

اکسیداسیون-احیا

واکنشی را که در آن ، تبادل الکترون صورت می گیرد، واکنش اکسیداسیون-

احیا **Oxidation - reduction** نامیده می شود.

تبادل الکترونی

احیا کننده ۱ + ne ----- < احیا کننده ۱

اکسید کننده ۲ - ne ----- < احیا کننده ۲

اکسید کننده ۲ + اکسید کننده ۱ ----- < احیا کننده ۲ + احیا کننده ۱

پس در نتیجه تبادل الکترونی بین یک اکسید کننده و یک احیا کننده یک واکنش

شیمیایی رخ می دهد .

فرآیند اکسیداسیون (اکسایش)

فرآیندی است که در آن یک جسم (اکسید کننده) الکترون می گیرد و عدد

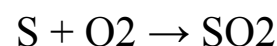
اکسایش یک اتم افزایش می یابد .

فرآیند احیا (کاهش)

فرایندی است که در آن یک جسم (احیا کننده) الکترون از دست می‌دهد و عدد اکسایش یک اتم کاهش می‌یابد .

مثالی از واکنشهای اکسایش و کاهش

بر این اساس ، واکنش زیر یک واکنش اکسایش و کاهش می‌باشد. چون عدد اکسایش اتم S از صفر به +۴ افزایش پیدا می‌کند و می‌گوییم گوگرد اکسید شده است و عدد اکسایش اتم O از صفر به -۲ کاهش پیدا کرده است و می‌گوییم اکسیژن کاهش یافته شده است:



که در آن ، در طرف اول عدد اکسیداسیون هر دو ماده صفر و در طرف دوم ، عدد اکسیداسیون گوگرد در ترکیب +۴ و اکسیژن ، -۲ است.

اما در واکنش زیر اکسایش- کاهش انجام نمی‌شود، زیرا تغییری در عدد اکسایش هیچ یک از اتمها به وجود نیامده است:



که در SO_2 ، عدد اکسیداسیون S و O بترتیب ، +۴ و -۲ و در آب ، عدد

اکسیداسیون H و O بترتیب +۱ و -۲ و در اسید در طرف دوم ، عدد

اکسیداسیون H و S و O بترتیب ، +۱ ، +۴ و -۲ است .

عامل اکسنده و عامل کاهنده

با توجه به چگونگی نسبت دادن اعداد اکسایش ، واضح است که نه عمل

اکسایش و نه عمل کاهش بتنهایی انجام پذیر نیستند. چون یک ماده نمی تواند

کاهیده شود مگر آن که همزمان ماده ای دیگر ، اکسید گردد، ماده کاهیده شده

، سبب اکسایش است و لذا عامل اکسنده نامیده می شود و ماده ای که خود

اکسید می شود، عامل کاهنده می نامیم.

بعلاوه در هر واکنش ، مجموع افزایش اعداد اکسایش برخی عناصر ، باید

برابر مجموع کاهش عدد اکسایش عناصر دیگر باشد. مثلا در واکنش گوگرد و

اکسیژن ، افزایش عدد اکسایش گوگرد ، ۴ است. تقلیل عدد اکسایش ، ۲ است،

چون دو اتم در معادله شرکت دارد، کاهش کل ، ۴ است.

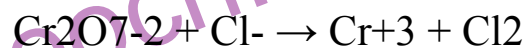
موازنه معادلات اکسایش- کاهش

دو روش برای موازنه واکنشهای اکسایش- کاهش بکار برده می شود: روش یون- الکترون و روش عدد اکسایش .

روش یون- الکترون برای موازنه معادلات اکسایش- کاهش

در موازنه معادلات به روش یون- الکترون ، دو دستور کار که کمی با هم متفاوت اند، مورد استفاده قرار می گیرد. یکی برای واکنشهایی که در محلول اسیدی انجام می گیرد و دیگری برای واکنشهایی که در محلول قلیایی صورت می پذیرد .

مثالی برای واکنشهایی که در محلول اسیدی رخ می دهد، عبارت است:

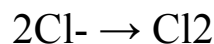
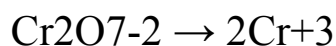


این واکنش موازنه نشده ، طی عملیات زیر موازنه می شود:

ابتدا معادله را به صورت دو معادله جزئی که یکی برای نشان دادن اکسایش

و دیگری برای نشان دادن کاهش است، تقسیم کرده و عنصر مرکزی را در

هر یک از این نیم واکنش ها موازنه می کنیم:



اتمهای O و H را موازنه می‌کنیم. در سمتی که کمبود اکسیژن دارد، به ازای

هر اکسیژن یک H_2O اضافه می‌کنیم و در سمتی که کمبود هیدروژن دیده

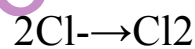
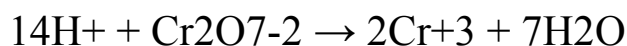
می‌شود، با افزودن تعداد مناسب H^+ آن را جبران می‌کنیم. در مثال بالا،

طرف راست، معادله جزئی اول ۷ اتم اکسیژن کم دارد، پس به طرف مزبور

$7\text{H}_2\text{O}$ افزوده می‌شود. پس اتمهای H معادله جزئی اول را با اضافه کردن

چهارده H^+ به طرف چپ معادله، موازنه می‌کنیم. معادله جزئی دوم،

بصورت نوشته شده، از لحاظ جرمی، موازنه است:



در مرحله بعد، باید معادلات جزئی را از نظر بار الکتریکی موازنه می‌کنیم.

در معادله جزئی جمع جبری بار الکتریکی طرف چپ برابر $+۱۲$ و در طرف

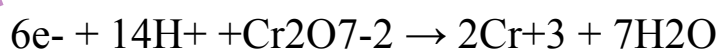
راست $6+$ است. 6 الکترون به سمت چپ اضافه می شود تا موازنه بار برای

معادله جزئی اول حاصل شود. معادله دوم با افزودن دو الکترون به طرف

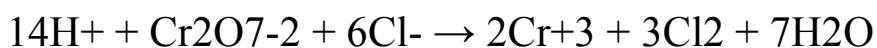
راست آن موازنه می شود، ولی چون تعداد الکترونها از دست رفته در یک

معادله جزئی باید برابر تعداد الکترونها بدست آمده در معادله جزئی دیگر

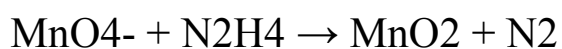
باشد، بنابراین طرفین معادله جزئی دوم را در 3 ضرب می کنیم:



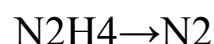
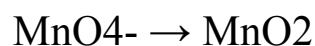
معادله نهایی، با افزایش دو معادله جزئی و حذف الکترونها بدست می آید:



مثالی برای واکنش هایی که در محلول قلیایی صورت می گیرد:



معادله به دو معادله جزئی تقسیم می شود:



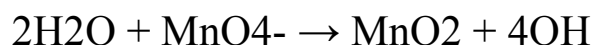
برای موازنه H و O در این واکنش‌ها، در سمتی که کمبود اکسیژن دارد، به

ازای هر اتم اکسیژن 2OH^- و سمت دیگر یک H_2O اضافه می‌کنیم و در

سمتی که کمبود هیدروژن دارد به ازای هر اتم هیدروژن، یک H_2O و در

سمت مقابل یک OH^- اضافه می‌کنیم. سمت راست معادله جزئی اول دو اتم O

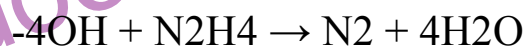
کم دارد. لذا 4OH^- به سمت راست و $2\text{H}_2\text{O}$ به سمت چپ می‌افزاییم:



برای موازنه جرمی معادله جزئی دوم، باید چهار اتم هیدروژن به سمت

راست اضافه کنیم، لذا $4\text{H}_2\text{O}$ به سمت راست و 4OH^- به سمت چپ اضافه

می‌کنیم:



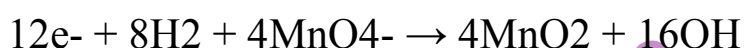
برای موازنه بار الکتریکی، هر جا لازم است، الکترون اضافه می‌کنیم و در

این جا بطرف چپ معادله جزئی اول، سه الکترون و بطرف چپ معادله جزئی

دوم، چهار الکترون افزوده می‌شود و برای موازنه کردن الکترونهاى بدست

آمده و از دست رفته، مضرب مشترک گرفته و معادله اول را در ۴ و معادله

دوم را در ۳، ضرب می‌کنیم:



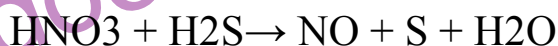
جمع دو معادله جزئی، معادله نهایی را بدست می‌دهد:



روش عدد اکسایش برای موازنه واکنشهای اکسایش- کاهش

موازنه شامل سه مرحله است. برای مثال واکنش نیتریک اسید و هیدروژن

سولفید را در نظر می‌گیریم. معادله موازنه نشده به قرار زیر است:



برای تشخیص اتمهایی که کاهش یافته یا اکسید شده می‌شوند، اعداد اکسایش آنها را

از معادله بدست می‌آوریم:

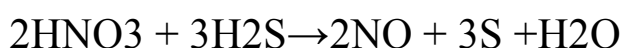
نیتروژن کاهش یافته شده (از +۵ به +۲، کاهش معادل ۳ در عدد اکسایش) و

گوگرد اکسید شده است (از -۲ به صفر، یعنی افزایش معادل ۲ در عدد

اکسایش).

برای آن که مجموع کاهش در اعداد اکسایش برابر با مجموع افزایش این

اعداد باشد، ضرایبی متناسب به هر ترکیب نسبت می‌دهیم:



موازنه معادله را، با بررسی دقیقتر، کامل می‌کنیم. در مراحل پیشین تنها

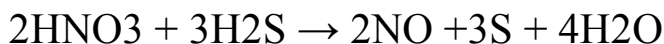
موازنه موادی مطرح شد که اعداد اکسایش آنها تغییر می‌کند. در این مثال،

هنوز ضریبی برای H_2O در نظر گرفته نشده است. ولی ملاحظه می‌شود که

در سمت چپ واکنش ۸ اتم H وجود دارد. همان سمت ۴ اتم O نیز اضافی

دارد. بنابراین، برای تکمیل موازنه، باید در سمت راست معادله، $4\text{H}_2\text{O}$

نشان داده شود:



پس معادلات اکسایش - کاهش مانند واکنش‌های الکتروشیمیایی و واکنش‌های یونی را می‌توان با یکی از دو روش نامبرده موازنه کرد.

عدد اکسایش

اطلاعات اولیه

اعداد اکسایش را متخصصان شیمی معدنی ابداع کردند. برای موازنه واکنش‌های اکسایش - کاهش از اعداد اکسایش استفاده می‌شود و متخصصان شیمی کوئوردیناسیون برای طبقه‌بندی دنیای غنی شیمی فلزات واسطه به آنها نیاز دارند. گرچه متخصصان شیمی آلی و زیست شیمی علاقه کمتری به این مفهوم دارند و معمولاً تنها زمانی از این اعداد استفاده می‌کنند که با ترکیبات فلزات واسطه کلاسیک سر و کار داشته باشند. مسئله اختصاص اعداد اکسایش در شیمی آلی را که منعکس کننده ماهیت قطبی پیوند است، نمی‌توان به آسانی پذیرفت. مثلاً کربن موجود در دو مولکول و یکسان نیستند.

تاریخچه

اولین بار چالزکی یورگنسن مسئله یکسان نبودن کربن در دو مولکول متفاوت را شناخت. وی این مسئله را در قالب اعداد اکسایش و حالت‌های اکسایش بیان کرد. اعداد اکسایش همواره مورد مشاجره مولفان زیادی بوده است .

مفهوم عدد اکسایش

اعداد اکسایش بارهایی (در مورد ترکیبات کووالانسی ، بارهایی فرضی) هستند که بر طبق قواعدی اختیاری به اتم‌های یک ترکیب نسبت داده می‌شوند. عدد اکسایش یونهای تک اتمی ، همانند بار آن یونهاست .

قوانین تعیین اعداد اکسایش

این قوانین باید ساده و روشن باشند و در صورت امکان نتایج مستدلی از نظر شیمیایی ارائه داده و ابهامی نداشته باشند. این قواعد را که عموماً پذیرفته شده‌اند، باید به همان ترتیبی که ارائه شده است، بکار برد. اعمال این قوانین برای تعیین اعداد اکسایش ترکیبات معدنی محکی از اظهارات فوق است. عدد اکسایش یونهای تک اتمی ، همانند بار آن یونهاست .

عدد اکسایش اتم‌های یک ترکیب کووالانسی را می‌توان با نسبت دادن الکترونهاى هر پیوند به اتم الکترونگاتیوتر درگیر در پیوند بدست آورد. در مورد اتم‌های همانند که بین آنها یک پیوند غیرقطبی وجود دارد و الکترونهاى پیوند به تساوی بین این اتمها تقسیم شده‌اند، عدد اکسایش صفر است .

شماره قاعده/کاربرد _____ عدد اکسایش

جمع اعداد اکسایش همه

اتمهای موجود در گونه‌ها

1 برابر با بار کلی گونه مربوطه
- است.

2 برای اتمها در شکل عنصری 0

3 برای عناصرگروه I $1+$

برای عناصرگروه II $2+$

برای عناصرگروه III به غیر

$3+$ برای $M+3$ و $1+$ برای $M+1$

از) B

برای عناصر گروه IV به غیر
از C و Si) و
4+ برای M+4 و ۲+ برای M+2

4 برای هیدروژن
1+ در ترکیب با غیرفلزات و ۱- در
ترکیب با فلزات

5 برای فلوئور
1- در همه ترکیبات

برای I , Br , Cl
1- مگر در ترکیب با اکسیژن

2- مگر در ترکیب با F ، 1- در

6 برای اکسیژن
پروکسیدها (O-2) ، 2/1- در

سوپروکسیدها (O-2) ، 3/1- در
اوزونیدها (O-3)

در مواجهه با مولکول آلی و مثالهایی از جمله زنجیری شدن ، آبزدایی ،
اکسایش و شروع با این قواعد را تشریح می کنند. آنچه باعث نگرانی می شود،
عبارت است از:

زنجیری شدن، به عنوان یک واکنش اکسایش - کاهش ظاهر می شود.

عدد اکسایش اتم های کربن در هیدروکربنها ۵ واحد اختلاف دارد، از ۴- در تا صفر در

عدد اکسایش اتم کربن ، هنگامی که از به می رویم، ۸ واحد تغییر می کند.

عدد اکسایش اتم کربن موجود در متانول ۲-، در همه انواع الکلهای نوع اول 1-، در الکل نوع دوم 0، و در الکل نوع سوم 1+ است.

آبدهی و آبزدایی هیدروکربنها مفهوم یکسانی از واکنش های اکسایش - کاهش هستند، همانند تشکیل الکل یا هالید.

عدد اکسایش هیدروژن در پیوند با اکسیژن و با اتم کربن یکسان است .

قضیه های یورگنسن

توضیح

شماره بیان قضیه

- جمع اعداد اکسایش در ماهیتی تک اتمی یا چند
- 1 اتمی برابر بار الکتریکی موجود در واحدهای پروتونی است.
- 2 دریک ترکیب مفروض به اتمهای عناصر یکسان شواهد شیمیایی اعداد اکسایش یکسانی نسبت داده می شود، به می تواند دلایل جدی را تشکیل دهند.
- 3 اعداد اکسایش می توانند بطور مشابهی به ترکیباتی که اعداد اکسایش آنها از قواعد ویژه ای تعیین می شوند، نسبت داده شوند (جانشینی آنها یا گروه های مشابه).
- 4 واکنشهای یک ماهیتی با مشخصه اسیدی و یا بازی بودن حلال آبپوشیده و موجود در محلول آبی، عدد اکسایش اتمهای انفرادی را

تغییر نمی دهند