

BILAGA B: REDOXREAKTIONER

Oxidationstal

Oxidationstal är ett sätt att hålla reda på flödet av elektroner i redoxreaktioner. Varje atom har ett oxidationstal. För en enskild atom så är oxidationstalet detsamma som dess laddning. T.ex. så har natrium, Na(s), oxidationstalet 0. Natriumjonen, Na⁺, har däremot oxidationstalet +1.

I kemiska föreningar sammansatta av flera olika atomer så är summan av oxidationstalen hos de individuella atomerna lika med föreningens laddning. Jonföreningen NaCl består av Na⁺ och Cl⁻ joner. Na⁺ har oxidationstalet +1 och Cl⁻ har -1. Summan av oxidationstalen är 0, vilket är laddningen för NaCl. I syremolekylen, O₂, så har O oxidationstalet 0. I vattenmolekylen, H₂O, så har syre -2 och varje väteatom har +1.

Organiska ämnen och beräkningar av oxidationstal

Organiska ämnen är molekykföreningar som består av kol (C) och väte (H). Ofta innehåller organiska molekyler även andra atomer som t.ex. syre (O), kväve (N), fosfor (P) och svavel (S). I organiska molekyler har kolatomen ett oxidationstal som är +3 eller lägre.

Kolatomer kan anta oxidationstal mellan -4 och +4. För att beräkna oxidationstalet hos kol i en molekyl så måste vi veta oxidationstalen hos de andra atomerna i molekylen. Följande regler gäller:

- H har alltid oxidationstalet +1 i kemiska föreningar
- O har alltid oxidationstalet -2 i kemiska föreningar. (I kemiska föreningar med endast väte kan syre dock ha oxidationstalet -1, t.ex. i väteperoxid, H₂O₂)
- N har oxidationstalet -3 i organiska ämnen. (I andra typer av föreningar kan dock N ha flera olika oxidationstal. I t.ex. nitrat, NO₃⁻ har N +5)

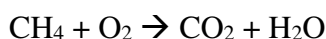
Metan (CH₄) är den enklaste organiska molekylen. En kolatom är bunden till fyra väteatomer. Eftersom varje väteatom har oxidationstalet +1 så har kolatomen oxidationstalet -4.

Bikarbonat (HCO₃⁻) är ett exempel på en kol-väte-syre-förening som inte är organisk. Varje syreatom har oxidationstalet -2 och väte har +1. Alltså har kolatomen +4, vilket betyder att bikarbonatjonen inte är organisk. Koldioxid (CO₂) är också en icke-organisk förening av kol och syre. Varje syreatom har oxidationstalet -2 och kol har +4.

Redoxreaktioner

Många organismer utviner energi från redoxreaktioner där de oxiderar organiska ämnen och reducerar syre. Men hur skriver man en redoxreaktion?

Vi börjar med att titta på oxidationstalen hos de atomer som är involverade i reaktionen. Låt oss ta oxidation av metan (CH₄) med reduktion av syre som ett exempel.



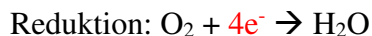
Steg 1: Dela upp redoxreaktionen i halvreaktioner

Först delar vi upp reaktionen i en oxidationsreaktion och en reduktionsreaktion. Vi kan se att metan har oxiderats till koldioxid. Kolatomen i metan har oxidationstalet -4 och i koldioxid har den +4. När oxidationstalet har ökat så betyder det att elektroner har avgetts. En elektron har laddningen -1. I det här fallet har alltså 8 elektroner avgetts i reaktionen.



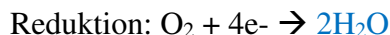
Vi kan också se att syre har reducerats till vatten. Oxidationstalet för syre har gått från 0 till -2. Alltså

har två elektroner tagits upp per syreatom, fyra totalt för O₂.



Steg 2: Balansera syre

Vi balanserar antalet syreatomer i varje halvreaktionen genom att addera det antal vattenmolekyler som krävs.



Steg 3: Balansera väte

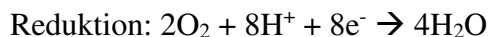
Vi balanserar antalet väteatomer i varje halvreaktion genom att addera det antal vätejoner (H⁺) som krävs.



Nu kollar vi om vi gjort rätt genom att summera laddningarna. Den totala laddningen till vänster om pilen ska vara samma som den till höger. För oxidationen är laddningen 0 till vänster och 0 (+8-8=0) till höger. Även för reduktionen kan vi se att det stämmer.

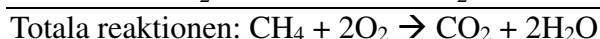
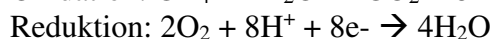
Steg 4: Balansera antalet elektroner

Nu ser vi till att ha samma antal elektroner i oxidation- och reduktionsreaktionen. I det här fallet har vi 8e⁻ i oxidationen och 4e⁻ i reduktionen. Alltså multiplicerar vi reduktionsreaktionen med 2 och får:



Steg 5: Sammanfoga halvreaktionerna

Genom att addera halvreaktionerna får vi den totala redoxreaktionen.



Gibbs fria energi

Förändringen i Gibbs fria energi (ΔG) talar om för oss om en reaktion avger energi eller om energi krävs för att driva reaktionen. När $\Delta G < 0$ så avges energi och man säger att reaktionen sker spontant. När $\Delta G > 0$ så krävs energi för att driva reaktionen.

Levande organismer katalyserar redoxreaktioner som avger energi. Den energi som avges kan organismerna sedan använda för att överleva, växa och föröka sig.

Ett sätt att räkna ut ΔG är att titta på bildningsenergierna (ΔG_f) för de ämnen som ingår i reaktionen. Bildningsenergierna för olika ämnen under standardförhållanden (ΔG_f°) finns angivna i diverse referenslitteratur. (Standardförhållanden innebär en temperatur på 25°C, ett gstryck på 1 atm och en koncentration 1 M för ämnen lösta i vatten.) När man vet ΔG_f° för alla ämnen i reaktionen så kan man räkna ut ΔG° för reaktionen med följande ekvation.

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_{f, \text{produkter}}^\circ - \sum \Delta G_{f, \text{reaktanter}}^\circ$$

Låt oss ta reaktionen där metan oxideras som ett exempel. ΔG_f° för varje ämne som ingår i reaktionen finns i Tabell B-1 nedan.

$$\Delta G^\circ = (\Delta G_f^\circ \text{CO}_2 + 2 \cdot \Delta G_f^\circ \text{H}_2\text{O}) - (\Delta G_f^\circ \text{CH}_4 + 2 \cdot \Delta G_f^\circ \text{O}_2)$$

$$\Delta G^\circ = (-386,02 + 2 \cdot 237,178) - (-34,74 + 2 \cdot 0) = -825,6 \text{ kJ}$$

ΔG° är negativt. För varje mol metan som oxideras frigörs alltså 825,6 kJ av energi. Vissa bakterier som kallas metanotrofer använder den här redoxreaktionen för generera energi och överleva.

Halvreaktioner, redoxpar och reduktionspotentialer

Varje halvreaktion i en redoxreaktion består av ett redoxpar. Om vi igen tar metanoxidation som ett exempel så har vi ett redoxpar i oxidationsreaktionen och ett i reduktionsreaktionen.

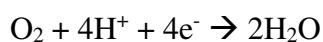


För oxidationen är redoxparet CH_4 och CO_2 . CH_4 är den reducerade formen där kolatomen har oxidationstalet -4. CO_2 är den oxiderade formen där kol har oxidationstalet +4.



För reduktionen är redoxparet O_2 och H_2O . O_2 är den oxiderade formen där O har oxidationstalet 0. H_2O är den reducerade formen där O har oxidationstalet -2.

Ett sätt att analysera vilka redoxreaktioner som är möjliga är att titta på reduktionspotentialer för olika redoxpar. Reduktionspotentialen (E) är i princip samma sak som förändringen i Gibbs fria energi för en reduktionsreaktion. Låt oss titta på reduktion av syre.



Förändringen i Gibbs fria energi ($\Delta G^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) för den här reaktionen kan vi beräkna som vanligt med hjälp av tabulerade värden för ΔG_f° .

$$\Delta G^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = (2 \cdot \Delta G_f^\circ \text{H}_2\text{O}) - (\Delta G_f^\circ \text{O}_2 + 4 \cdot \Delta G_f^\circ \text{H}^+)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = (2 \cdot (-237,178)) - (0 + 4 \cdot 0) = -474,4 \text{ kJ}$$

Vi kan omvandla $\Delta G^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ till en potential (E) med följande ekvation.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

där n är antalet mol elektroner och F är Faradays konstant (96485,3 J/V.mol e^-)

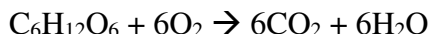
Reduktionspotentialen under standardförhållanden (E°) för redoxparet $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ blir:

$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \frac{474,4 \cdot 10^3}{4 \cdot 96485,3} = 1,23 \text{ V}$$

Tabell B-2 visar reduktionspotentialer för olika redoxpar. Om vi kombinerar två redoxpar så kan vi få en hel redoxreaktion. För att reaktionen ska kunna ske spontant och organismer ska kunna utvinna energi från den så måste det redoxpar med det högsta värdet på E reduceras samtidigt som det redoxpar med den lägsta E-värdet oxideras.

Låt oss titta på de reduktionspotentialer som gäller vid $\text{pH} = 7$ (E'). Redoxparet $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ har $E' = -0,40 \text{ V}$. Eftersom E' är lågt betyder det att glukos ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) tenderar att oxideras. Om vi kombinerar med redoxparet $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ som har $E' = 0,81 \text{ V}$ så ser vi att glukos kommer att oxideras och syre kommer

att reduceras enligt följande ekvation:



Energien som organismer kan få ut från den här reaktionen är proportionell mot skillnaden i E' mellan de två halvreaktionerna.

$$E'_{\text{reaktion}} = E'_{\text{reduktion}} - E'_{\text{oxidation}} = 0,81 - (-0,40) = 1,21 \text{ V}$$

Vi kan omvandla potentialen till $\Delta G'$. Nedan är $\Delta G'$ beräknad per mol elektroner som är involverade i reaktionen.

$$\Delta G' = -n \cdot F \cdot E' = 1 \cdot 96485,3 \cdot 1,21 = -117 \text{ kJ/mol } e^-$$

Termodynamisk analys av biologiska reaktioner

Genom att studera reduktionspotentialer för olika redoxpar så kan man lista ut vilka redoxreaktioner som organismer kan använda för att överleva. I Tabell B-2 kan vi se att oxidation av glukos och reduktion av syre är fördelaktigt för organismer eftersom mycket energi kan utvinnas, dvs skillnaden i E' mellan de två redoxparen är stor. Därför finns det också många organismer, inklusive människor, som använder den här reaktionen för att leva.

I Tabell B-2 ser vi också att oxidation av glukos kombinerat med reduktion av nitrat (NO_3^-) till kvävgas (N_2) också kan generera mycket energi. Mycket riktigt finns det många olika bakterier som kan använda den här reaktionen. Detta är också en biologisk reaktion som vi använder inom avloppsvattenrening för att behandla nitrat-kontaminerat vatten.

Vi kan också se att oxidation av glukos kan kombineras med reduktion av koldioxid till metan (CO_2/CH_4). Den här reaktionen ger väldigt litet energiutbyte. Dock finns det grupper av långsamväxande mikroorganismer som kan använda den för att överleva. I rötning av avloppsslam använder vi den biologiska reaktionen för att omvandla slam till biogas.

Tabell B-1. Bildningsenergies (ΔG^o) för olika ämnen.

Kemiskt ämne		ΔG ^o (kJ/mol)	Referens
<i>Föreningar av syre och väte</i>			
H ⁺	Vätejon	0	2
H ₂ O	Vatten	-237,178	2
H ₂ O ₂	Väteperoxid	-134,03	1
O ₂ (g)	Syrgas	0	2
OH ⁻	Hydroxidjon	-157,24	1
<i>Kväveföreningar</i>			
N ₂ (g)	Kvävgas	0	1
NO(g)	Kväveoxid	86,55	1
N ₂ O(g)	Dikväveoxid	104,18	1
NO ₂ ⁻	Nitrit	-37,2	2
NO ₃ ⁻	Nitrat	-111,34	2
NH ₃ (aq)	Ammoniak	-26,5	1
NH ₄ ⁺	Ammonium	-79,37	2
N ₂ H ₄ (aq)	Hydrazin	128,1	1
<i>Svavelföreningar</i>			
SO ₄ ²⁻	Sulfat	-744,63	2
HS ⁻	Vätesulfid	12,05	2
H ₂ S(aq)	Divätesulfid	-27,87	2
<i>Icke-organiskt kol</i>			
CO ₂ (aq)	Koldioxid	-386,02	2
HCO ₃ ⁻	Bikarbonat	-586,85	2
<i>Organiska ämnen</i>			
CH ₄ (aq)	Metan	-34,74	2
CH ₄ O(aq)	Metanol	-175,39	2
C ₂ H ₆ O(aq)	Etanol	-181,75	2
CHO ₂ ⁻	Formiat	-351,04	2
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	Acetat	-369,41	2
C ₃ H ₅ O ₂ ⁻	Propionat	-361,08	2
C ₄ H ₇ O ₂ ⁻	Butyrat	-352,62	2
CH ₂ O	Formaldehyd	-130,54	2
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glukos	-917,22	2

Tabell B-2. Reduktionspotentialer under standardförhållanden (E°) och vid pH = 7 (E') för olika redoxpar. Värdena är beräknade baserade på bildningsenergierna i Tabell B-1.

Redoxpar	E° (V)	E' (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23	0,81
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$	1,24	0,75
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,88	0,36
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$	0,30	-0,22
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	0,25	-0,22
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4$	0,16	-0,25
$2CO_2 + 7H^+ + 8e^- \rightarrow C_2H_3O_2^- + 2H_2O$	0,09	-0,27
$6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O$	0,01	-0,40
$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2$	0	-0,41
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_2O + H_2O$	-0,05	-0,46

Referenser

- Oxtoby, D. W., Freeman, W. A. Block, T. F. (1998). Chemistry: Science of change. Philadelphia, Saunders College Publishing.
- Rittmann, B. E. McCarty, P. L. (2001). Environmental biotechnology: Principles and applications. New York, McGraw-Hill.