



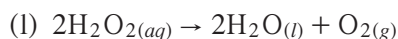
חמצון-חיזור בתגובות מצומדות

יוסף ליבנה*

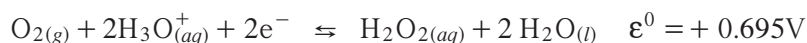
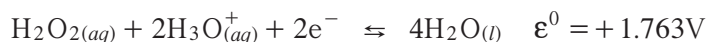
ההתייחסות בכתבה זו, היא למערכות של תגובות חימוזור (redox) שבהן נערכות תגובות בזו אחר זו. נקרא לתופעה זו "צימוד תגובות"; באנגלית התופעה מכונה coupling. הצימוד מדגים עקרון חשוב: חשיבות יחסי פוטנציאלי החיזור במנגנון המוצע. בהמשך, תוצג גם תגובה מוכרת ("בקבוק כחול") בהקשר שונה ומפרה.

חמצון חיזור עצמי של מי-חמצן

מימן על-חמצני מומס עובר חמצון חיזור עצמי אגב שחרור חמצן היסוד. תכונה זו היא מקור הכינוי "מי-חמצן":



תגובה זו היא מעין סיכום של שני חצאי תגובה, בהם משתתף מימן על חמצני כמחמצן וכמחוזר:



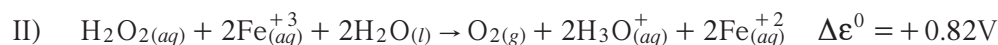
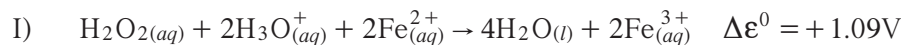
שילוב נכון של הניסוחים מוליד את הניסוח הכולל הנ"ל (1), כאשר הפרש הפוטנציאליים הוא חיובי כנדרש.

* יוסף ליבנה, המרכז לקידום ההוראה, הטכניון, חיפה

זירוז החמצון חיזור העצמי של מי-חמצן

אנו מכירים היטב את יכולתם הקטליטית של יוני ברזל לזירוז פירוקם של מי חמצן.

בפירוק חלות שתי תגובות מצומדות זו לזו:



היכולת הקטליטית של יוני ברזל נובעת **תרמודינמית** מן העובדה שפוטנציאל החיזור של $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ נמצא בין $+1.763\text{V}$ (פוטנציאל החיזור של H_2O_2) לבין $+0.695\text{V}$ (פוטנציאל החיזור של O_2). באותה מידה יכול המנגנון להכיתב בסדר הפוך (תגובה II לפני תגובה I) וגם כך מתקבל אותו ניסוח כולל, בצירוף אותם הפרשי פוטנציאל. עובדה זו נמצאת בבסיס היכולת הקטליטית של שני הצורונים של ברזל לסייע בפירוק פראוקסיד.

תנאי זה של ערך ביניים הוא הכרחי אך לא מספיק להענקת מעמד של זרז לתגובה. כדי לשמש זרז החומר או היון הנוסף חייבים ליצור מהלך תגובה חלופי למהלך הרגיל תוך הורדת אנרגיית השפעול. כלומר, הפרש פוטנציאלים מתאים, אין בו כשלעצמו כדי להבטיח שהחומר הנוסף אכן יזרז את התגובה. יוני הברזל אכן מאפשרים מהלך תגובה חלופי המאופיין באנרגיות שפעול מופחתת.



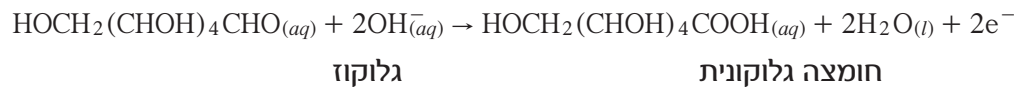
יוני ברזל Fe^{+2} מהווים זרז בתהליך גם בזכות העובדה שהם משתתפים אך אינם נצרכים. כמותם אינה יורדת בסופו-של-דבר. קיימת כאן השבה מלאה של הזרז בתום התהליך. על כן כמות הזרז הדרושה אינה עומדת ביחס כלשהו לכמות המגיבים בתגובה.

"בקבוק כחול": תגובה מרשימה עם ערך מוסף רב

דוגמה נוספת למערכת של תגובות חימזור מצומדות קיימת בניסוי הידוע בכינוי "בקבוק כחול".

[פרטים לגבי הניסוי](#)

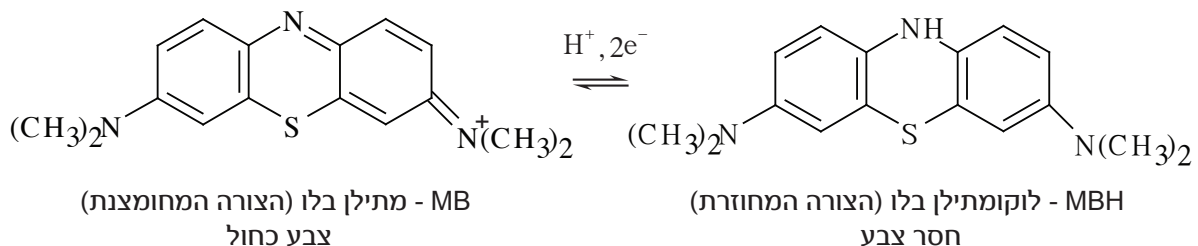
בשלב הראשון החמצון של תמיסת הגלוקוז גורם לחיזור האינדיקטור (מתילן בלו) ולאבדן הצבע הכחול האופייני שלו. להלן ניסוח חצי תגובת החמצון של גלוקוז.



גלוקוז

חומצה גלוקונית

להלן ניסוח התגובה ההפיכה של חיזור וחמצון הצורות השונות של האינדיקטור:



[מתוך אתר הויקיפדיה](#)

$$\text{pH} = 0 \quad \varepsilon^0 = +0.53\text{V}$$

$$\text{pH} = 7 \quad \varepsilon^0 = +0.01\text{V}$$

מן העובדה שהחמצון של תמיסת הגלוקוז גורם לאבדן הצבע הכחול של מתילן בלו, נובע כי פוטנציאל החיזור של חומצה גלוקונית קטן מהערך 0.5V.

ההמשך לתגובת החמצון של תמיסת הגלוקוז בניסוי הוא חמצונה של הצורה המחוזרת של האינדיקטור (MBH), ועל ידי כך מתאפשר חמצון נוסף של יתרת הגלוקוז בתמיסה. המחמצן לצורך העניין הוא החמצן המומס בתמיסה: הנוכחות של מחמצן חזק יחסית ($\text{O}_2(\text{aq})$) מטה את השיווי-משקל חזרה לצורן הכחול (MB). תגובת החמצון החוזרת של האינדיקטור ("ההשבה") אט-אט מחזירה לתמיסה את הצבע הכחול האופייני. התגובה אפשרית כי פוטנציאל החיזור של חמצן גדול מזה של הצורן הכחול של האינדיקטור (MB).

אנלוגיה המקשרת בין עקרונות רבים

בניסוי "הבקבוק הכחול" ממלא האינדיקטור תפקיד דומה לזה של יוני $\text{Fe}^{+2}(\text{aq})$ בפירוק מי-חמצן: לא במובן של זירוז אלא במובן של "מתווך" בין חמצון הגלוקוז לבין חיזור החמצן המומס בתמיסה. הוא מתאים לתפקיד כי יש לו פוטנציאל חיזור בעל ערך ביניים בין פוטנציאל החיזור של החומצה הגלוקונית לבין זה של החמצן המומס.

בנוסף, ובדומה לזרז, האינדיקטור משתתף, אך אינו נצרך: כמות האינדיקטור הדרושה אינה עומדת ביחס כלשהו לכמות המגיבים בתגובה.

יודגש שוב: כדי להסיר כל ספק, המתילן בלו אינו משמש כזרז של תגובת החמצון של תמיסת גלוקוז, אלא משמש סמן בלבד. זוהי תמצית תפקידו של אינדיקטור כלשהו: לספק עדות להתרחשותה של תגובה כימית בלי להשפיע עליה.

תפקיד האינדיקטור אנלוגי לזה של המערכת NAD^+/NADH בתהליך הגליקוליזה. הוא מחוזר במהלך חמצון תמיסת הגלוקוז ומחומצן חזרה על ידי חמצן, כפי שקורה בסופו של דבר ל-NADH במערכות ביוכימיות.

קיבלנו, אפוא, באמצעות התגובות המתרחשות ב"בקבוק הכחול" המחשה המקיפה מספר עקרונות כימיים.

- הדרישה התרמודינמית ממתווך במערכות חמצון מצומדות.

- חוסר הקשר בין הדרישה התרמודינמית לבין התוצאות במובן של מהירות תגובה.

- אפיונו של זרז.

- תפקידו ואפיונו של אינדיקטור.

- ההטיה של מערכת בשיווי משקל על ידי הוצאת אחד המרכיבים.

- אנלוג in-vitro לפעולה in-vivo של NADH.