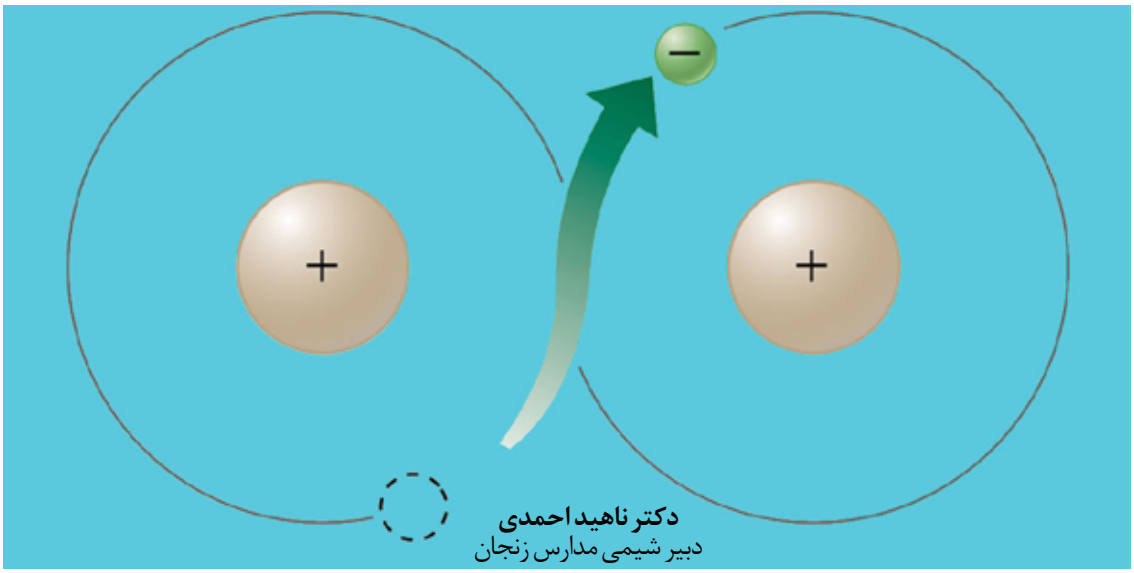
حقیقت آشکار

پروتون‌های موجود در واکنش‌های اکسایش کاهش



دکتر ناهید احمدی
دبیر شیمی مدارس زنجان

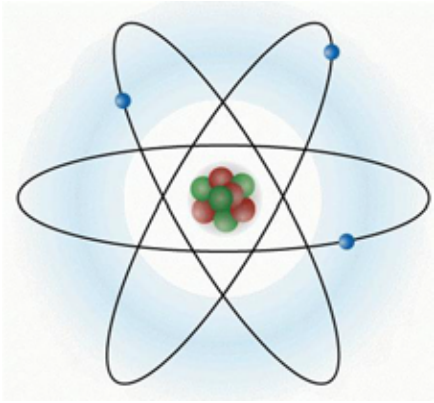
اشاره

داستان «فیل در تاریکی» که گاه از آن با عنوان «فیل و کوران» نام برده می‌شود، از شعرهای داستانی مشهور مولوی و از جمله حکایت‌های کلاسیک است. در حکایت آمده است فیلی را در اتاقی تاریک گذاشته بودند، مردم شهر که فیل ندیده بودند به آن اتاق می‌رفتند و با لمس‌کردن آن در تاریکی، سعی می‌کردند آن را تشخیص دهند و شناسایی کنند، اما چون تا آن زمان فیل ندیده بودند، هر کس با لمس‌کردن بخش‌هایی از اندام فیل، تصویری از آن در ذهن خود می‌ساخت.

امروزه در زبان انگلیسی از عبارت «فیل درون اتاق» برای چیز بزرگ و مهم نادیده‌گرفته‌شده، چشم‌پوشی‌شده یا فراموش‌شده استفاده می‌شود. این عبارت از داستانی روسی گرفته شده که سال ۱۸۱۴ ایوان کریلوف نوشته است. داستان راجع به مردی است که در بازدید از یک موزه، اجسام بزرگ موجود در موزه (مثل فیل) را نادیده می‌گیرد و فقط به اشیای کوچک توجه می‌کند.

بسیاری از واکنش‌های اکسایش و کاهش شامل انتقال الکترون و پروتون هستند. وقتی در مورد این نوع واکنش‌ها (ردوکس) صحبت می‌شود، اغلب نقش الکترون‌ها بسیار پررنگ است و نقش پروتون‌ها نادیده گرفته می‌شود. این مطالعه کمی دقیق‌تر نقش پروتون‌ها و الکترون‌ها را در واکنش‌های اکسایش و کاهش بررسی می‌کند و نشان می‌دهد چگونه الکترون و پروتون حین انتقال، اغلب با هم جفت می‌شوند.

کلیدواژه‌ها: انتقال الکترون جفت‌شده با پروتون، اکسایش، کاهش



مقدمه

در شـــیمی دورهٔ متوســـطه، دانش‌آموزان یـــاد می‌گیرند واکنش‌های ردوکس شـــامل انتقال الکترون‌ها از کاهنده به اکسنده هستند و در نوشتن معادلهٔ نیم‌واکنش، برای موازنهٔ بار از پروتون استفاده می‌شود. واکنش‌های ۱ و ۲ جزو واکنش‌های بسیار مهمی هستند که هم در شیمی و هم در زیست‌شیمی برای آموزش واکنش‌های اکسایش و کاهش استفاده می‌شوند:

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow H_2O \qquad (۱)$$

$$N_2 + 6e^- + 8H^+ \rightarrow NH_3 \qquad (۲)$$

واکنش ۱، واکنش اصلی سوخت‌وساز (متابولیسم) اکسیژن در بدن انســـان اســـت که برای انجام در غیاب کاتالیزگرهای آنزیمی، به جریان الکتریکی حدود هشـــتاد آمپـــر نیاز دارد. عکس این واکنش در عمل فتوسنتز انجام می‌گیرد که در آن مواد کاهندهٔ مورد نیاز با کاهش کربن‌دی‌اکســـید، قند تولید می‌کنند. واکنش ۲ شاید واکنش مهم‌تری باشد؛ زیرا زندگی بدون اکســـیژن مولکولی امکان دارد، ولـــی بدون نیتروژن به عنوان منبع اســـیدهای آمینه امکان‌پذیر نیست. به هر حال، هر دو واکنش شـــامل الکترون و پروتون هستند و واکنش ۲ پروتون‌های بیشـــتری دارد. به این نوع تفسیر از واکنش‌های اکسایش و کاهش در گرایش شیمی‌تجزیه بیشتر توجه می‌شود و الکترون نقش اول بازیگری را بر عهده دارد.

انتقال الکترون و پروتون به‌صورت جفت‌شده

در فرایند کاهش، با افزودن یک الکترون به یک مولکول، بار منفی ایجاد می‌شـــود و ایجاد بار معمولاً فرایندی است که به انرژی نیاز دارد. اما با افزودن یک پروتون، این‌بار منفی موازنه می‌شـــود. چرا این دو فرایند اغلب در کنار هم هســـتند؟ در نتیجهٔ فرایند انتقال الکترون و پروتون به صورت جفت‌شـــده و هم‌زمان، بارهای مثبت و منفی خنثی می‌شوند. برای مثال یک زوج بسیار ساده را در نظر بگیرید که شامل اکسایش یون آهن است:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (۳-الف)$$

$$[Fe(OH_2)_6]^{2+} \rightarrow [Fe(OH_2)_6]^{3+} + e^- \qquad (۳-ب)$$

واکنش ۳- الف همان‌طور که به صورت کاملاً ساده‌انگارانه نوشـــته شده است، به نظر می‌رســـد در فاز گازی یا محلول آبی رخ داده اســـت، اما برای بررســـی دقیق‌تر، نوشتن آن به صورت واکنش ۳- ب آموزنده‌تر اســـت که شـــامل لایهٔ آب‌پوشـــی داخلی اســـت. مـــا نباید انرژی آب‌پوشـــی این یون‌هـــا را فراموش کنیـــم: حـــدود ۲۰۰۰ کیلوژول‌برمول برای آهـــنII و بیش از ۴۰۰۰ کیلوژول‌برمول برای آهن‌III. این میزان انرژی نشـــان می‌دهد تغییر بزرگی در ســـاختار الکترونی مرتبط با اکســـایش در آن‌ها وجود داشـــته است؛ چون یـــک پیوند شـــیمیایی قوی مربوط بـــه آن‌ها حدود ۴۰۰ کیلوژول‌برمول انـــرژی نیاز دارد. در واقع، طول پیوند آهن‌اکسیژن از ۲/۲۱ انگستروم برای یون $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ به ۲/۰۵ انگستروم برای $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ تغییر می‌کند (طول پیوند کوتاه‌تر می‌شود). کاتیون‌ها، الکترون‌های مولکول‌های آب کئوردینه‌شـــده را جذب می‌کنند؛ عمدتاً نه فقط جفت الکترون‌های ناپیوندی اکســـیژن، بلکه الکترون‌های پیوندی پیوند O-H باعث می‌شوند که مولکول قطبی‌تر شود.

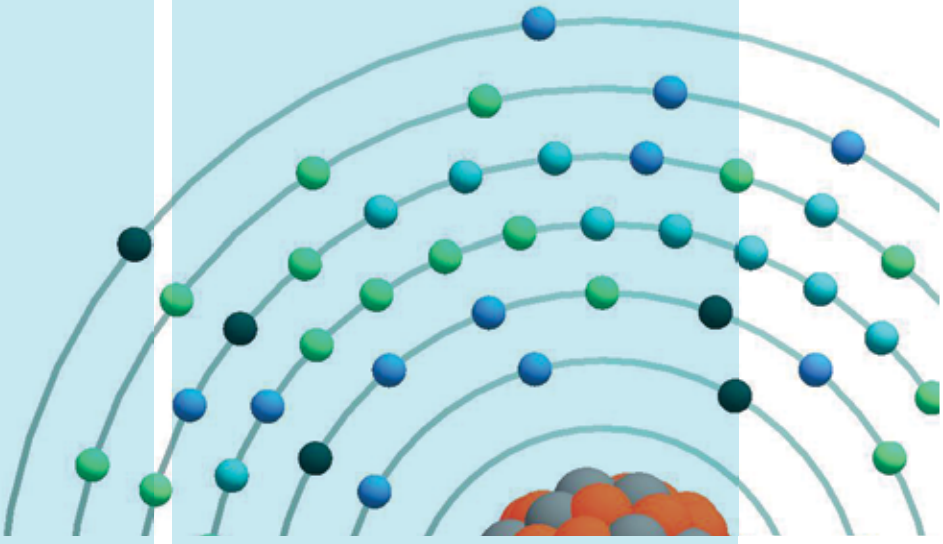
قطبیت بیشـــتر پیوند O-H آب کئوردینه‌شده با آهنII به ازدســـت‌دادن پروتون توســـط کمپلکس حول pH=۸ منجر می‌شـــود. برای آهنIII تأثیر بیشتر است و یک پروتون حول pH=۲ از دســـت می‌رود؛ بنابراین بهتر اســـت در pH خنثا، واکنش اکسایش به صورت واکنش ۳- ج نوشته شود:

$$[Fe(OH_2)_6]^{2+} \rightarrow [Fe(OH_2)_5OH]^{3+} + H^+ + e^- \qquad (۳-ج)$$

ازدست‌دادن یک پروتون از آب کئوردینه، هیدرولیز کاتیون نامیده می‌شود. زیرا پیوند O-H شکسته می‌شود. با آزمایشی

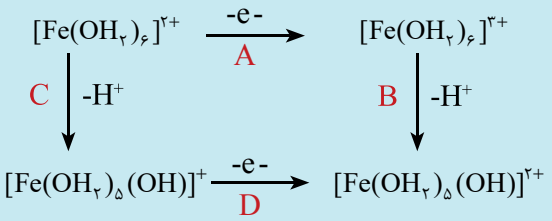
ساده می‌توان این مسئله را تأیید کرد: نمونه‌ای از نیترات آهن جامد خالص به‌خاطر وجود یون $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ تقریباً بی‌رنگ یا بنفش کم‌رنگ اســت، اما اگــر آن را در آب حل کنید، به دلیل حضور یون $[Fe(OH_2)_5OH]^{2+}$ قهوه‌ای زرد خواهد شد و pH محلول به‌شدت اســیدی خواهد شد. متوجه می‌شوید که واکنش ســادهٔ انتقال الکترون واکنش ۳- الف به ۳- ج به واکنشی تبدیل شده است که در آن الکترون و پروتون هر دو منتقل می‌شوند.

برای اکســایش آهنII توضیح داده‌شــده در واکنش ۳- ج می‌تــوان انرژی انتقال الکترون جفت‌شــده را بــا پروتون با اســتفاده از یک طرح مربعی (شکل ۱) نشان داد. فرایندهای انتقال الکترون با جابه‌جایی افقی و انتقال پروتون با جابه‌جایی عمودی مطابقت دارد. توجه داشته باشید لازم نیست الکترون و پروتون منشــا یا مقصد یکسانی داشته باشند. در این مثال، الکتــرون از یک اتم آهن و پروتــون از آب کئوردینه می‌آید.



زندگی بدون اکسیژن مولکولی امکان دارد، ولی بدون نیتروژن به عنوان منبع اسیدهای آمینه امکان‌پذیر نیست

در واکنش‌های مورد مطالعه توسط الکتروشیمی، الکترون با الکترود مبادله می‌شــود در حالی که پروتون معمولاً با حلال مبادله می‌شود.



شکل ۱. طرح مربعی‌شکل از یک واکنش انتقال الکترون جفت‌شده با پروتون

در مثال (شکل ۱)، واکنش می‌تواند در دنبالهٔ A–B یا C–D رخ دهد. تغییر کلی انرژی باید یکســان باشد. با دقت در این واکنش می‌بینیم که واکنش B مطلوب‌تر از واکنش C اســت؛ بنابراین واکنش D باید مطلوب‌تر از واکنش A باشد. تغییر انرژی آزاد منفیB باعث می‌شــود گونهٔ آبکافت‌شدهٔ $[Fe(OH_2)_5OH]^{2+}$ پایدارتر از واکنش A باشد. یون آبی آهنIII ساده اگر قبل از آبکافت انجام شــود، اکسایش آهنII آسان‌تر خواهد بود.

به نظر می‌رســد افزودن پروتون‌ها در واکنش‌هــای ردوکــس بحــث را کمی

در کلاس‌های درس شیمی معدنی، معلمان به دانش‌آموزان می‌گویند اکسایش با ازدست‌دادن الکترون‌ها مطابقت دارد، اما در کلاس درس شیمی آلی، هنگام اکسایش الکل و آلدهید، غالباً اکسایش را با گرفتن اکسیژن یا ازدست‌دادن هیدروژن تعریف‌می‌کنند

پیچیده‌تر می‌کند، امـا در واقع می‌توانـد برخی چیزها را سـاده کند. در کلاس‌های درس شیمی معدنی، معلمان به دانش‌آموزان می‌گویند اکسـایش با ازدست‌دادن الکترون‌ها مطابقـت دارد، اما در کلاس درس شـیمی آلـی، هنگام اکسایش الکل و آلدهید، اغلب اکسایش را با گرفتن اکسیژن یا ازدست‌دادن هیدروژن تعریف می‌کنند. اگر این واکنش‌ها را با انتقـال الکترون و پروتون بازنویسـی کنیم، به‌صورت نیم‌واکنش‌های ۴ و ۵ خواهند شد:

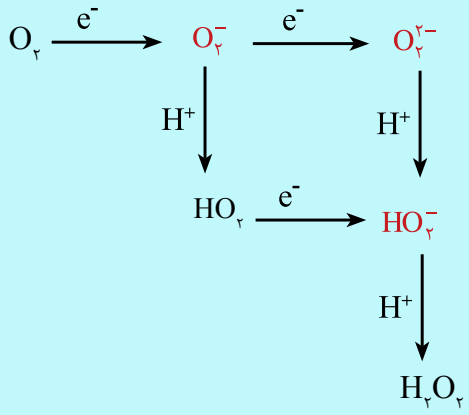
$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + 2e^- + 2H^+ \quad (۴)$$

$$CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2e^- + 2H^+ \quad (۵)$$

نیم‌واکنش‌هـای ۴ و ۵ شـامل ازدسـت‌دادن الکترون‌ها هستند و بنابراین، طبق تعریف شیمی معدنی نیز اکسایش محسوب می‌شوند.

واکنش‌های چندالکترونی

واکنش‌هایی که طی آن‌ها چندین الکترون و پروتون منتقل می‌شوند در چند مرحله اتفاق می‌افتندکه ممکن است با یک طرح مربع گسترده نشان داده شوند (شکل ۲).



شکل ۲. طرح مربعی برای انتقال دو الکترون

در شـکل (۲) در نتیجهٔ فرایند انتقـال الکترون و پروتون به‌صـورت جفت‌شـده و هم‌زمـان، بارهای منفـی ناپایدار ایجادشـده خنثا می‌شـوند و فرصت برای ادامهٔ واکنش تا تشکیل هیدروژن پراکسید فراهم می‌شود.

منبع

Alan F. Williams (2021). Elephants in the Room, Part 1: Protons in Redox Reactions, Chimia, 75, 1, 108-109.