کرد (معمولاً این‌گونه یونها را که نقشی در واکنش اصلی اکسایش-کاهش ندارند «یونهای ناظر» می‌نامند) بنابراین به نوشتن واکنش اکسایش کاهش کاتیونهای شرکت‌کننده در واکنش اصلی اکتفا می‌کنیم:



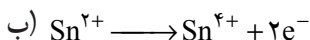
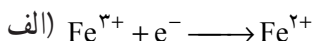
حال برای موازنه به ترتیب زیر عمل می‌نماییم:

۱- واکنش را می‌نویسیم (واکنش باید به‌طور تجربی برای ما معلوم باشد یا به عبارت دیگر نوشتن معادله‌ی واکنش اکسایش کاهش با مجسم نمودن مواد اولیه و مواد حاصل)

۲- تشخیص عنصر اکسید شده و عنصر کاهشیده شده و حد پیشرفت عمل:

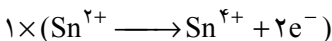
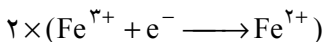
عنصر کاهشیده شده آهن می‌باشد و درجه‌ی اکسایش از ۳+ به ۲+ تنزل می‌کند. عنصر اکسید شده قلع است که درجه اکسایش آن از ۲+ به ۴+ پیشرفت می‌کند.

۳- نوشتن نیم‌واکنش برای عناصری که تغییر درجه‌ی اکسایش می‌دهند:

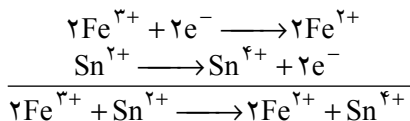


۴- تعیین ضرایب در نیم‌واکنشها به‌طوری که الکترونهای مبادله شده برابر باشد.

پس نیم‌واکنش (الف) را باید در ۲ و نیم‌واکنش (ب) را باید در ۱ ضرب کنیم.



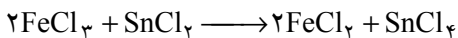
۵- دو نیم‌واکنش را با هم جمع می‌کنیم:



۶- تکمیل موازنه اگر لازم باشد یا نوشتن معادله‌ی کامل واکنش شامل یونهای ناظر (در مثال

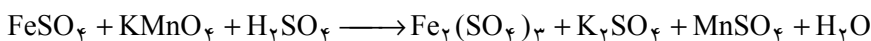
فوق یون کلرید)

۱- آهن (III) کلرید در محلولهای غلیظ آجری رنگ می‌باشد. قابل ذکر است که $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ بی‌رنگ است.



مثال ۲: موازنه‌ی معادله‌ی واکنش کاهش پتاسیم پرمنگنات توسط آهن (II) سولفات در محیط سولفوریک اسید (هرگاه قطره قطره به محلول آهن (II) سولفات در مجاورت سولفوریک اسید، پتاسیم پرمنگنات بیافزاییم رنگ بنفش پتاسیم پرمنگنات از بین می‌رود):

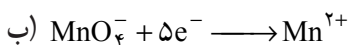
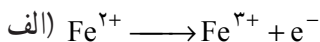
۱- واکنش را می‌نویسیم (نوشتن معادله‌ی واکنش با مجسم نمودن مواد اولیه و مواد حاصل)



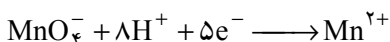
۲- تشخیص عنصر اکسید شده و عنصر کاهش داده و حد پیشرفت عمل.

عنصر اکسید شده آهن می‌باشد و درجه‌ی اکسایش آن از ۲+ به ۳+ پیشرفت می‌کند و عنصر کاهش داده منگنز است که عدد اکسایش آن از ۷+ به ۲+ تنزل می‌یابد. ملاحظه می‌کنید که سایر عناصر موجود در واکنش تغییر عدد اکسایش نداده‌اند.

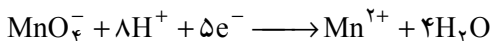
۳- نوشتن نیم‌واکنش اکسایش و کاهش برای عناصری که تغییر درجه اکسایش می‌دهند:



چون واکنش در محیط اسیدی انجام می‌گیرد، ما می‌توانیم در صورت نیاز یونهای H^+ یا مولکولهای آب را به هر یک از دو طرف نیم‌واکنش اضافه کنیم، چون اتم‌های اکسیژن موجود در KMnO_4 تغییر عدد اکسایش نداده است، با توجه به معادله واکنش درمی‌یابیم که یونهای H^+ را باید به سمت چپ و مولکولهای آب را به سمت راست نیم‌واکنش اضافه کنیم. تنها شیوه برای موازنه بار در هر دو سوی این نیم‌واکنش افزودن ۸ یون H^+ به سمت چپ نیم‌واکنش (ب) می‌باشد:

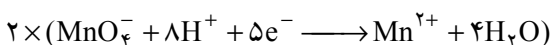
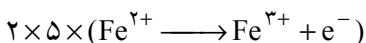


و نیز تنها شیوه برای موازنه‌ی تعداد اتم‌های اکسیژن افزودن چهار مولکول H_2O به سمت راست نیم‌واکنش است؛ پس در نهایت نیم‌واکنش (ب) بصورت زیر نوشته می‌شود:

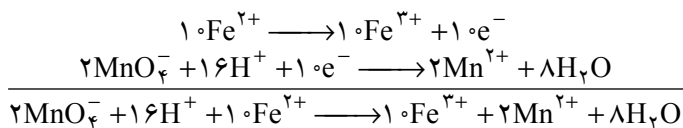


۴- تعیین ضرایب در نیم‌واکنشها به طوری که الکترونهای مبادله شده برابر باشند.

هر دو یون Fe^{2+} ، دو الکترون می‌دهند و به صورت آهن (III) سولفات درمی‌آیند و هر یک از یونهای منگنز (KMnO_4) پنج الکترون می‌گیرند. پس نیم‌واکنش (الف) را باید در 2×5 و نیم‌واکنش (ب) را باید در ۲ ضرب کرد.



۵- دو نیم واکنش را با هم جمع می کنیم :



۶- تکمیل موازنه اگر لازم باشد و یا نوشتن معادله ی کامل واکنش شامل یونهای ناظر

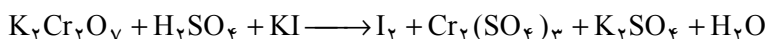


در مورد بند ۶ بهتر است یونی که بیشتر در دو طرف خود را نشان می دهد موازنه کنیم ؛ در مثال فوق در سمت راست ۱۸ یون سولفات موجود است، در سمت چپ هم باید همان ۱۸ یون سولفات را داشته باشیم ؛ پس باید $8\text{H}_2\text{SO}_4$ بگیریم و در نتیجه چون هیدروژنهای اسید به آب تبدیل می شود، در آن طرف هم ۸ مولکول آب خواهیم داشت و بنابراین عملاً معادله واکنش موازنه شده است.

مثال ۳: موازنه ی معادله ی واکنش کاهش پتاسیم دی کرومات، توسط پتاسیم یدید در محیط سولفوریک اسید.

هرگاه قطره قطره به محلول پتاسیم یدید در مجاورت سولفوریک اسید، پتاسیم دی کرومات نارنجی رنگ بیافزاییم رنگ قهوه ای I_2 ظاهر می گردد.

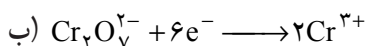
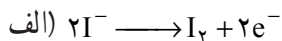
۱- واکنش را می نویسیم (نوشتن معادله واکنش با مجسم نمودن مواد اولیه و مواد حاصل)



۲- تشخیص عنصر اکسید شده و عنصر کاهیده شده و حد پیشرفت عمل.

عنصر اکسید شده یون یدید می باشد و درجه اکسایش آن از ۱- به صفر ترقی می یابد و عنصر کاهیده شده کروم است که عدد اکسایش آن از ۶+ به ۳+ تنزل می یابد. ملاحظه می کنید که سایر عناصر موجود در واکنش تغییر عدد اکسایش نداده اند.

۳- نوشتن نیم واکنش اکسایش و کاهش برای عناصری که تغییر درجه اکسایش می دهند :

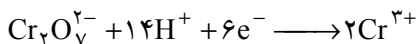


(به علت آن که هر یون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ حاوی دو اتم کروم است که بایستی از عدد اکسایش ۶+

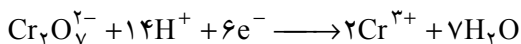
به ۳+ کاهیده شود لذا در نیم واکنش (ب) شش الکترون مصرف می شود.)

چون واکنش در محیط اسیدی انجام می گیرد، ما می توانیم در صورت نیاز یونهای H^{+} یا مولکولهای آب را به هر یک از دو طرف نیم واکنش اضافه کنیم چون اتمهای اکسیژن موجود در $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ تغییر عدد اکسایش نداده است، با توجه به معادله ی واکنش درمی یابیم که یونهای H^{+}

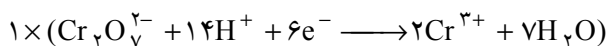
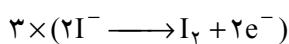
را باید به سمت چپ و مولکولهای آب را به سمت راست نیم واکنش اضافه کنیم. تنها شیوه برای موازنه ی بار در هر دو سوی این نیم واکنش افزودن ۱۴ یون H^+ به سمت چپ واکنش (ب) می باشد :



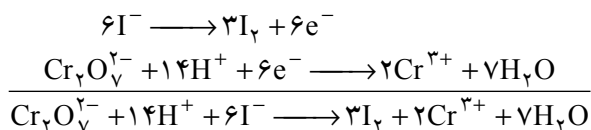
و نیز تنها روش برای موازنه ی تعداد اتم های اکسیژن افزودن هفت مولکول H_2O به سمت راست نیم واکنش است پس در نهایت نیم واکنش (ب) بصورت زیر نوشته می شود :



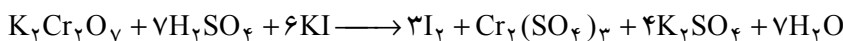
۴- تعیین ضرایب دو نیم واکنش به طوری که الکترونها ی حاصل به کار رفته برابر باشند. پس باید نیم واکنش (الف) را در ۳ و نیم واکنش (ب) را در ۱ ضرب کنیم.



۵- دو نیم واکنش را با هم جمع می کنیم :



۶- تکمیل موازنه اگر لازم باشد و یا نوشتن معادله کامل واکنش شامل یونها ی ناظر



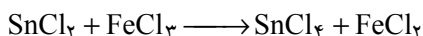
در مورد بند ۶ بهتر است یونی را موازنه کنیم که بیشتر در دو طرف، خود را نشان می دهد. در مثال فوق در سمت راست ۷ یون سولفات موجود است، در سمت چپ هم باید همان ۷ یون سولفات را داشته باشیم پس باید $7H_2SO_4$ بگیریم.

در نتیجه چون هیدروژنها ی اسید به آب تبدیل می شود در آن طرف هم ۷ مولکول آب خواهیم داشت بنابراین عملاً معادله واکنش موازنه شده است.

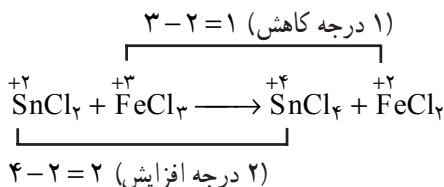
روش دوم — موازنه ی معادله ی واکنشهای اکسایش — کاهش به روش محاسبه تغییر

عدد اکسایش: استفاده از نیم واکنشها برای موازنه ی معادله ی واکنشهای اکسایش و کاهش شاید تا اندازه ای مشکل و وقت گیر باشد. برای سهولت می توان از تغییر اعداد اکسایش استفاده کرد. این روش در اصل مبنی بر داد و ستد الکترونها است. برای درک مطلب به مثالهای زیر توجه کنید :

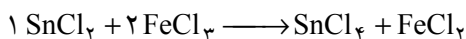
مثال ۱: موازنه ی معادله ی اکسایش قلع (II) کلرید به کمک آهن (III) کلرید



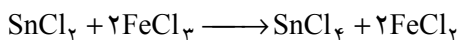
الف - در این روش ابتدا عدد اکسایش گونه‌های شرکت‌کننده در واکنش و مواد حاصل را تعیین نموده، در نتیجه تغییر عدد اکسایش آنها را حساب می‌کنیم:



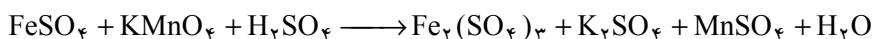
ب - به منظور یکسان کردن تعداد الکترونهای داده شده و گرفته شده، نقصان عدد اکسایش ماده‌ی اکسیدکننده یعنی Fe^{3+} ضرب ماده‌ی کاهنده یعنی Sn^{2+} قرار می‌دهیم و افزایش عدد اکسایش ماده‌ی کاهنده یعنی Sn^{2+} را ضرب ماده‌ی اکسیدکننده یعنی Fe^{3+} در نظر می‌گیریم:



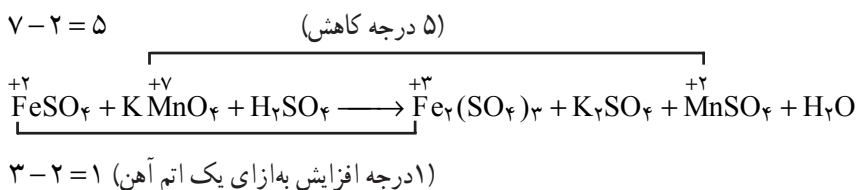
ج - با مشخص شدن این دو ضریب به سهولت می‌توان بقیه‌ی مراحل موازنه را انجام داد به این ترتیب که تعداد هر یک از اتم‌های فلزی آهن و قلع را در دو طرف معادله یکسان می‌کنیم (بر طبق قانون بقای جرم) و در صورتی که تعداد اتم‌های نافلزی کلر برابر نباشد، برابر می‌کنیم:



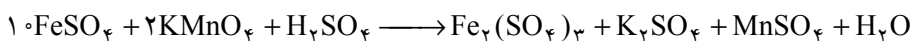
مثال ۲: موازنه‌ی معادله‌ی واکنش پتاسیم پرمنگنات توسط آهن (II) سولفات در محیط سولفوریک اسید



مشابه مثال ۱ هر یک از مراحل الف و ب و ج را انجام می‌دهیم:



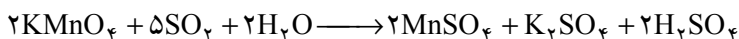
برای یکسان شدن کاهش عدد اکسیداسیون منگنز (در KMnO_4) با افزایش عدد اکسیداسیون آهن (در FeSO_4) باید واکنش بین ۵ اتم آهن (۵ مول FeSO_4) و یک اتم منگنز (۱ مول KMnO_4) برقرار گردد. اما با توجه به طرف دوم واکنش و در نظر گرفتن اینکه در هر مول $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ، دو اتم آهن وجود دارد؛ بنابراین عملاً واکنش مابین ۱۰ اتم آهن (۱۰ مول FeSO_4) و ۲ اتم منگنز (۲ مول KMnO_4) برقرار می‌گردد.



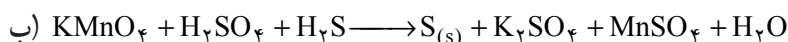
با مشخص شدن این دو ضریب به سهولت می‌توان بقیه‌ی مراحل موازنه را انجام داد :



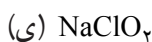
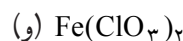
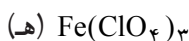
قابل توجه است در واکنشهای اکسایش کاهش هنگامی که یک اسید در سمت چپ بین مواد اولیه ظاهر می‌شود در سمت راست حتماً آب خواهیم داشت و برعکس هنگامی که در سمت راست اسید داریم، در سمت چپ باید آب بکار ببریم. به مثال زیر توجه کنید :



تمرین ۱: معادله‌ی واکنشهای زیر را با دو روش فوق موازنه کنید.



تمرین ۲: عدد اکسایش عناصری را که زیر آنها خط کشیده شده است، تعیین کنید.



۴-۵- اکی‌والان گرم مواد اکسیدکننده و کاهنده

تعیین اکی‌والان گرم (هم‌ارز گرم) مواد اکسیدکننده و کاهنده: از فصل محلولها و تعادلات

یونی به یاد دارید که اکی‌والان گرم هر ماده را مقداری از آن ماده دانستیم که معادل یک یون گرم H^+ باشد. و از این تعریف برای محاسبه‌ی اکی‌والان گرم اسیدها، بازها و نمکها استفاده کردیم.

در مورد اکی‌والان گرم مواد اکسیدکننده و کاهنده با استفاده از تعریف فوق می‌توان نوشت :

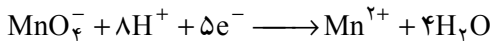
$\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{H}^0$ ، که هر یک مول الکترون معادل یک یون گرم H^+ است. بنابراین، به جای یک اتم H یک الکترون را می‌توانیم ملاک محاسبه قرار دهیم.

همان‌طور که از مثالهای بند ۳-۵ دریافتید در موازنه‌ی واکنشهای اکسایش - کاهش می‌توان برای سادگی به جای الکترونهای مبادله شده در این واکنشها از تغییر عدد اکسایش استفاده کرد. یعنی تغییر عدد اکسایش را برابر با تعداد الکترونهای مبادله شده دانست. بنابراین، برای به دست آوردن اکی‌والان گرم مواد اکسیدکننده و کاهنده باید وزن یک مول جسم اکسیدکننده یا کاهنده را به تغییر عدد اکسایش آنها در واکنش مورد نظر تقسیم کرد. یعنی :

$$n \cdot (\text{تغییر عدد اکسایش}) = \frac{\text{وزن یک مول}}{\text{وزن اکی والان گرم}} \quad (\text{اکسیدکننده یا کاهنده})$$

به مثالهای زیر توجه نمایید :

مثال ۱: اکی والان گرم KMnO_4 را در واکنشهای اکسایش - کاهش که در محیط اسیدی انجام می شوند به دست آورید.



پس

$$\text{Eq}_{\text{KMnO}_4} = \frac{1 \text{ mol } \text{KMnO}_4}{5} = \frac{158 \text{ g}}{5} = 31.6 \text{ g}$$

بنابراین، برای تهیه یک لیتر محلول نرمال از پتاسیم پرمنگنات باید 31.6 g آن را در آب مقطر حل کرده و حجم محلول را در بالن حجمی یک لیتری تا خط نشانه به یک لیتر رساند.

مثال ۲: اکی والان آهن (III) سولفات براساس نیم واکنش $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ برحسب مول کدام است؟

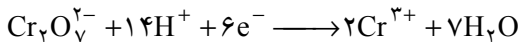
$$\frac{1}{4} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{1}$$

حل: گزینه ی (۱) درست است زیرا هر اتم آهن بنا به واکنش فوق یک درجه کاهیده شده است و چون آهن (III) سولفات، $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ، دارای دو اتم Fe است، بنابراین، تغییر عدد اکسایش آن $2 \times 1 = 2$ می باشد و

$$\text{Eq (برحسب مول)} = \frac{1}{2}$$

مثال ۳: اکی والان گرم پتاسیم دی کرومات در واکنشهای اکسایش کاهش را که در محیط اسیدی انجام می شود، حساب کنید :

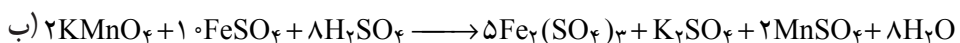
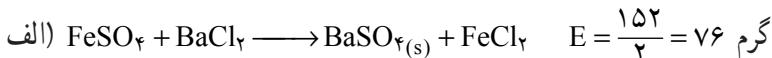
حل: به یاد دارید :



بنابراین

$$E = \frac{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ گرم}$$

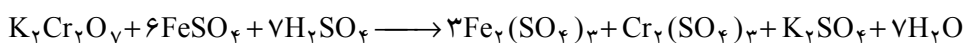
مثال ۴: اکی والان گرم آهن (II) سولفات را در واکنشهای زیر حساب کنید :



$$E = \frac{152}{1} = 152 \text{ گرم}$$

مثال ۵: ۲۵ میلی لیتر از یک نمونه محلول آهن (II) سولفات در مجاورت سولفوریک اسید، ۱۲/۵ میلی لیتر پتاسیم دی کرومات ۱/۰ نرمال را بی رنگ می کند، نرمالیت و غلظت آهن (II) سولفات را حساب کنید :

حل:



$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad N_1 \times 25 = 0.1 \times 12.5 \quad N_1 = 0.05 \quad \text{نرمال}$$

از طرفی بین نرمالیت و غلظت وزنی و اکی والان گرم رابطه زیر برقرار است :

$$N = \frac{C}{E}$$

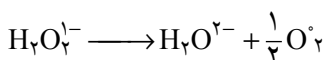
که C غلظت وزنی، E اکی والان گرم و N نرمالیت می باشد پس

$$C = N \times E = 0.05 \times \frac{152}{1} = 7.6 \text{ گرم در لیتر}$$

تبصره ۱: در مورد محلول بعضی از مواد گازی شکل و یا دارای توانایی آزاد کردن گاز، از اکی والان حجمی و ارزش حجمی نیز استفاده می شود. چون اکی والان گرم را معادل جرم مولکولی، تقسیم بر تغییر عدد اکسایش دانستیم، در مورد این گونه مواد می توان اکی والان حجمی را برابر حجم گاز آزاد شده از یک مول ماده تقسیم بر تغییر درجه ی اکسایش عنصر در آن ماده دانست.

ارزش حجمی هر محلول برابر حجم گازی است بر حسب لیتر (در شرایط متعارفی) که از هر لیتر محلول آزاد می شود، بین اکی والان حجمی (E_v) و ارزش حجمی (a) رابطه $a = N \cdot E_v$ برقرار است.

مثلاً در مورد هیدروژن پراکسید، اگر واکنش تجزیه ی آن را به صورت زیر بنویسیم :



در آن صورت، نیم مول یا ۱۱/۲ لیتر گاز از یک مول هیدروژن پراکسید به دست می آید. چون درجه اکسیداسیون هر اتم اکسیژن در این واکنش یک درجه تغییر می کند و در مولکول ئیدروژن پراکسید ۲ اتم اکسیژن وجود دارد، پس :

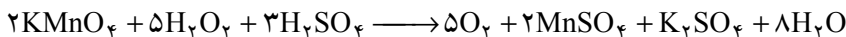
$$E_v = \frac{11.2}{2} = 5.6 \text{ لیتر} \quad \text{اکی والان حجمی پراکسید هیدروژن}$$

بنابراین هرگاه ارزش حجمی محلولی از هیدروژن پراکسید برابر ۵/۶ باشد، یک لیتر محلول آن توانایی آزاد کردن ۵/۶ لیتر گاز اکسیژن (در شرایط متعارفی) را داشته و چنین محلولی نرمال به شمار می رود.

مثال ۶: ۱ cc از یک محلول هیدروژن پراکسید در مجاورت سولفوریک اسید، می تواند

۲۵cc محلول نرمال پتاسیم پرمنگنات را بی‌رنگ کند. معادله‌ی واکنش را بنویسید. همچنین نرمالیه و ارزش حجمی هیدروژن پراکسید را حساب کنید.

حل:



$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad N_1 \times 10 = 1 \times 25 \quad N_1 = 2/5 \text{ نرمال}$$

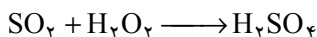
$$N = \frac{C}{E} \text{ یا } \frac{a}{E_v} \quad \begin{array}{l} \text{(ارزش حجمی به جای غلظت)} \\ \text{(اکی‌والان حجمی به جای اکی‌والان گرم)} \end{array}$$

$$2/5 = \frac{a}{5/6}$$

ارزش حجمی هیدروژن پراکسید مصرف شده $a = 2/5 \times 5/6 = 14$
ارزش حجمی که بدین طریق برای H_2O_2 محاسبه می‌شود، مربوط به تجزیه آب اکسیژنه به صورت



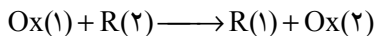
تبصره‌ی ۲: هیدروژن پراکسید (آب اکسیژنه) در برابر اجسام اکسیدکننده نقش یک کاهنده دارد و در برابر اجسام کاهنده به عنوان یک جسم اکسیدکننده عمل می‌نماید. به عنوان مثال در برابر پتاسیم پرمنگنات در محیط سولفوریک اسید نقش یک کاهنده و در برابر گاز گوگرد دی‌اکسید مطابق واکنش زیر:



نقش یک اکسیدکننده را داراست.

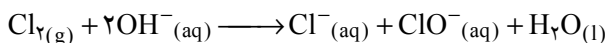
۵-۵- واکنشهای تسهیم نامتناسب^۱

می‌دانیم در یک واکنش اکسایش کاهش با دو دستگاه اکسایش و کاهش مواجه هستیم:



حال اگر در واکنش اکسایش کاهش ماهیت $\text{Ox}(1)$ و $\text{R}(2)$ یکسان باشد گوییم واکنش تسهیم نامتناسب صورت گرفته است. به مثالهای زیر دقت کنید.

مثال ۱: هرگاه گاز کلر را در محلول سود سرد و رقیق وارد کنیم واکنش زیر صورت می‌گیرد:



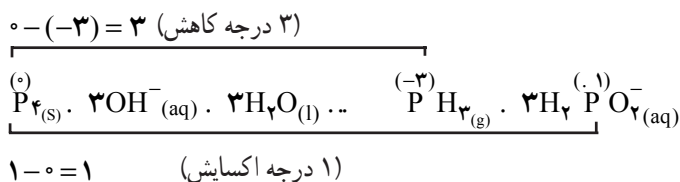
دو دستگاه اکسایش کاهش در واکنش فوق عبارتند از:

^۱— Disproportionation reactions



پس واکنش تسهیم نامتناسب، یک واکنش اکسایش کاهش است که گونه‌ای همزمان هم به عنوان اکسیدکننده و هم نقش کاهنده را داراست. در این واکنشها ماده‌ی واکنش دهنده حداقل باید دارای سه درجه اکسایش مختلف باشد.

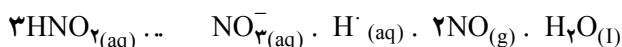
مثال ۲: فسفر در محیط قلیایی طبق واکنش زیر تسهیم نامتناسب می‌یابد:



سه درجه اکسایش مختلف برای فسفر در مثال بالا؛ (-۳)، (۰) و (۱) می‌باشد.

مثال ۳: نیترواسید HNO_3 با تبدیل به $(\text{N}^{+V})\text{NO}_3^{-}_{(aq)}$ و $(\text{N}^{-II})\text{NO}_{(g)}$ تسهیم نامتناسب

می‌یابد:



تمرین

۱- در هر یک از واکنشهای زیر معادله‌ی واکنش را بنویسید و با روش استفاده از تغییر عدد اکسایش آن را موازنه کنید.

الف - گاز H_2S در هوا می‌سوزد و SO_2 تولید می‌کند.

ب - گاز H_2S در هوا می‌سوزد و $\text{S}_{(s)}$ تولید می‌کند.

ج - اگر گاز H_2S را در محلول هیدروژن پراکسید، H_2O_2 ، وارد کنیم، گوگرد کلوئیدی رسوب می‌کند.

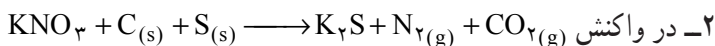
د - گاز کلر در محلول گرم و غلیظ سود وارد می‌شود سدیم کلرات و سدیم کلرید به دست می‌آید.

ه - محلول آهن (II) سولفات در مجاورت سولفوریک اسید در اثر محلول هیدروژن پراکسید به آهن (III) سولفات تبدیل می‌شود.

و - محلول آهن (II) سولفات در مجاورت سولفوریک اسید، محلول نارنجی رنگ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ را سبز رنگ می‌کند (به علت تشکیل یون Cr^{3+}).

ز - برای پاک کردن لکه‌ی ید از محلول سدیم تیوسولفات، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، استفاده می‌کنند.

این عمل سدیم تراتیونات، $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ، تولید می‌شود.

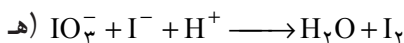
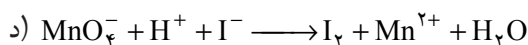
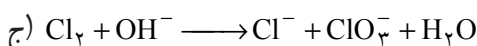
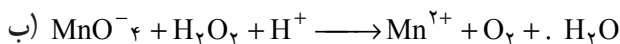
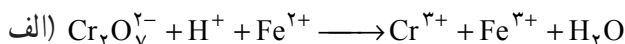


الف - کدام گونه به عنوان اکسیدکننده و کدام گونه به عنوان کاهنده عمل نموده است.

ب - واکنش فوق را به روش تغییر عدد اکسایش موازنه کنید.

۳- معادله‌ی واکنش اثر آب برسدیم هیدرید (NaH) را بنویسید و تعیین کنید کدام عنصر اکسید و کدام عنصر کاهیده می‌شود؟

۴- معادله‌های زیر را با روش نیم‌واکنش موازنه کنید.



۵- محلولی از حل کردن $2/168\text{g}$ آهن (II) سولفات در آب تهیه شده است. چه حجم محلول $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.500N برای واکنش با محلول FeSO_4 لازم است؟ (در محیط سولفوریک اسید)
۶- چند گرم KMnO_4 برای اکسید کردن 1.00g FeSO_4 لازم است؟ (در محیط سولفوریک اسید)

۷- چه حجم گاز H_2S در شرایط متعارفی برای واکنش با 1.00mL محلول نیتریک اسید 2N لازم است؟ (در این شرایط گاز H_2S اکسید به گوگرد صفر می‌گردد).

۸- محلول 0.1% مولار پتاسیم پرمنگنات و محلول 2% مولار FeSO_4 در اختیار داریم. 1.0mL از محلول FeSO_4 را در یک ارلن‌مایر ریخته و به آن سولفوریک اسید اضافه می‌کنیم. سپس از بورت قطره قطره محلول پتاسیم پرمنگنات فوق را به آن اضافه می‌کنیم. چه حجم محلول پتاسیم پرمنگنات در این سنجش حجمی مصرف می‌شود؟
۹- معادله‌ی واکنش زیر را از طریق عدد اکسایش موازنه کنید.



۱۰- واکنش زیر را موازنه کنید.

