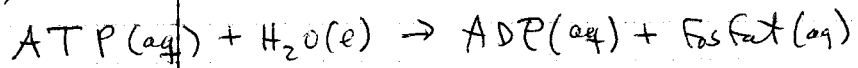


# Biothermodynamik

1

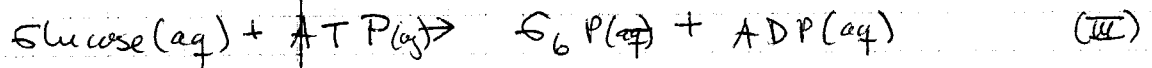


Endergonisk, kræver tilført fri energi.

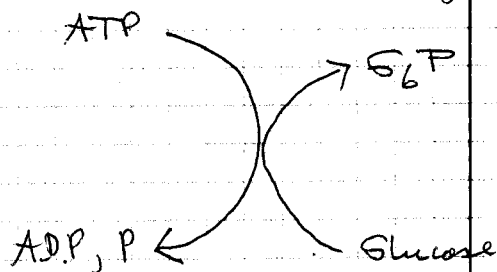


er exergonisk, med  $\Delta S^\circ = -30,6 \text{ kJ/mol}$ .

Se vi på den formelle kobling:



Får vi  $\Delta S^\circ = +13,8 + (-30,6) = -16,8 \text{ kJ/mol}$ , og formelt har vi nu en exergonisk proces. Om denne kobling reelt kan lade sig gøre siger reagenttykket ikke noget om. Hvis en sådan molekylær kobling eksisterer, kan proces III foreløbe som en frivillig proces:



Da processen ikke finder sted med alle aktiviteter lig med standardaktiviteterne i praksis, bør man basere den slags beregninger på  $\Delta S$ , ikke  $\Delta S^\circ$ .

For realistiske værdier af  $b(\text{ATP})$ ,  $b(\text{ADP})$  etc. får man f.eks. for ATP-hydrolysen (med  $\gamma_i$  sat lig 1):

$$\begin{aligned} \Delta S &\approx \Delta S^\circ + RT \ln \left( \frac{b(\text{ADP}) b(\text{fosfat})}{b(\text{ATP}) \cdot 1} / b^\circ \right) \\ &= -30,6 + RT \ln \left( \frac{1,4 \cdot 10^{-4} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^{-3}} \right) \\ &= -30,6 - 23,4 = -54,0 \text{ kJ/mol.} \end{aligned}$$

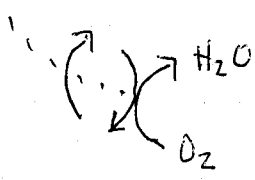
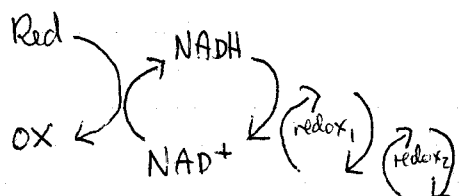
Resultatet er næsten dobbelt så stort numerisk som  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  er kun  $-18 \text{ kJ/mol}$  og resten af de  $-54,0 \text{ kJ/mol}$

kommer fra  $-T\Delta S^\circ + RT \ln Q$ ; det betyder, at størstedelen af ATP's hydrolyse  $\Delta S$  kommer fra  $T\Delta S$ -leddet.

# Respirationskæde - energetik

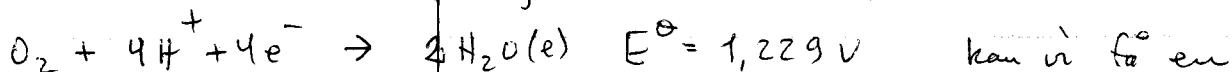
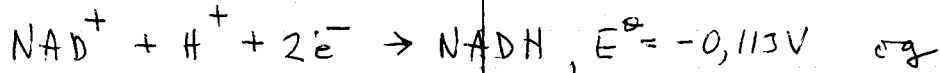
2

Oxidation af en række organiske species sker ikke direkte med  $O_2$ , men er koblet til  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  via respirationskæden, en serie membranbundne redoxpar, der sidder i membranen på mitokondrierne:

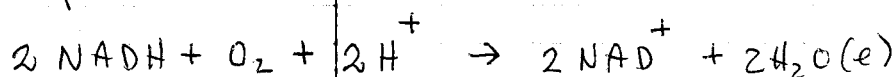


F.eks. en alkohol (Red) oxideres til aldehyd (Ox) ved først at reagere med NAD<sup>+</sup>, NADH systemet, der ultimativt drives af  $O_2$ ,  $H_2O$ -systemet.

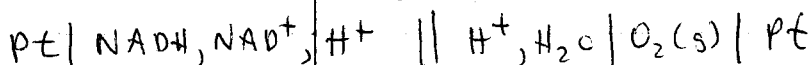
Se vi på



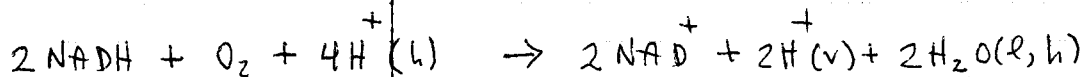
formel celleproces



hvor NADH er red<sub>v</sub> osv, dvs den formelle celle



Hvis man faktisk måler på en sådan elektrochemisk celle behøver pH ikke at være ens i de to halvceller, så celleprocessen bør skrives



Er vi kun interesseret i bruttoprocessen i en biologisk celle er  $H^+$ 'ene fælles og kan forkortes ud, som i IV.

For (IV) for er

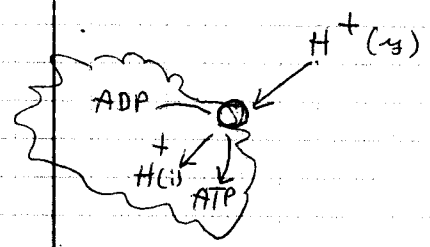
$$E = E_2^\ominus - E_1^\ominus - \frac{n}{4} \log \frac{P(NAD^+) \gamma(NAD^+)}{P(NADH)^2 P_{O_2} \cdot a(H^+)^2} \quad (V)$$

Indsættes  $\gamma = pH = -\log a(H^+)$  og realistiske værdier for de øvrige aktiviteter findes  $E \approx 1.14 V$  der giver

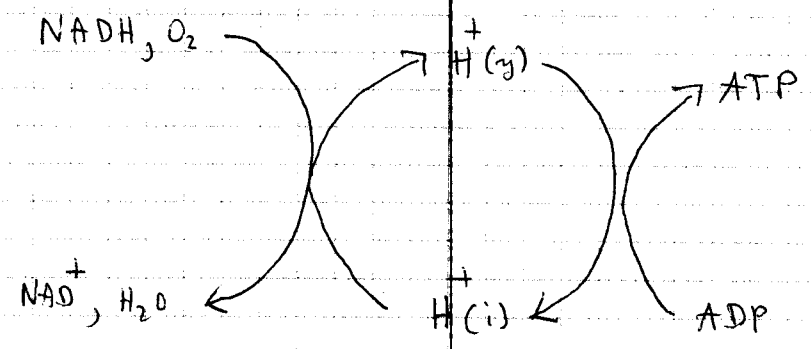
$$\Delta G = -zFE = -440 \text{ kJ/mol eller } -220 \text{ kJ/mol NADH}$$

Hvis  $\Delta G \approx 50 \text{ til } 60 \text{ kJ/mol}$  for  $ADP \rightarrow ATP$  syntese, er der råd til  $220/55 \sim 4 \text{ mol ATP pr NADH}$ . I praksis fås ca 3 mol og dermed  $\sim 75\%$  nyttevirkning.

Imidlertid er  $ADP \rightarrow ATP$  processen ikke direkte koblet til respirationskæden; redoxsystemerne i kæden producerer i stedet en  $H^+$ -transport ud af mitokondriene.  $ADP \rightarrow ATP$ -syntesen optræder, når  $H^+$  transporteres ind igen:



Den samlede kobling er dermed

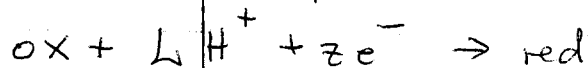


Reduceret standard potential  $E^\ominus'$  ( $pH=7$ )

Når  $E$  beregnes af  $E = E_2^\ominus - E_1^\ominus - \frac{n}{z} \log Q$ , vil bidraget fra  $Q \neq 1$  oftest være lille og dermed  $E \approx E_2^\ominus - E_1^\ominus$ .

Optræder der imidlertid protoner ( $H^+$ ) i celleprocessen, vil  $Q$  ofte blive meget forskellig fra 1, da  $a(H^+) \approx 10^{-7}$ .

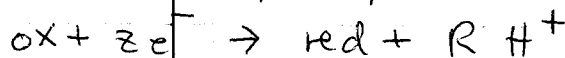
Man kan indregne effekten fra  $H^+$  i standardpotentialerne (4)  
 som følger: For et redoxpar



med  $L$  protoner på venstre side har vi

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^\ominus - \frac{N}{z} \log \frac{a_{red}}{a_{ox} (a_{H^+})^L} \\ &= E_i^\ominus - \frac{N}{z} \log \frac{1}{(a_{H^+})^L} - \frac{N}{z} \log \frac{a_{red}}{a_{ox}} \\ &= E_i^\ominus - \underbrace{\frac{N \cdot L}{z} \cdot pH}_{E_i^{\ominus'}} - \frac{N}{z} \log \frac{a_{red}}{a_{ox}} \\ &= E_i^{\ominus'} - \frac{N}{z} \log \frac{a_{red}}{a_{ox}} \end{aligned}$$

Harde protonerne været på højre side,



ville en tilsvarende beregning give

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^\ominus - \frac{N}{z} \log \frac{a_{red} \cdot (a_{H^+})^R}{a_{ox}} \\ &= E_i^\ominus - \frac{N}{z} (-R) pH - \frac{N}{z} \log \frac{a_{red}}{a_{ox}} \end{aligned}$$

og vi kan derfor skrive alment

$$E_i^{\ominus'} = E_i^\ominus + \frac{R-L}{z} \cdot N \cdot pH$$

Med  $N = 0,05915$  og  $pH = 7,0$  får da

$$\boxed{E_i^{\ominus'} = E_i^\ominus + \frac{R-L}{z} \cdot 0,414} \quad 25^\circ C$$

(hvor den ene af  $R$  eller  $L$  er nul).

For celleprocessen bestående af to redoxpar får vi

$$E = E_2^{\ominus'} - E_1^{\ominus'} - \frac{N}{z} \log Q'$$

hvor  $Q'$  er  $Q$  uden medtagne  $H^+$ 'er.

Da  $Q'$  ofte er ca 1 har vi  $E \approx E_2^{\ominus'} - E_1^{\ominus'}$  og

$$\Delta G = -zFE \approx -zF(E_2^{\ominus'} - E_1^{\ominus'}) \equiv \Delta G^{\ominus'}$$

Generelt kan man udlede

$$\Delta G^{\ominus'} = \Delta G + (L-R) \cdot 39,93 \quad \text{kJ/mol} \quad 25^{\circ}\text{C}$$

For en proces  $A + L H^+ \rightarrow B + R H^+$ .

Eks: For NADH's oxidation med  $O_2$ , (IV), for vi uden reducerede potentialer

$$\Delta G \approx \Delta G^{\ominus} = -zF(E_2^{\ominus} - E_1^{\ominus}) = -4 \cdot 96,5 \cdot (1,229 - (-0,113)) = -518 \text{ kJ/mol.}$$

Da cellereaktionen indeholder  $2 H^+$  på venstresiden for

$$\Delta G \approx \Delta G^{\ominus'} = -518 + (2-0) \cdot 39,93 = -438 \text{ kJ/mol}$$

der er væsentlig højere på det tidligere beregnede

$$\Delta G = -440 \text{ kJ/mol}, \text{ hvor } Q' \neq 1 \text{ var medtaget.}$$