

Advanced Soil Chemistry

Lecture 10

Prof.Dr.Hayfaa J. Al-Tameemi

Dep.of Soil Sci.and Water Resources

College of Agriculture/Univ. of Basrah/IRAQ

تفاعلات الاكسدة والاختزال في التربة

Oxidation and Reduction Reactions in Soils

Redox Reactions

تفاعلات الاكسدة والاختزال في الترب

Oxidation and Reduction Reactions in Soils

Redox Reactions

تفاعلات الاكسدة والاختزال عبارة عن تفاعلات كيميائية يتم فيها نقل الالكترونات بشكل كامل من مادة الى اخرى. حيث توجد مادتين أحدهما تفقد الالكترونات والاخرى تكتسب الالكترونات ولا تخر الالكترونات بصورة حرة في التفاعل الكيميائي . والمادة لا توهب او تفقد الالكترونات ما لم توجد مادة اخرى تكتسب تلك الالكترونات المفقودة.

Oxidation: is the loss of electrons by an element

الاكسدة : هي حالة فقدان الالكترونات من قبل العنصر

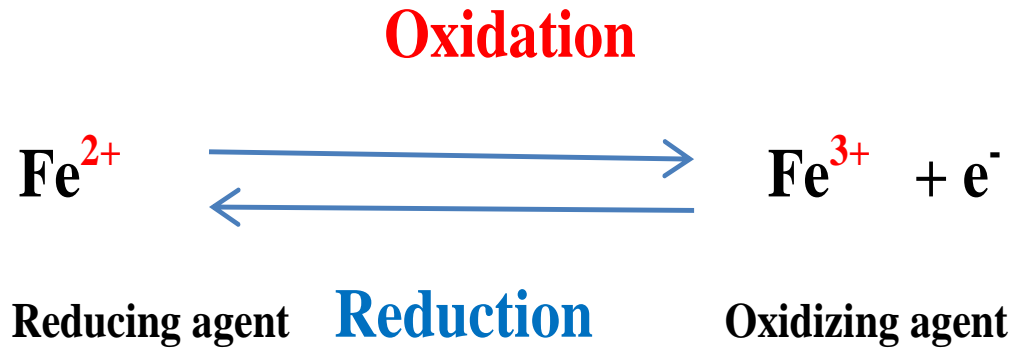
Reduction: is the gain or acceptance of electrons

الاختزال: هي حالة اكتساب الالكترونات من قبل العنصر

تعد تفاعلات الاكسدة والاختزال والتي يطلق عليها Redox reaction (وهي مختصر لكلمة Reduction- Oxidation) . بأنها طاقة الحياة The energy of life وذلك نتيجة لانتقال الالكترونات بين المواد وتكوين مواد اخرى .

والعناصر المسؤولة عن هذه التفاعلات هي غالبا : (O, C, N, S, Fe, Mn) وهي عناصر الطاقة وخاصة في عمليات التمثيل الغذائي ومصادر الطاقة للأحياء المجهرية وغيرها.

في تفاعلات الاكسدة والاختزال تنتقل الالكترونات من المادة ذات الجهد التأكسدي العالي (العامل المختزل Reducing agent) الى المادة ذات الجهد التأكسدي الواطئ (Oxidizing agent) فتأكسد الاولى وتختزل الثانية.



اذن عملية الاكسدة هي عملية فقدان الالكترونات وعملية الاختزال اكتساب الالكترونات

هناك العديد من التفاعلات البيولوجية والمعدنية التي تحصل في الترب من نوع تفاعلات الاكسدة والاختزال . حيث ان تهوية التربة ورطوبتها تحدد من وجود الاوكسجين او الهيدروجين وهي تمثل حالات اكسدة واختزال في التربة تحلل المادة العضوية في التربة وعملية عكس النترجة وغيرها من العمليات ما هي الا احد تفاعلات الاكسدة والاختزال في الترب.

ان تفاعلات الاكسدة والاختزال تعتمد على نشاط الالكترون اي ان

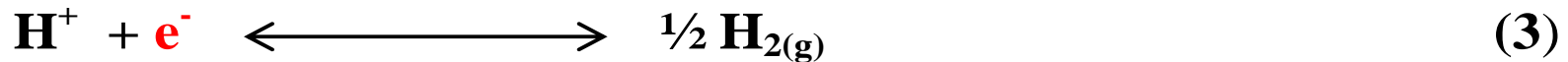
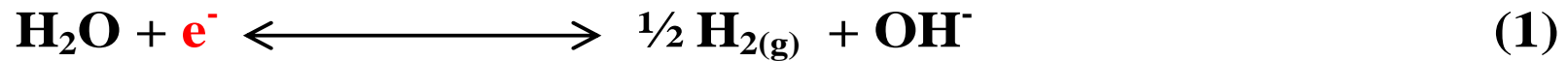
$$pe = -\log(e^-) \quad (- \log \text{ of electron activity in , mole.l}^{-1})$$

العلاقة بين pe + pH

ان معظم أنظمة التربة تحتوي على اوساط مائية والتي تتضمن تحلل الماء الى $\text{H}_2(\text{g})$.

اولا: في حالة الاختزال: Reduction State

يمكن وصف التفاعلات بما يلي:-



at equilibrium

$$(\text{H}_2(\text{g}))^{1/2}$$

$$K^0 = \frac{\quad}{\quad}$$

$$(\text{H}^+) (\text{e}^-)$$

$$\text{Log } K^0 = \frac{1}{2} \log \text{H}_2(\text{g}) - \log(\text{H}^+) - \log(\text{e}^-)$$

At equilibrium

$$\text{Log } K^0 = 0$$

At standard state condition عند الظروف القياسية

(H⁺) activity = 1 mole/ L فإن

H_{2(g)} is the partial pressure of the gas at 1 atm = الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين = 1

$$pe + pH = -\frac{1}{2} \log H_{2(g)}$$

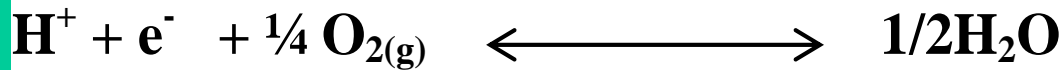
لذا فعند أقصى حالات الاختزال عندما يكون ضغط غاز الهيدروجين = 1 فإن

$$pe + pH = 0$$

عندما يقل ضغط غاز الهيدروجين فإن قيمة $pe + pH$ سوف تزداد

ثانياً: في حالة الاكسدة Oxidation State

يمكن وصف التفاعلات بما يلي:-



$$K^0 = \frac{\quad}{\quad}$$

At equilibrium



ان قيمة K^0 يمكن حسابها من الطاقة الحرة القياسية للتكوين وتساوي $K^0 = 10^{20.78}$

لذا فإن المحاليل المخففة فإن نشاط الماء يساوي واحد

$$\text{Log}(\text{H}^+) - \text{log}(\text{e}^-) - \frac{1}{4} \text{logO}_{2(\text{g})} = 20.78$$

$$\text{Or } \text{pe} + \text{pH} = 20.78 + \frac{1}{4} \text{logO}_{2(\text{g})}$$

ف عند أقصى حالات الأكسدة فإن الضغط الجزئي لغاز الأوكسجين = 1 ض.ج (1 atm.)

$$pe + pH = 20.78$$

لذا عندما يزداد نشاط الإلكترون فإن الضغط الجزئي لغاز الأوكسجين سوف يقل والضغط الجزئي لغاز الهيدروجين سوف يزداد .

$$20.78 > pe + pH > 0 \text{ لذا فإن قيمة}$$

جدول (١) مقارنة بين قيم pH , pe

Species	Reaction	Predominance	Condition
Acid	Donates H ⁺	Low pH	Acidic
Base	Accepts H ⁺	High pH	Basic
Reductant	Donates e ⁻	Low pe	Reducing
Oxidant	Accepts e ⁻	High pe	Oxidizing
Reference reactions			
H ₂ O _(L) + H ⁺ = H ₃ O ⁺		log K= 0	Acid-Base
H ⁺ + e ⁻ = 1/2 H _{2(g)}		log K= 0	Redox

عندما تكون قيمة pH التربة بحدود 7 فإن pe عادة ما تتراوح بين 6.8 الى 13.5

ويمكن وصف التربة كالتالي:-

$$+7 < pe < +13.5$$

تربة متأكسدة

$$+2 < pe < +7$$

تربة متوسطة الاختزال

$$-2 < pe < +2$$

تربة مختزلة

$$-6.8 < pe < -2$$

تربة عالية الاختزال

جهد الاكسدة والاختزال والتغيرات في الطاقة الحرة

Redox Potential and Free Energy Changes

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (\text{or } K) \quad (1)$$

$$\Delta G_r = - nFE \quad (2)$$

$$\Delta G_r^\circ = - nFE^\circ \quad (3)$$

ΔG_r : Gibbs Free Energy of Formation

ΔG_r° : Gibbs Standard Free Energy of Reaction when all products and reactants are in their standard states.

R: Gas constant = 1.987 cal.deg⁻¹.mole⁻¹

T: The temperature in degree kelvin (25°C = 298.15K)

Q: The activity quotient of products to reactants for the reaction

n: The number of moles of electrons participating in the reaction

F: Faraday constant = 23.061 K cal.volt⁻¹.equivalent⁻¹

E: The cell potential for the reaction

E[°]: Standard cell potential when the half-cell reaction

عندما تكون المواد الناتجة والمتفاعلة بحالة قياسية فإن

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln K^\circ \quad (4)$$

At equilibrium $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r^\circ = - RT \ln K^\circ \quad (5)$$

عند التعويض بقيمة ΔG_r° من المعادلة (3) تصبح

$$- nFE^\circ = - RT \ln K^\circ \quad (6)$$

$$E^\circ = \frac{2.303 RT \log K^\circ}{nF} \quad (7)$$

عند التعويض بقيم F,T,R تصبح المعادلة كالآتي :

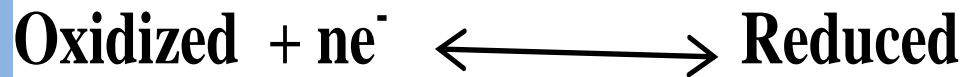
$$\text{Log } K^\circ = 16.9nE^\circ \quad (8)$$

$$E^\circ(\text{millivolts}) = \frac{59.2}{n} \log K^\circ \quad (9)$$

او بدلالة جهد K° من هنا نجد بأن تفاعلات الاكسدة والاختزال في التربة يمكن ان نعبر عنها بدلالة Standard electrode potential E° القطب القياسي

العلاقة بين pe versus Eh

ان مقاييس او مفردات الاكسدة والاختزال والمتمثلة بـ pe و Eh تساوي صفر لنصف خلية الهيدروجين القياسي . لو نفترض لدينا التفاعل التالي:-



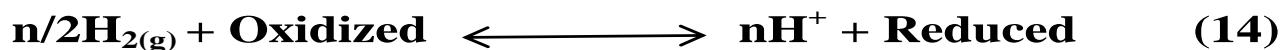
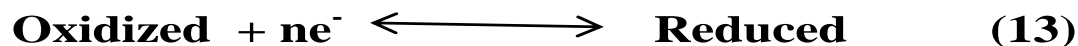
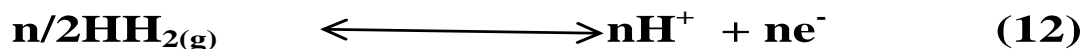
$$K^0 = \frac{(\text{Reduced})}{(\text{Oxidized})(e^-)^n} \quad (10)$$

$$\text{Log } K^0 - npe = \log \frac{\text{Reduced}}{\text{Oxidized}} \quad (11)$$

Eh : the potential of the cell جهد الخلية

Pt,H₂/H⁺// Reduced/oxidized ,pt

أن نصف الخلية في الجهة اليسرى مساوية الى نصف الخلية في الجهة اليمنى



من المعادلات السابقة ووفقا الى معادلة Nernst (ان الجهد الموجود بين معدن ما ومحلوله من نفس ايون المعدن فإن معادلة ذلك المعدن المستعمل كقطب يمكن وصفها بالاتي):-

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (15)$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (16)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (17)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(H^+)n(\text{Reduced})}{H_2(g)n/2 (\text{Oxidized})} \quad (18)$$

حيث ان قطب الهيدروجين القياسي يمثل نصف الخلية . فعندما (H⁺) =1 و H₂(g)=1 فإن E ستصبح E_h والمعادلة 18 يمكن التعبير عنها بما يلي:-

$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Reduced})}{(\text{Oxidized})} \quad (19)$$

عند دمج المعادلة (11) مع المعادلة (19) تصبح المعادلة بالشكل التالي:-

$$E_h = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} (\log K^{\circ} - npe) \quad (20)$$

$$E^{\circ} = \frac{2.303 RT}{nF} \log K^{\circ} \quad (21)$$

$$E_h = \frac{2.303 RT}{F} pe \quad (22)$$

عند التعويض عن قيم F, T, R تصبح المعادلة بالشكل التالي:-

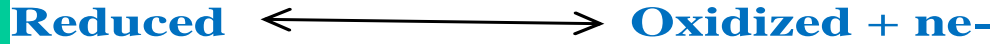
$$E_{h(\text{millivolts})} = 59.2 pe \quad (23)$$

يمكن ان نستنتج ان $E_o = E_h$ عندما تراكيز المواد المتأكسدة = تراكيز المواد المختزلة

$$E_o = E_h \text{ when } [\text{oxidized}] = [\text{reduced}]$$

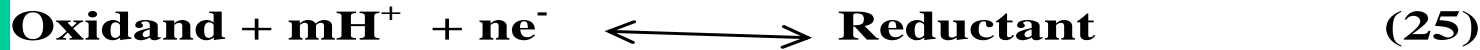
Mid- point redox potential يطلق على هذا الجهد

في حالة عكس اتجاه التفاعل فأن



$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxidized}]}{[\text{Reduced}]} \quad (24)$$

في الترب عادة ما تحصل تفاعلات اكسدة واختزال مزدوجة Redox Couple والتي تتضمن وجود ايونات الهيدروجين H^+ والالكترونات e^- ويمكن تمثيلها بالمعادلة التالية :-



$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxidized}]}{[\text{Reduced}]} (H^+)^m \quad (26)$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxidized}]}{[\text{Reduced}]} + 2.303 \frac{RTm}{nF} \text{Log} (H^+) \quad (27)$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxidized}]}{[\text{Reduced}]} - 0.059 \frac{m}{n} \text{pH} \quad (28)$$

عندما تكون قيمة $\text{pH}=7$ فأن المعادلة تصبح كالآتي :-

$$E^{07} = E^\circ - 0.413 \frac{m}{n} \quad (29)$$

$$E_h = E^{07} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Oxidized})}{(\text{Reduced})} \quad (30)$$

**Finally,
Do you have any questions?**

DO YOU HAVE
ANY QUESTIONS?