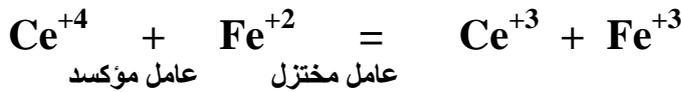


3. تسحيحات الأكسدة والإختزال – Oxidation – Reduction Titration :-

يتطلب التطبيق الناجح لتفاعل التأكسد – والإختزال في التحليل الحجمي من ضمن أشياء أخرى ، وسائل لكشف نقطة التكافؤ ، كذلك يجب دراسة التغيرات التي تحدث أثناء المعايرة والأهتمام بالتغيرات الصريحة الواضحة في منطقة نقطة التكافؤ .
 التأكسد :- هو عملية فقدان الإلكترونات أو زيادة عدد التأكسد .
 الإختزال :- هو عملية اكتساب الإلكترونات أو نقصان عدد التأكسد .
 العامل المؤكسد :- هو المركب أو المادة التي تؤكسد غيرها (تختزل هي) أي تكسب إلكترونات (تعاني إختزال) كما في ايون السيريوم Ce^{+4} .
 العامل المختزل :- هو المركب أو المادة التي تختزل غيرها (تتأكسد هي) أي تفقد إلكترونات (تعاني تأكسد) كما في ايون الحديدوز Fe^{+2} .



جهد التكافؤ (جهد نقطة التكافؤ) :-

يعد جهد نظام التأكسد – الإختزال مهماً في نقطة التكافؤ خاصة من ناحية إختيار الدليل كما إن حساب جهد التكافؤ هو أيضاً فريد من نوعه لعدم وجود معلومات نسبية كافية لإستعمالها مباشرة من معادلة نيرنست لاي من عمليتي الخليتين النصفيتين Half Cell على سبيل المثال في معايرة الحديد (II) السيريوم (III) يمكن حساب التركيز الفورمالي F للسيريوم (III) وللحديد (II) في نقطة التكافؤ بسهولة من ناحية أخرى فإن تركيز كل من Fe^{+2} & Ce^{+3} صغير جداً ومتشابه عددياً ويمكن حساب تركيز كل صنف حسب معادلة نيرنست :-

$$E_{eq} = E^0 Ce^{+4} - 0.0591 \text{ Log } \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

$$E_{eq} = E^0 Fe^{+3} - 0.0591 \text{ Log } \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

وبعد من الخطوات الرياضية تشتق معادلة جهد نقطة التكافؤ :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 Ce^{+4} + E^0 Fe^{+3}}{2}$$

وبالنسبة لتفاعل Fe^{+2} مع البرمنغنات :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 Fe^{+3} + 5E^0 MnO_4}{6} - \frac{0.0591}{6} \text{ Log } \frac{1}{[H^+]^8}$$

ومعادلة جهد نقطة التكافؤ هي :-

$$A_{\text{oxd.}} + B_{\text{red.}} + nH^+ = C_{\text{oxd.}} + D_{\text{red.}}$$

$$A E^0_{\text{red.}} + B E^0_{\text{oxd.}} \quad 0.0591 \quad 1$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{B + A}{B + A} - \frac{1}{[H^+]^n} \text{Log} \frac{1}{[H^+]^n}$$

حيث B , C , D , n عدد المولات .

ان الفائدة من ايجاد جهد نقطة التكافؤ هو اختيار الدليل المناسب أو معرفة الجهد الذي يحدث عنده التكافؤ في حال استخدام أجهزة المجهاد أو PH .

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml من 0.01 M Fe^{+2} مع 0.01 M F Ce^{+4} افرض ان تركيز H_2SO_4 هو 0.1 F ؟

أ. قبل إضافة Ce^{+4} (لا يحتوي ايونات Ce) وإنما يحتوي كمية قليلة من ايونات Fe^{+3} المتأكسدة بفعل الجو بالإضافة الى Fe^{+2} لذلك لا تستطيع حساب الجهد قبل إضافة الكاشف المسحح Ce^{+4} .
ب. بعد إضافة 5 ml من Ce^{+4} :-

$$[\text{Ce}^{+3}] = \frac{50 \times 0.1}{50 + 5} = \frac{0.50}{55.0}$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Ce}^{+3}] = \frac{0.50}{55.0}$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{(50.0 \times 0.05) \text{ Fe}^{+2} - (5.0 \times 0.1)}{50 + 5.0} + [\text{Ce}^{+4}] = \frac{2.00}{55.0}$$

يمكن حساب جهد التكافؤ باستعمال إحدى المعادلتين :-

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Ce}^{+4}} - 0.0591 \text{Log} \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Fe}^{+3}} - 0.0591 \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

المعادلة الثانية ملائمة أكثر لهذه الحسابات لأن التركيزين الواردين فيها معلومان بدقة مقبولة ، لذلك ولتعويض تركيز الحديد (III) والحديد (II) نحصل على :-

$$E = + 0.68 - 0.0591 \text{Log} \frac{200}{55.0} = + 0.64 \text{ V}$$

$$E = + 0.68 - 0.0591 \text{Log} \frac{0.500}{55.0}$$

ج. جهد نقطة التكافؤ :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 \text{Ce}^{+4} + E^0 \text{Fe}^{+3}}{2} = \frac{+1.44 + 0.68}{2} = +1.06 \text{ V}$$

د. بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 25.10 ml من الكاشف) :-

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{25.0 * 0.10}{25.10 + 50} - [\text{Fe}^{+2}] = \frac{2.50}{75.10} = [\text{Ce}^{+3}]$$

$$[\text{Ce}^{+4}] = \frac{(25.10 * 0.10)\text{Ce}^{+4} - (50.0 * 0.05)\text{Fe}^{+2}}{25.10 + 50.00} + [\text{Fe}^{+2}] = \frac{0.010}{75.10}$$

$$E = E \text{Ce}^{+4} - 0.0591 \text{ Log} \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$$

$$E = +1.444 - 0.0591 \text{ Log} \frac{2.50}{0.010} = +1.30 \text{ V}$$

دلائل التأكسد والاختزال **Oxidation – Reduction Indicators** :-

هناك ثلاث أنواع من الدلائل هي :-

1. **الدلائل النوعية Specific Indicators** :-

وتتفاعل مع أحد مكونات المعايرة وأهمها النشا حيث يتكون معقد أزرق غامق اللون مع ايون ثلاثي اليوديد (I_3^-) يستخدم هذا المعقد كمؤشر لنقطة النهاية في المعايرات التي يستخدم فيها اليود مادة ناتجة أو مستهلكة . ومن الدلائل النوعية الأخرى ثايوسيانات البوتاسيوم الذي يمكن استخدامه في معايرة الحديد (III) مع محاليل كبريتات التيتانيوم (III) حيث في نقطة التكافؤ يختفي معقد ثايوسيانات الحديد (III) مما يسبب نقصاناً ملحوظاً في تركيز Fe^{+3} عند نقطة التكافؤ وهناك دليل ذاتي **Self Indicator** مثل KMnO_4 حيث عودة لونها الأصلي دلالة على إنتهاء التفاعل .

2. **دلائل التأكسد – الإختزال الحقيقية** :-

وتستجيب لجهد النظام بدلاً من ظهور أو إختفاء فصيل معين خلال المعايرة .
يمكن ايجاد شرط تغير اللون النهائي النموذجي من معادلة نيرنست :-

$$E = E^0 \pm \frac{0.0591}{N}$$

تقترح المعادلة أعلاه بأنه يمكن كشف تغير لون الدليل النموذجي عندما يسبب المسحح تغيراً في جهد النظام مقداره ($0.118 / n$) فولت تقريباً ولمعظم الدلائل $n = 2$ فإن 0.059 فولت كافياً لملاحظة تغير اللون عند نقطة التكافؤ ومن هذه المعقدات اورثوفيناثرولينات الحديد (يسمى فيروين أيضاً Ferroin) ثنائي فينايل أمين ومشتقاته للحديد أيضاً وأزرق المثلين .

3. الطرق الجهازية (دلائل آلية) :-

مثل جهاز PH أو المجهاد حيث يتم جعل الأنااليت جزءاً من الخلية :- قطب بلاتين والمحلول المجهول والقطب المرجع (Analyte □ Reference Electrode □ قطب PH).

تسحيحات الأكسدة – الإختزال المتضمنة اليود :-

الايودومترية Iodometry

يعد ايون اليوديد I^- عاملاً مختزلاً معتدلاً الفعالية ويستعمل بكثرة في تحليل وتقدير العوامل المؤكسدة .



وهي طريقة غير مباشرة حيث يستعمل محلول ثايوكبريتات الصوديوم أو حامض الزرنيخوز القياسي لمعايرة اليود المتحرر عندما تتفاعل المادة المؤكسدة مع زيادة غير مقاسة من يوديد البوتاسيوم .

الايوديمتري Iodimetry :-

تستند العديد من التحليلات الحجمية على التفاعل النصفى



طريقة مباشرة حيث يستعمل محلول اليود القياسي لمعايرة المواد المتأكسدة بسهولة وله تطبيقات محدودة لأن اليود المتحرر عامل مؤكسد ضعيف نسبياً حيث يستخدم محلول قياسي لليود يحضر بإذابة وزن معين من اليود النقي (قليل الذوبان في الماء) في حجم معلوم من محلول مائي ليوديد البوتاسيوم أو الصوديوم .

