

Χημική Θερμοδυναμική- Βιοενεργητική

Χρήστος Κρούπης, MSc, PhD

*Καθηγητής Κλινικής Βιοχημείας-Ιατρικής Χημείας
Αττικών Πανεπιστημιακό Νοσοκομείο
Ιατρική Σχολή Πανεπιστημίου Αθηνών*

Υψηλή Θερμοδυναμική - Βιοενεργητική

- “Lehninger’s Principles of Biochemistry” by *D.L. Nelson and Michael Cox*
 - Κεφάλαιο 1.3
 - Μέρος II, Βιοενεργητική (σελ. 517-520)
 - Κεφάλαια 13.1 και 13.3
- «Principles of Chemistry: a Molecular Approach” by *N.J. Tro*
 - Κεφάλαια 6, 14 (εκτός 14.8) και 17
- [Προαιρετικά: «Βασικές αρχές Ανόργανης Χημείας» από *Γ. Πνευματικάκη, Χ. Μητσοπούλου και Κ. Μεθενίτη*]
 - Κεφάλαιο 4 (εκτός 4.16)

Άλλες Πηγές Βιβλιογραφίας

- “Εγχειρίδιο Βιοχημείας” by *J. Koolman, K.H. Roehm* (σελ. 16-21 και 122-125)
- Harper’s Βιολογική Χημεία: *Κεφ. 11 (137-143)*
- “Βιοχημεία-Κλινικοί συσχετισμοί” by *T.M. Devlin* (κεφ. 14.2)
- “Basic Medical Biochemistry: a clinical approach” by *D.B. Marks, A.D. Marks and C.M. Smith*
- “Biochemistry” by *J.B. Berg, J.L. Tymoczko and L. Stryer*
- “Principles of Biochemistry” by *G.L. Zubay, W.W. Parson and D.E. Vance*
- “Biochemistry” by *R.H. Garrett and C.M. Grisham*
- “Principles of Modern Chemistry” by *D.W. Oxtoby and N.H. Nachtrieb*
- “General Chemistry” by *D.D. Ebbing and S.D. Gammon*
- “Biochemical calculations” by *I.H. Segel*
- «Βασική Βιοχημεία» *Κ.Α. Δημοπούλου και Σ. Αντωνοπούλου*
- «Γενική Χημεία» by *R. Chang- J. Overby*
- «Φυσικοχημεία» by *P. Atkins-J.de Paula- J. Keeler*

Σύνοψη ύλης

Πρώτος νόμος Θερμοδυναμικής - Ενθαλπία - Θερμοχημεία -
Μηδενικός νόμος

Δεύτερος και τρίτος νόμος Θερμοδυναμικής - Εντροπία

Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs

Χημική Ισορροπία

Εφαρμογή νόμων Θερμοδυναμικής στη Βιοχημεία –Βιοενεργητική-
σύζευξη αντιδράσεων

ATP ως ενεργειακό «νόμισμα» - υδρόλυση/μεταφορά φωσφορικών
ομάδων

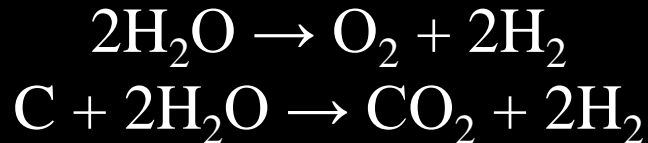
Άλλα μόρια «υψηλής ενέργειας»

Περί Θερμοδυναμικής

Μελέτη των ενεργειακών μετατροπών στα φυσικοχημικά φαινόμενα

Στις χημικές αντιδράσεις: Χημική Θερμοδυναμική

Π.χ. για την παραγωγή υδρογόνου δύο τρόποι:



Ποια μέθοδος πρέπει να προτιμηθεί?

Είναι αυθόρμητη η αντίδραση που επιλέγεται?

Είναι μονόδρομη ή αμφίδρομη? Η απόδοση?

Υπάρχουν ενεργειακές μεταβολές?

Μία παράμετρος δεν εξετάζεται: ο χρόνος!

Χημική Κινητική

Ορισμοί Θερμοδυναμικής

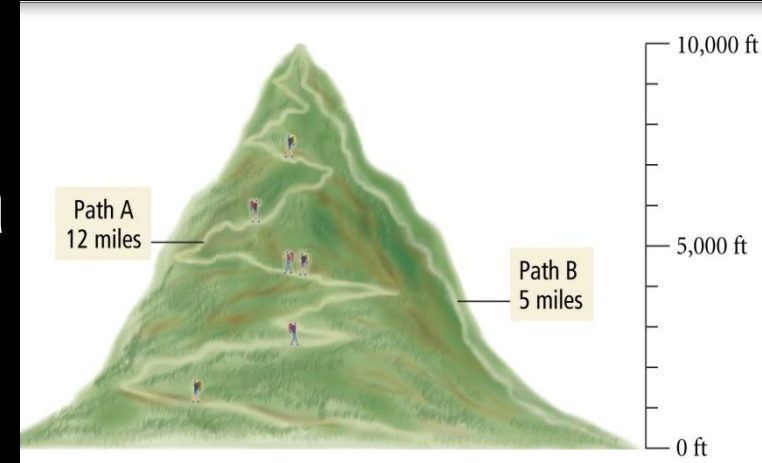
		<u>Υλη</u>	<u>Ενέργεια</u>
Σύστημα με όρια (system boundaries)	Ανοικτό (open)	+	+
	Κλειστό (closed)	-	+
	Απομονωμένο (isolated-adiabatic)	-	-
Περιβάλλον (surroundings)			

Ορισμοί Θερμοδυναμικής#2

Καταστατικές συναρτήσεις (state functions):

Π.χ. ενέργεια, πίεση, όγκος, θερμοκρασία

1) Μεταβολή = τελική – αρχική κατάσταση
(ανεξάρτητη μηχανισμού ή μονοπατιού)



2) Μεταξύ τους υπάρχουν μαθηματικές σχέσεις

Η τιμή τους καθορίζεται από την ποσότητα της ύλης?

ΌΧΙ

Εντατικές (Intensive)

p, T, d, c_s

ΝΑΙ

Εκτατικές (extensive)

E, H, S, G

Εσωτερική ενέργεια (E) (Internal energy, U)

Άθροισμα **κινητικής** και δυναμικής ενέργειας σωματιδίων που
απαρτίζουν ένα σύστημα

Κίνηση μορίων και ηλεκτρονίων

*Ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ ηλεκτρονίων-πυρήνων,
μεταξύ των ηλεκτρονίων, μεταξύ μορίων ή ιόντων*

Μετρήσιμο μέγεθος: $\Delta E = E_{\text{τελ}} - E_{\text{αρχ}}$ ή $E_{\text{προϊόντων}} - E_{\text{αντιδρώντων}}$

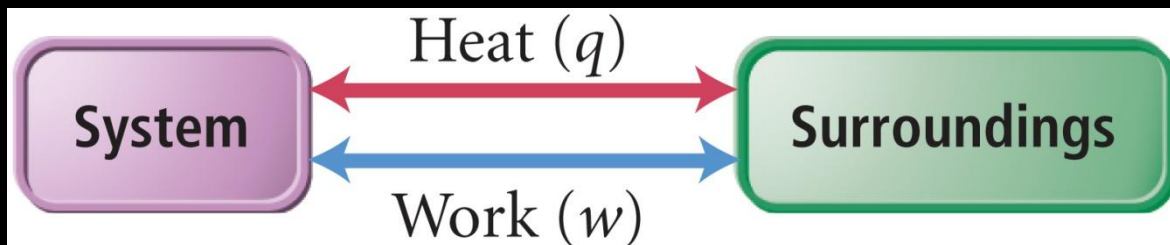
Πρώτος Νόμος Θερμοδυναμικής:

Αρχή διατήρησης ενέργειας: συνολική ενέργεια σταθερή, δεν δημιουργείται ούτε καταστρέφεται (αλλά μετασχηματίζεται π.χ. από χημική σε μηχανική, οσμωτική ενέργεια κλπ)

Σε απομονωμένο σύστημα: $\Delta E = 0$

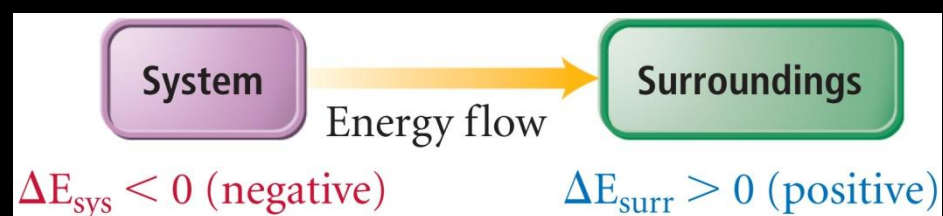
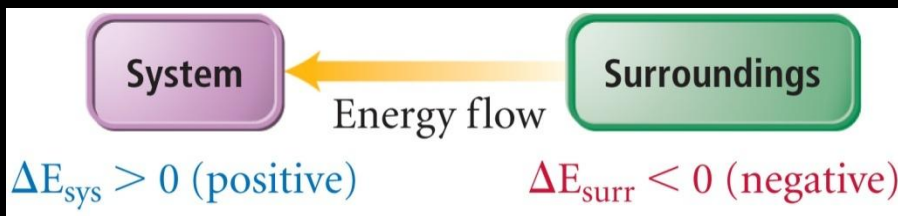
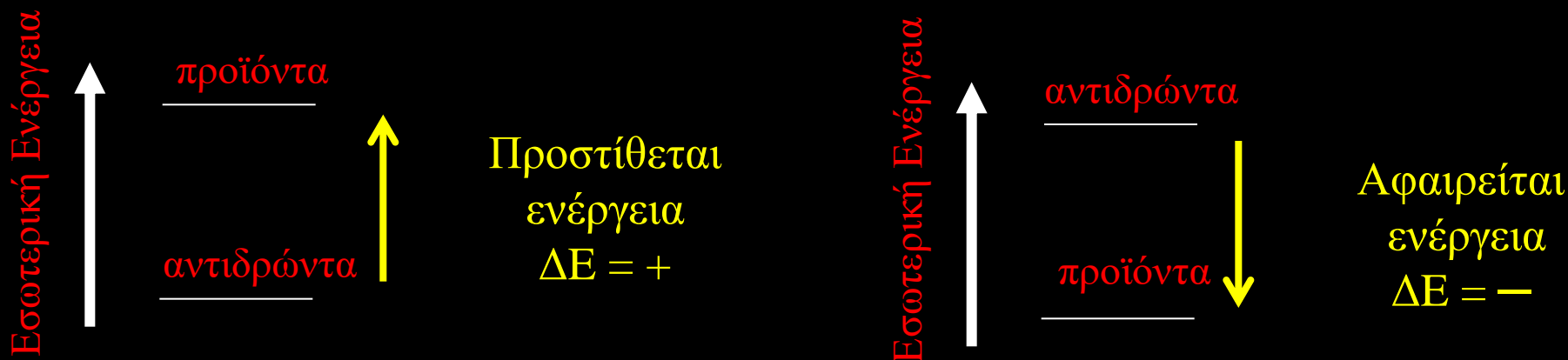
Σε κλειστό σύστημα: $\Delta E_{\text{συστ}} = q + w$ (ωστόσο $\Delta E_{\text{συστ}} + \Delta E_{\text{περιβ}} = 0$)

[Στα χημικά συστήματα η μετατροπή μάζας σε ενέργεια αμελητέα (όχι στις πυρηνικές αντιδράσεις)]



Ανταλλαγή Θερμότητας με το σύστημα

Μετρήσιμο μέγεθος: $\Delta E = E_{\text{τελ}} - E_{\text{αρχ}}$ ή $E_{\text{προϊόντων}} - E_{\text{αντιδρώντων}}$



$$\Delta E_{\text{συστ}} = -\Delta E_{\text{περιβ}}$$

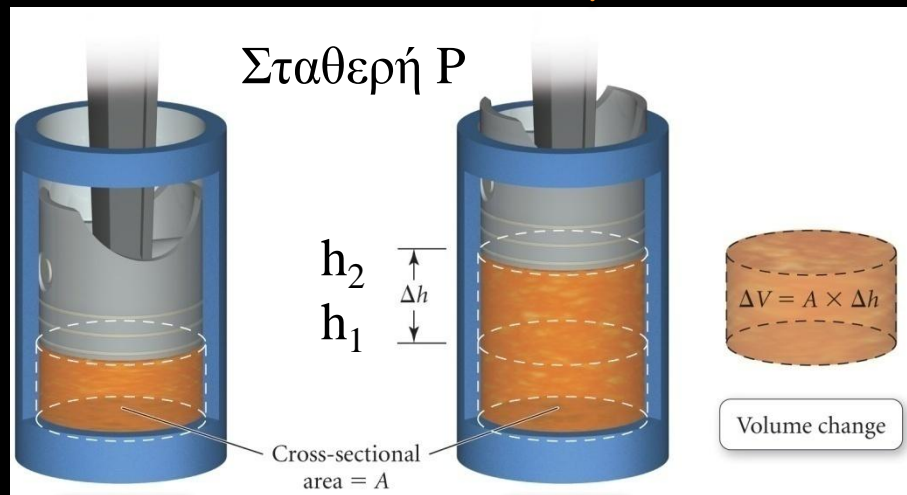
$$-\Delta E_{\text{συστ}} = \Delta E_{\text{περιβ}}$$

$$\Delta E_{\text{ολική}} = \Delta E_{\text{συστ}} + \Delta E_{\text{περιβ}} = 0$$

Προσφορά θερμότητας στο σύστημα (ενδόθερμη) $\rightarrow q > 0$
 Αποβολή θερμότητας από το σύστημα (εξώθερμη) $\rightarrow q < 0$

Παραγωγή έργου πίεσης-όγκου

$$P \text{ σταθερή } (\Delta P = 0) \text{ τότε}$$
$$w = F \cdot \Delta h = P \cdot A \cdot \Delta h = P \cdot \Delta V$$



$$V_2 = V_{\text{τελ}}$$

$$V_1 = V_{\text{αρχ}}$$

$$\Delta V = V_{\text{τελ}} - V_{\text{αρχ}} = V_2 - V_1$$

$$w = -P \cdot \Delta V$$

Αποβολή ενέργειας από το σύστημα (π.χ. εκτόνωση, $\Delta V +$) $\rightarrow w < 0$

Προσφορά ενέργειας στο σύστημα (π.χ. συμπίεση, $\Delta V -$) $\rightarrow w > 0$

Θερμιδόμετρο τύπου οβίδας

$$\Delta E_{\text{συστ}} = q + w$$

$$\Delta V = 0, \text{ τότε } w = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta E_{\text{αντ}} = q_v$$

Μέτρηση σε:

Αδιαβατικό κλειστό θερμιδόμετρο (calorimeter)

$$q = m \cdot c_s \cdot \Delta T$$

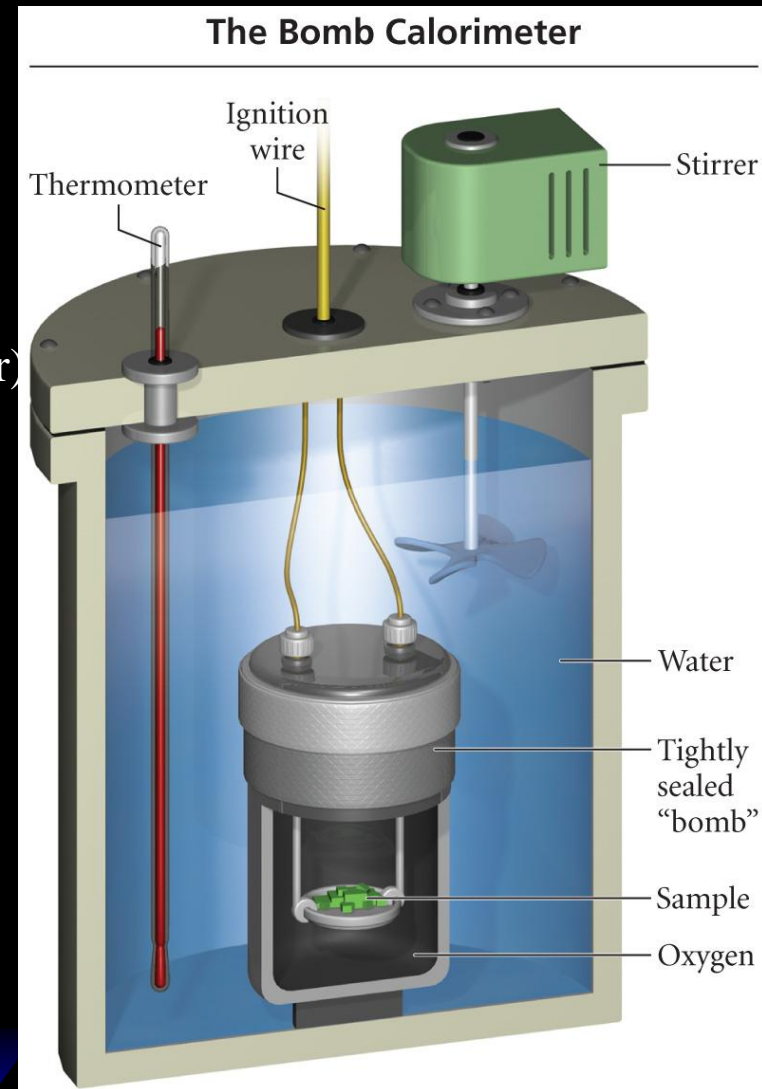
(c_s ειδική θερμοχωρητικότητα – specific heat capacity)

Μονάδα: 1 cal (= 4,18 J)

Ορίζεται ως η ποσότητα θερμότητας για άνοδο 1 g νερού από 14,5 °C στους 15,5 °C

$$q_{\text{θερμιδόμετρο}} = C_{\text{θερμιδόμετρο}} \cdot \Delta T$$

$$q_{\text{θερμιδόμετρο}} = -q_{\text{αντ}} = -q_v = -\Delta E_{\text{αντ}}$$



Ορισμός ενθαλπίας

Ενθαλπία: $H = E + PV$ (εν-θάλπειν)

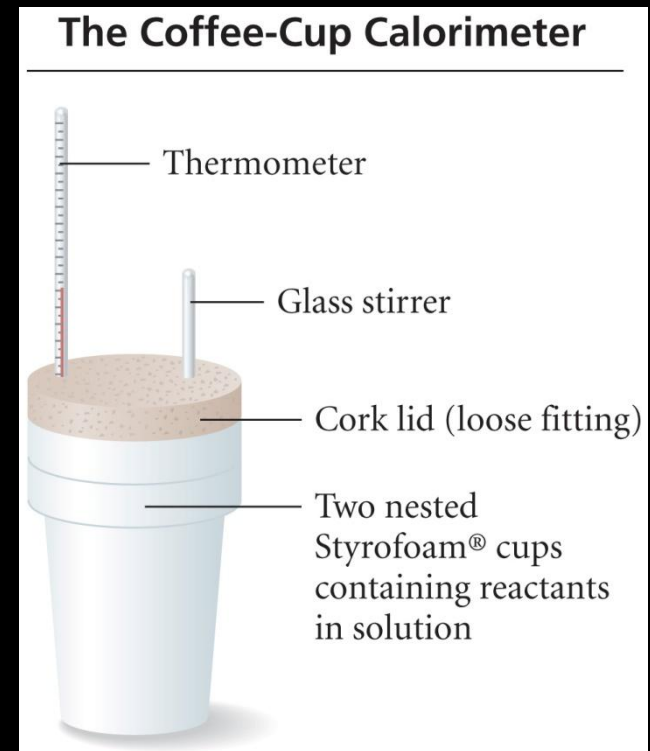
$\Delta H = \Delta E + \Delta(P, V)$ πιο γενικά

P σταθερό, $\Delta P = 0$, τότε:

$$\Delta E = q_p + w = q_p + (-P \cdot \Delta V) = q_p - P \cdot \Delta V \Rightarrow$$

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V = q_p - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V = q_p$$

Θερμιδόμετρο τύπου κούπας καφέ
από φελιζόλ



Θερμιδόμετρο με αμελητέα θερμοχωρητικότητα

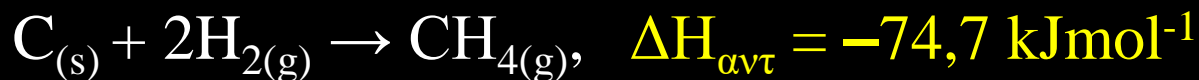
Δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ ΔE και ΔH όταν η αντίδραση δεν περιέχει αέρια! Στις βιοχημικές αντιδράσεις ΔP , ΔV αμελητέες.

Θερμοχημεία

Στη Χημεία/Βιοχημεία, μας ενδιαφέρει η ΔH και όχι η ΔE

Μετρήσιμο μέγεθος: $\Delta H_{\text{αντίδρασης}} = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$

Εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων, φυσική κατάσταση αντιδρώντων + προϊόντων, T, P



ΔH αρνητικό \rightarrow έκλυση θερμότητας \rightarrow Εξώθερμη αντίδραση

ΔH θετικό \rightarrow απορρόφηση θερμότητας \rightarrow Ενδόθερμη αντίδραση

Εύρεση ΔE σε αντίδραση αερίων

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E = \Delta H - \Delta(PV) \\ P \cdot V = n \cdot R \cdot T \end{array} \right\} = \Delta H - \Delta(nRT) = \Delta H - R \cdot T \cdot \Delta n$$

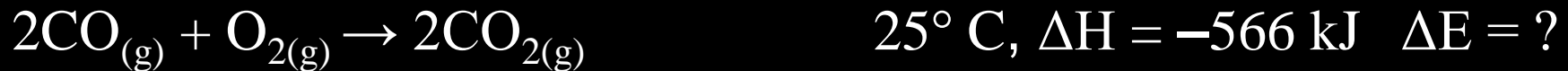
$$\Delta n = n_{\text{παραγόμενων}} - n_{\text{αντιδρώντων}}$$

Σε ιδανικά αέρια:

παραγωγή περισσότερων n , $\Delta n > 0$, εκτόνωση και $\Delta H > \Delta E$

παραγωγή λιγότερων n , $\Delta n < 0$, συμπίεση και $\Delta H < \Delta E$

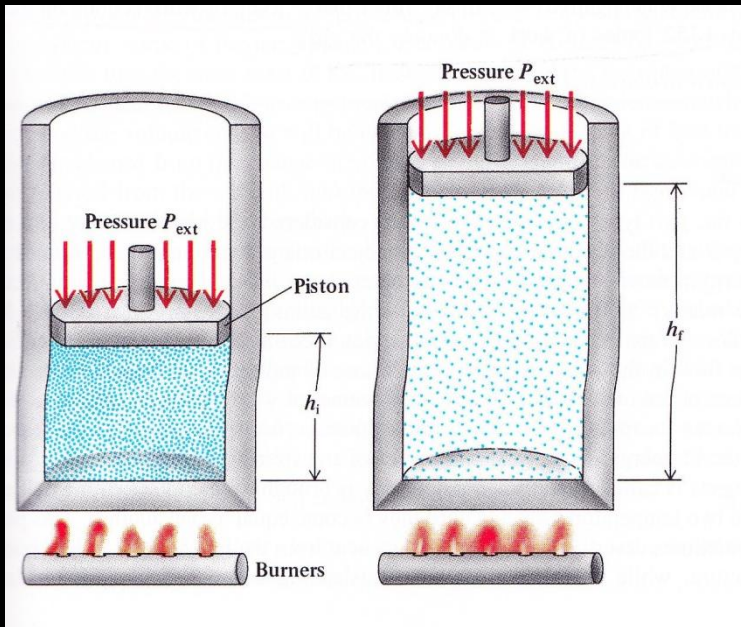
Άσκηση



- A. -568,48
- B. -566
- C. -563,52
- D. +566

$$\Delta E = \Delta H - R \cdot T \cdot \Delta n = -566 - R \cdot T \cdot (2-3) = -566 \text{ kJ} + 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot 298 \text{ K} \cdot 1 \text{ mol} = -563,52 \text{ kJ} \text{ (C απάντηση)}$$

Άσκηση



1,8 g H₂O απαιτούν θερμότητα 4,1 kJ για να εξατμισθούν (100° C) πλήρως υπό σταθερή πίεση 1 atm



1,8 g νερού = 0,1 mol → 4,1 kJ

1 mol → 41 kJ = $q_p = \Delta H$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta(nRT) = \Delta H - R \cdot T \cdot \Delta n =$$
$$= 41 - 8,314 \cdot 373 \cdot 1/1000 = 41 - 3,1 = 37,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1000 \text{ J} = 1 \text{ kJ})$$

$$\Delta E < \Delta H$$

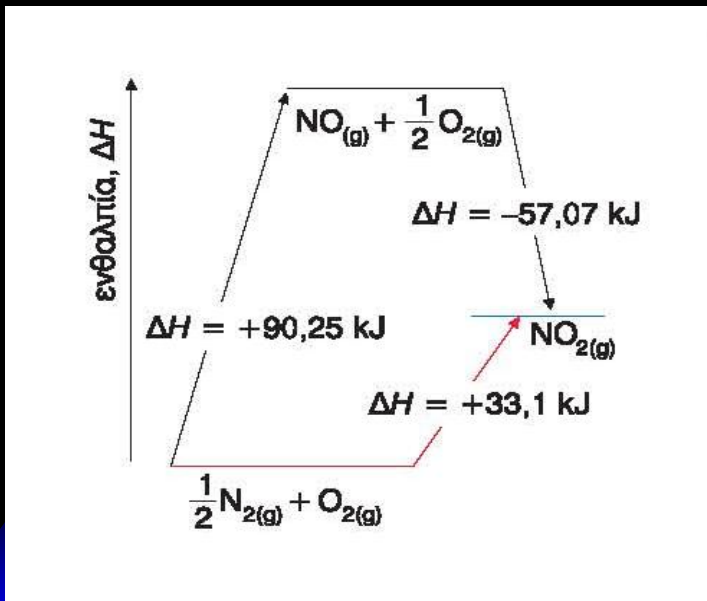
$$\{\Delta E = [q] + [w] = [+41] + [-3,1] = 37,9 \text{ kJ}\}$$

Νόμος του Hess

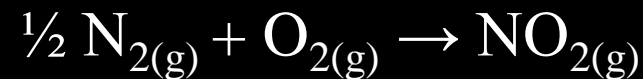
«Όταν μια χημική αντίδραση μπορεί να γραφεί ως άθροισμα δύο ή περισσότερων αντιδράσεων, τότε η μεταβολή της ενθαλπίας της συνολικής αντίδρασης ισούται με το άθροισμα των μεταβολών ενθαλπίας των επιμέρους αντιδράσεων»

Η ενθαλπία καταστατική και εκτατική ιδιότητα

Η μεταβολή της ενθαλπίας ανεξάρτητη του μηχανισμού



Ζητούμενη ΔH για αντίδραση:



$$\Delta H = +33,1 \text{ kJ}$$

Πρότυπες καταστάσεις, ΔH° , $\Delta H^\circ_{\text{σχημ}}$

➤ Πρότυπες καταστάσεις:

➤ συνήθως $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ (ΔH°_{298})

- για καθαρό αέριο: πίεση 1 atm (και συμπεριφορά ιδανικού αερίου)
- Για καθαρό υγρό/στερεό: η πιο σταθερή μορφή υπό πίεση 1 atm
- Ουσία σε διάλυμα, $C = 1\text{ M}$

➤ $\Delta H^\circ =$ (Μεταβολή στη) **πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης**:
όταν όλα τα αντιδρώντα και προϊόντα σε πρότυπες καταστάσεις

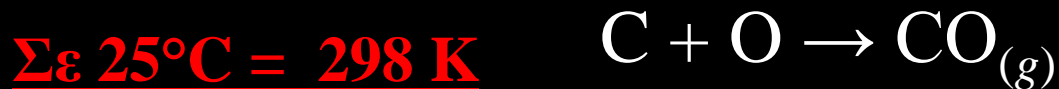
➤ Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (formation), $\Delta H^\circ_{\text{σχημ}}$:

Μεταβολή της ενθαλπίας όταν σχηματίζεται **1 mole** καθαρής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία

- Συστατικά στοιχεία πρέπει να είναι στις πρότυπες καταστάσεις
- $\Delta H^\circ_{\text{σχημ}}$ για καθαρό στοιχείο στην πρότυπη κατάσταση = 0 kJ/mol (εξ' ορισμού)
- Στη στοιχειομετρία πρέπει ο συντελεστής να είναι 1
- Ανευρίσκονται σε πίνακες

$\Delta H^\circ_{\text{σχημ}}$ για CO

- ◆ Αναγραφή αντίδρασης σχηματισμού από C και O:



- ◆ Συστατικά στοιχεία στις πρότυπες καταστάσεις:

- Πολλές μορφές C, αλλά ο γραφίτης έχει $\Delta H^\circ_{\text{σχημ}} = 0$
- Η πρότυπη κατάσταση O είναι το διατομικό αέριο^{**}:



- ◆ Ισοσταθμισμός χημικής αντίδρασης με συντελεστή 1:



Από πίνακα: $-110,5 \text{ kJ/mole}$

* Ρομβικό S, λευκός P, $\Delta H^\circ_{\text{σχημ}} = 0$

** Και για H, N, F, Cl, Br, I πρότυπη κατάσταση το διατομικό μόριο¹⁹

Υπολογισμός $\Delta H^\circ_{αντ}$ από $\Delta H^\circ_{σχημ}$

- ◆ Κάθε αντίδραση μπορεί να γραφεί ως άθροισμα αντιδράσεων σχηματισμού (ή των αντιστρόφων) για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα
- ◆ $\Delta H^\circ_{αντ} = \sum n_p \Delta H^\circ_{σχημ}(\text{προϊόντα}) - \sum n_r \Delta H^\circ_{σχημ}(\text{αντιδρώντα})$

Μηδενικός νόμος

«Όταν δύο θερμοδυναμικά συστήματα είναι σε θερμική ισορροπία με ένα τρίτο, τότε είναι και μεταξύ τους»

Εντροπία

Είναι αυθόρμητες οι υπό εξέταση φυσικές ή χημικές μεταβολές?

Οι περισσότερες εξώθερμες και ορισμένες **ενδόθερμες**: **ΝΑΙ**

(π.χ. καύση ένωσης, οξείδωση *Fe*, *διάλυση NaCl*, λιώσιμο πάγου)

Η μη-αυθόρμητη απαιτεί ενέργεια

Εν-τρέπουν: μετασχηματίζω

Εντροπία καταστατική συνάρτηση

$$\Delta S = S_{\text{τελ}} - S_{\text{αρχ}}$$

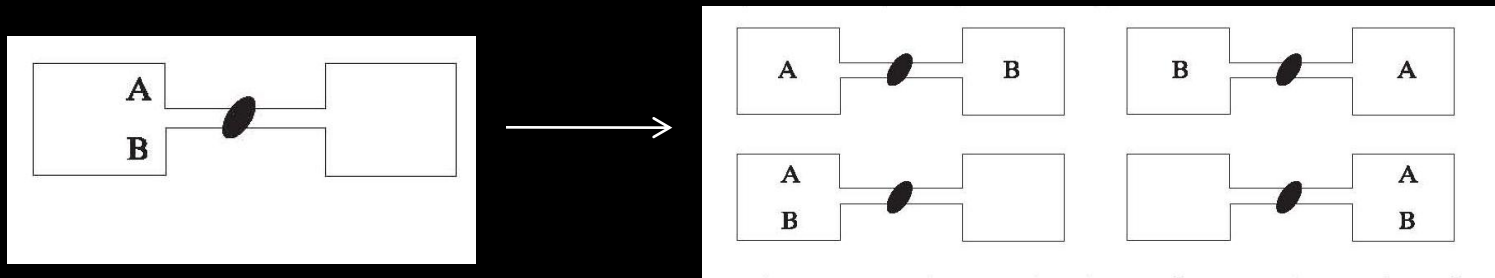
Αύξηση αταξίας συστήματος → αύξηση εντροπίας και ελάττωση πληροφορίας

Υπολογισμός εντροπίας

$$S = k_B \cdot \ln W$$

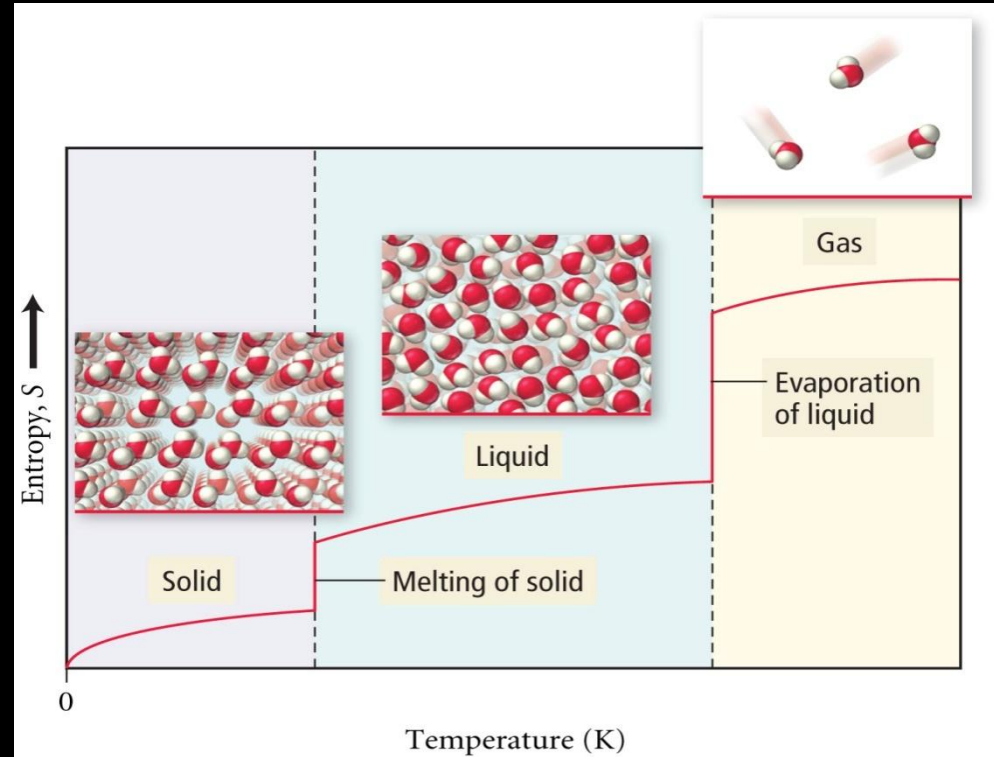
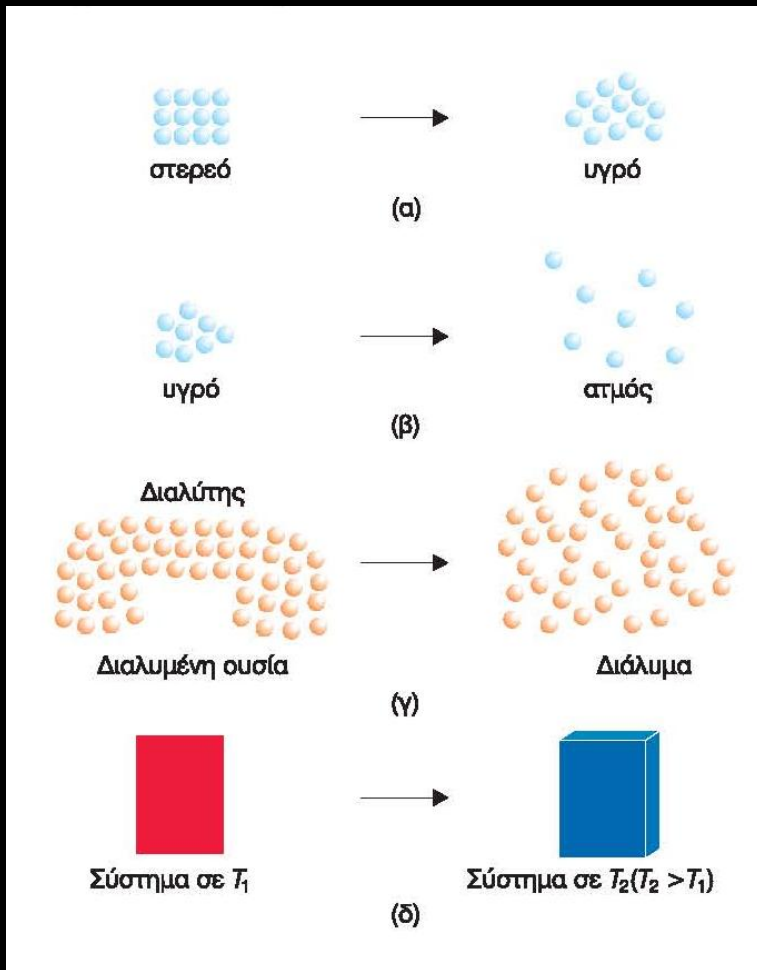
$k_B = R / n$ Avogadro = $8,314/6,022 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ = σταθερά Boltzmann

W = αριθμός πιθανών ενεργειακά ισοδύναμων διευθετήσεων των μορίων του συστήματος



Μια ενεργειακή κατάσταση έχει μεγαλύτερη εντροπία όταν επιτρέπει μεγαλύτερη διασπορά της ενέργειας (ή τυχαιότητα)

Παραδείγματα αύξησης εντροπίας



τάξη → αταξία

$$S_{\text{αερίου}} > S_{\text{υγρού}} > S_{\text{στερεού}}$$

$$S_{T_2} > S_{T_1}, \text{ εάλν } T_2 > T_1$$

(αυξάνεται ο αριθμός W)

Δεύτερος Νόμος Θερμοδυναμικής:

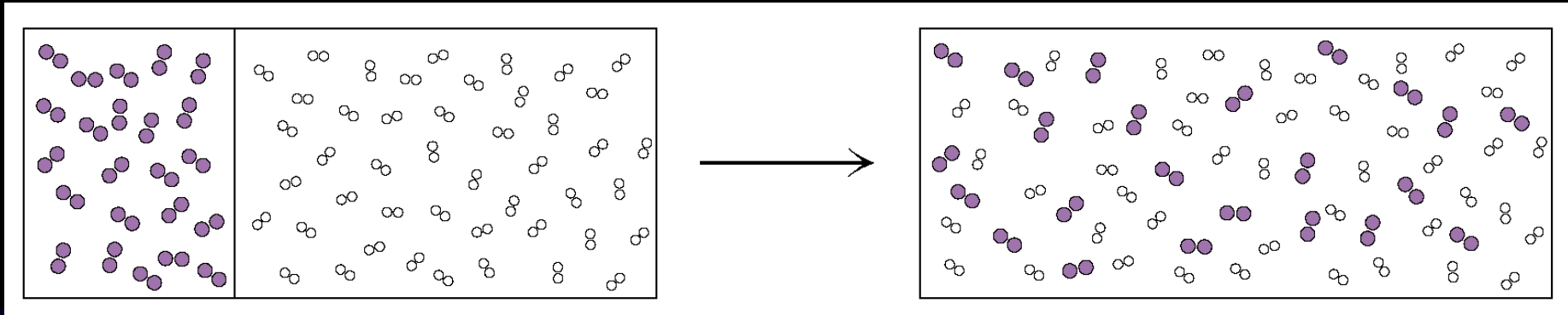
«Η ολική εντροπία του σύμπαντος [συστήματος και περιβάλλοντος] αυξάνεται πάντοτε σε μια αυθόρμητη διαδικασία ($\Delta S_{\text{ολική}} > 0$)»

$\Delta S_{\text{ολική}} \geq 0$, διαδικασία αυθόρμητη επιτρεπτή

$\Delta S_{\text{ολική}} = 0$, διαδικασία αντιστρεπτή (επιτρεπτή) σε ισορροπία

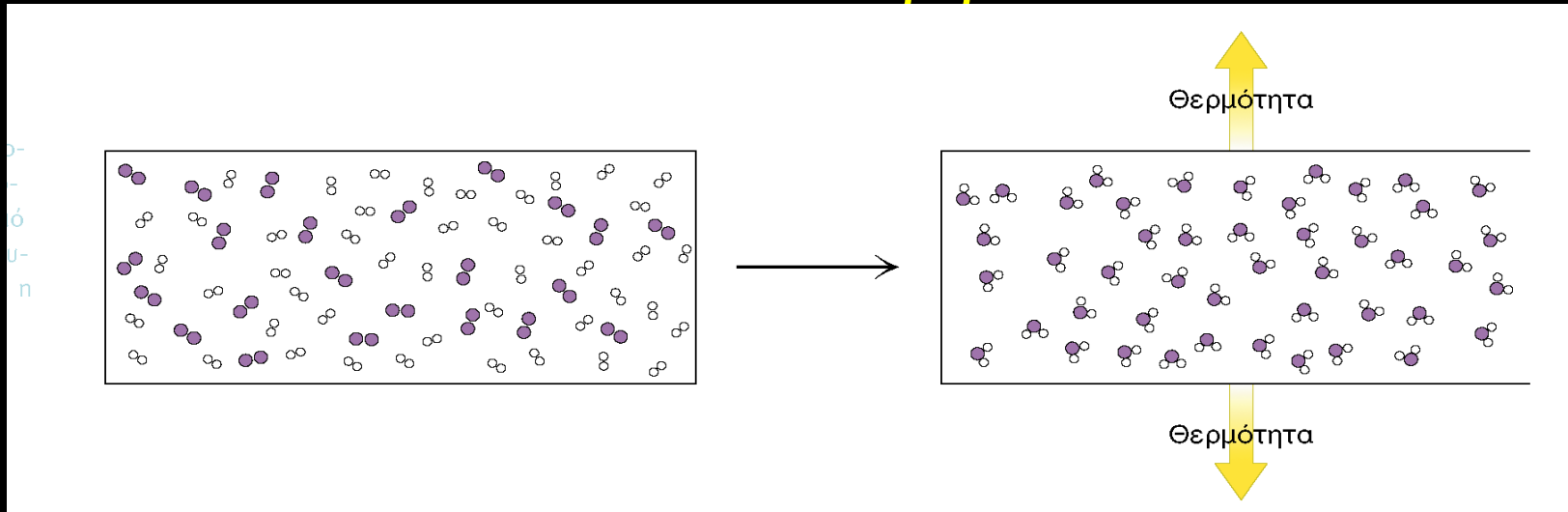
$\Delta S_{\text{ολική}} < 0$, διαδικασία μη-αυθόρμητη («πρακτικά» αδύνατη σε μη-αντιστρεπτή διαδικασία.)

Το σύμπαν ολοένα με μεγαλύτερη εντροπία



Αυθόρμητη ανάμειξη δύο μη-αντιδρώντων αερίων

Εξάρτηση $\Delta S_{\text{περιβ}}$ από T



Αντίδραση αερίων H_2 και O_2 προς νερό (H_2O)

Ψύξη –πήξη νερού

$$\Delta S_{\text{περιβ}} = -Q_{\text{συστ}}/T = -\Delta H_{\text{συστ}}/T \quad (\text{σταθερή } P)$$

Μεγαλύτερη αύξηση της εντροπίας σε μικρότερες θερμοκρασίες

$$\Delta S_{\text{ολικό}} = \Delta S_{\text{συστ}} + \Delta S_{\text{περιβ}}$$

αρνητικό

Θετικό:

Μεγάλη τιμή σε $T \downarrow$

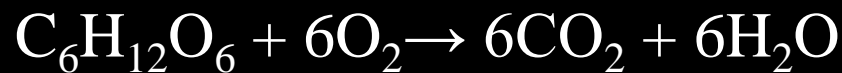
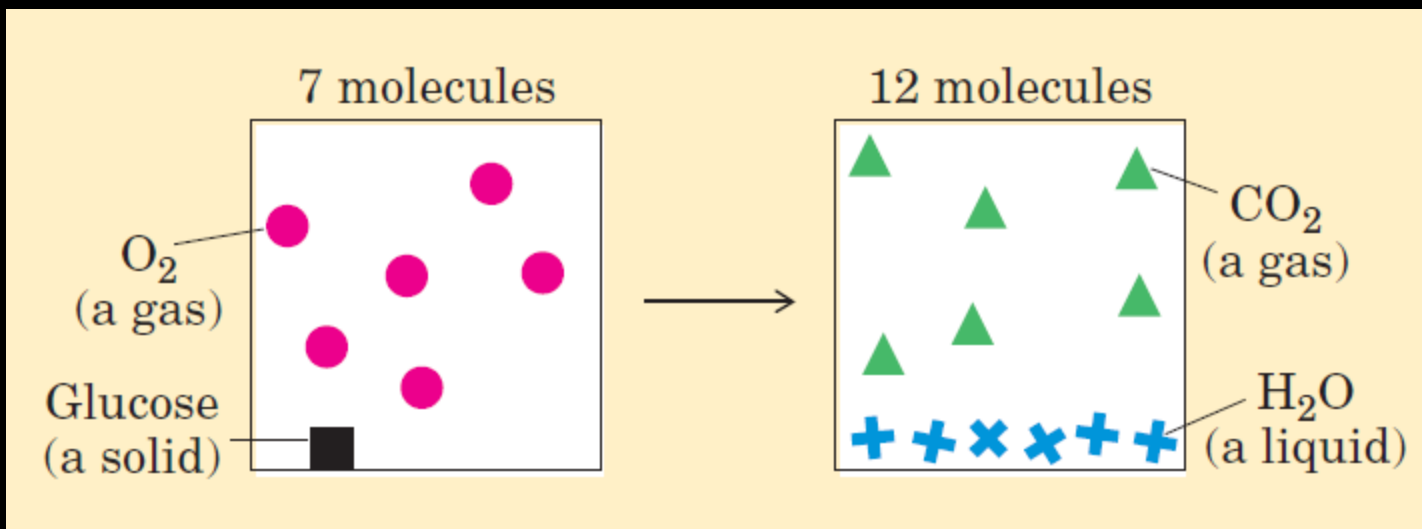
Μικρή τιμή σε $T \uparrow$

26

Εάν $\Delta S_{\text{περιβ}} > -\Delta S_{\text{συστ}}$, τότε $\Delta S_{\text{ολικό}} > 0$

Παραδείγματα στη Βιοχημεία

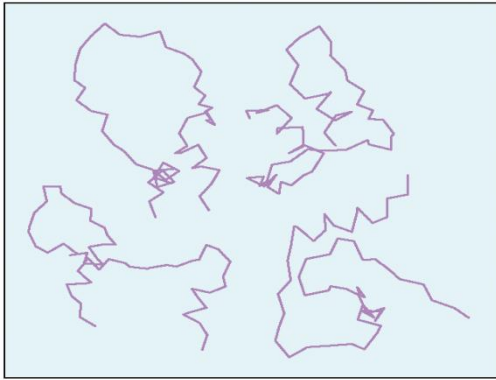
Καταβολικές διαδικασίες (καύσεις)



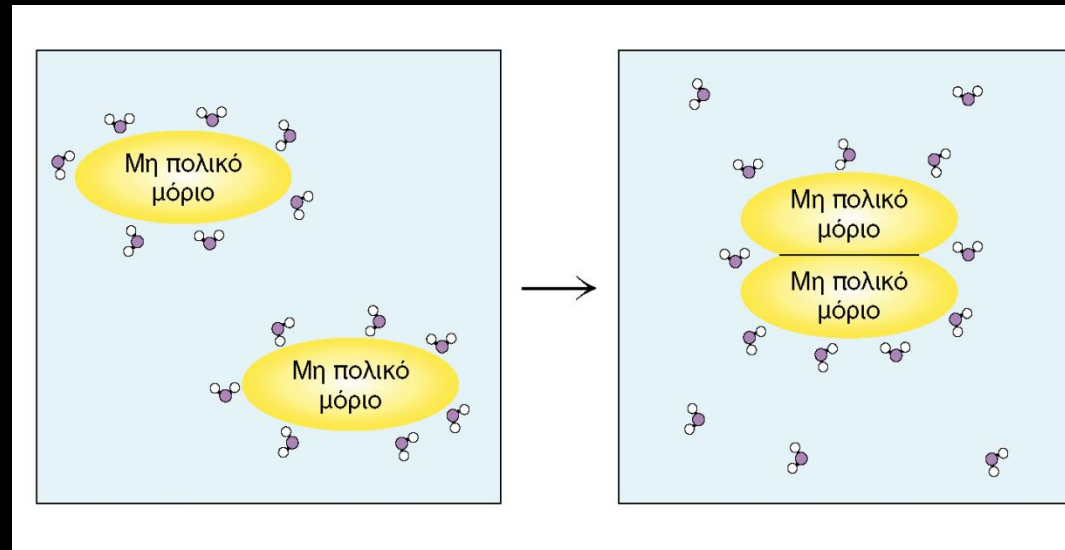
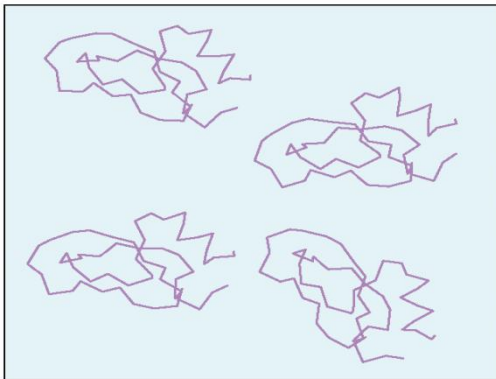
Αύξηση μορίων και δη αερίων + υγρών

Παραδείγματα στη Βιοχημεία #2

Ξεδιπλωμένο σύστημα



Αναδιπλωμένο σύστημα

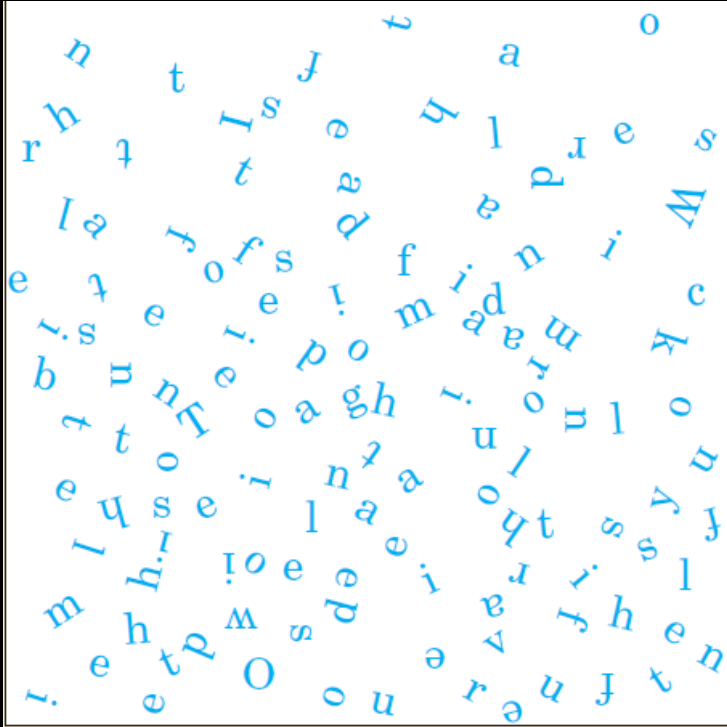


Π.χ. αλληλεπιδράσεις ενζύμου-υποστρώματος, ορμόνης-υποδοχέα, πρωτεΐνης-DNA, αναδίπλωση πρωτεΐνης, βιοσυνθετικές - αναβολικές διεργασίες (σχηματισμός πολυπεπτιδικών ή πολυνουκλεοτιδικών αλυσίδων):

Αυθόρμητες (αντιστρεπτές) επιτρεπτές μεταβολές!

Φαινόμενο υδροφοβικότητας + δυνάμεις van der Waals μεταξύ μη πολικών μορίων ή μη πολικών περιοχών \rightarrow συσσωμάτωση \rightarrow μεγαλύτερη εντροπία μορίων νερού! Τελικά $\Delta S_{ολική} = 0$

Αρνητική εντροπία



← There is a tide in the affairs of men,
Which, taken at the flood, leads on to fortune;
Omitted, all the voyage of their life
Is bound in shallows and in miseries.

Ιούλιος Καίσαρας (Σαίξπηρ)

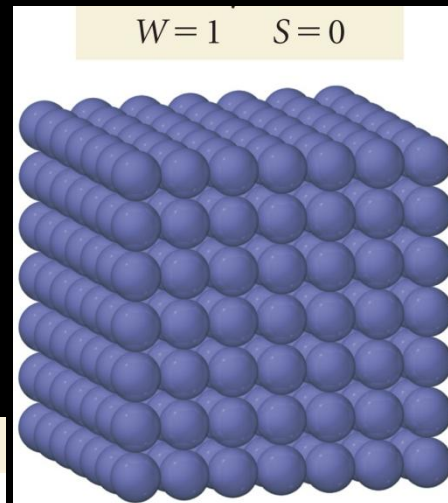
125 «τυχαία» γράμματα σε αταξία → πληροφορία
(negative entropy = **negentropy**)

*Οι ζωντανοί οργανισμοί πολύ οργανωμένες, μη τυχαίες δομές,
πολύ πλούσιες σε πληροφορίες και φτωχές σε εντροπία*




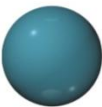

Τρίτος Νόμος Θερμοδυναμικής:

«Στο απόλυτο μηδέν, επικρατεί πλήρης τάξη και η εντροπία μιας απόλυτα καθαρής ουσίας είναι μηδέν»
($W \rightarrow 0$)

Μπορούν να υπολογισθούν απόλυτες τιμές εντροπίας ανά mole, συνήθως πολύ μικρές: μετρήσιμες σε $J \cdot M^{-1} \cdot K^{-1}$ και όχι $kJ \cdot M^{-1} \cdot K^{-1}$!



S° σε πρότυπες καταστάσεις
(25 °C, 1 atm)
[S° στοιχείων δεν είναι 0]

	S° (J/mol·K)	
He(g)	126.2	
Ne(g)	146.1	
Ar(g)	154.8	
Kr(g)	163.8	
Xe(g)	169.4	

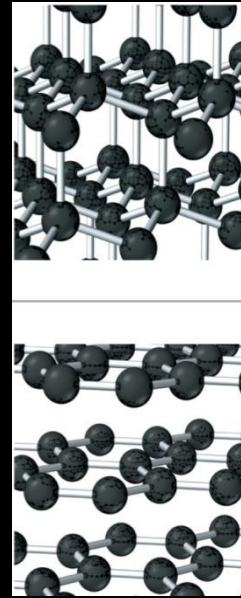
Εξαρτάται από:

i) Φάση (στερεή, υγρή, αέριος)

ii) Mr

S^0

iii) αλλοτροπική μορφή

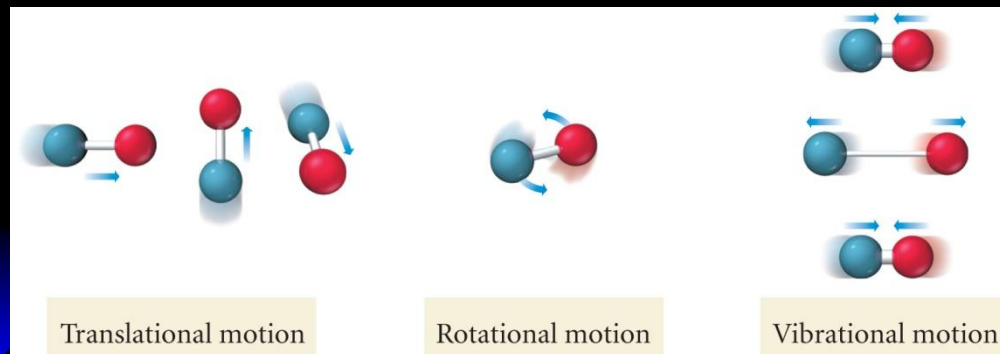


$C_{(s, \text{διαμ})}$
2,4

$C_{(s, \text{γραφ})}$
5,7

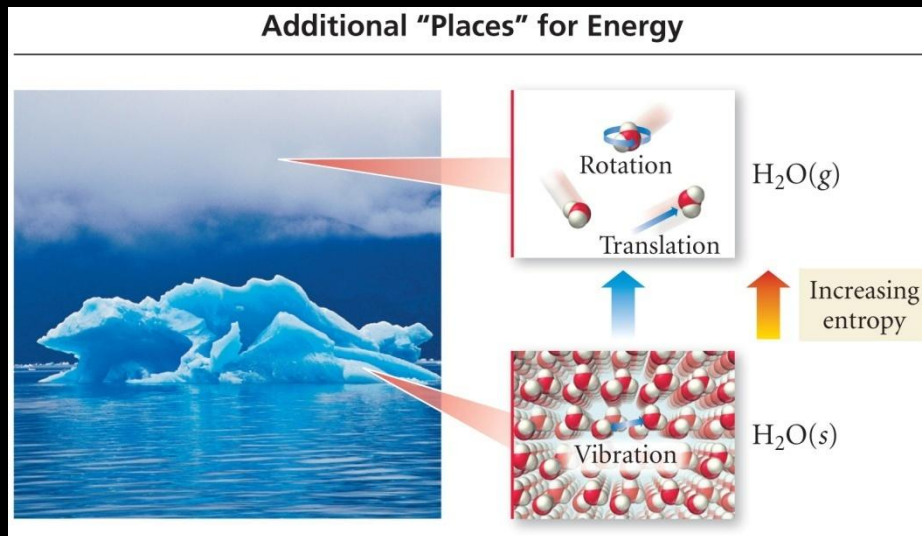
iv) Πολυπλοκότητα

Ουσία	MB	S° , (J/mol·K)
Ar (g)	39,95	154,8
NO (g)	30,01	210,8



Εντροπία υγρού προπανίου στους 231 Κ ($\text{kcal}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$):

-μεταφοράς:	36,04
-περιστροφής:	23,38
-δόνησης:	1,05
-ηλεκτρονική:	0,01
Σύνολο:	60,47



Η απόλυτη εντροπία αυξάνει γενικά με την αύξηση του μεγέθους και της πολυπλοκότητας του μορίου

v) διαλυμένη μορφή

Ουσία	S° , ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)
$\text{KClO}_3(s)$	143,1
$\text{KClO}_3(aq)$	265,7

Υπολογισμός $\Delta S^0_{\text{αντ}}$

Καταστατική συνάρτηση:

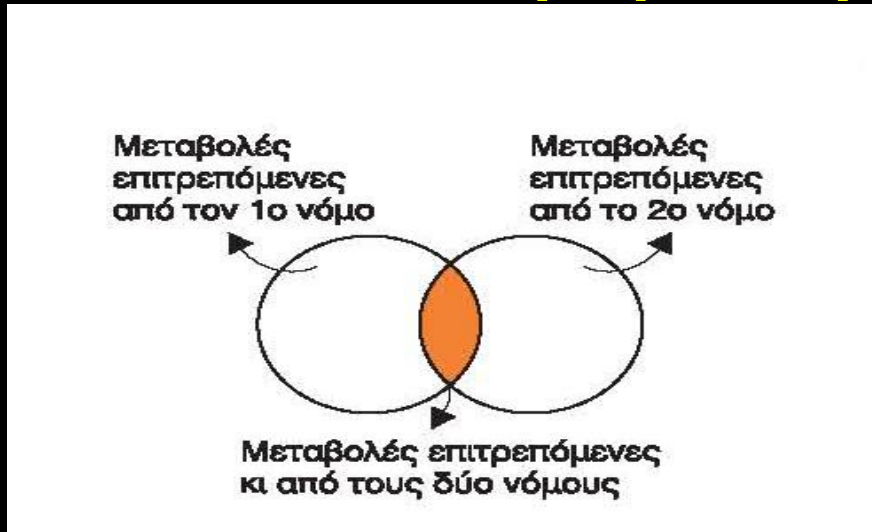
$$\Delta S^0 = \sum n_p S^0_{\text{προϊόντων}} - \sum n_r S^0_{\text{αντιδρώντων}}$$

Π.χ. εξάτμιση νερού $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\Delta S^0_{\text{αντ}} = ?$

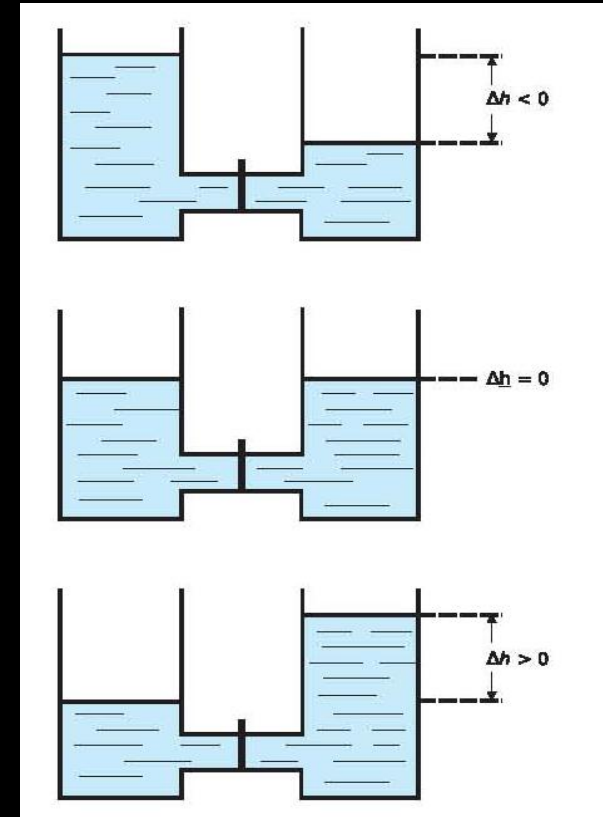
Μόριο	S^0 $J \cdot M^{-1} \cdot K^{-1}$	Μόριο	S^0 $J \cdot M^{-1} \cdot K^{-1}$
$\text{H}_2(g)$	130,58	$\text{H}_2\text{O}(l)$	70,00
$\text{F}_2(g)$	203,34	$\text{H}_2\text{O}(g)$	188,70
$\text{Cl}_2(g)$	223,01	$\text{CO}_2(g)$	213,80
$\text{Br}_2(g)$	245,18	$\text{SO}_2(g)$	248,53

$$\Delta S^0_{\text{αντ}} = 188,7 - 70,0 = +110,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ελεύθερη ενέργεια Gibbs



Υδροστατικό ανάλογο ελεύθερης ενέργειας



$G = H - TS$ ελεύθερη «χρήσιμη» ενέργεια για το σύστημα

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{υπό σταθερή } P, T)$$

Για τις επιτρεπτές διαδικασίες:

$\Delta G_{\text{συστ}} < 0$ Η αντίδραση είναι αυθόρμητη (εξεργονική)

$\Delta G_{\text{συστ}} > 0$ Η αντίδραση είναι μη-αυθόρμητη (ενδεργονική)
(αυθόρμητη είναι η αντίθετη)

$\Delta G_{\text{συστ}} = 0$ Η αντίδραση είναι σε ισορροπία (αντιστρεπτή)

A → B

Σχέση $\Delta G_{\text{συστ}}$ και $\Delta S_{\text{ολικό}}$

Για μια αυθόρμητη αντίδραση σε ένα σύστημα:

$$\Delta S_{\text{ολικό}} = \Delta S_{\text{συστ}} + \Delta S_{\text{περιβ}} = \Delta S_{\text{συστ}} - \Delta H_{\text{συστ}}/T$$

$$\Rightarrow -T \cdot \Delta S_{\text{ολικό}} = -T \cdot \Delta S_{\text{συστ}} + \Delta H_{\text{συστ}} = \Delta H_{\text{συστ}} - T \cdot \Delta S_{\text{συστ}} = \Delta G_{\text{συστ}}$$

Για τις επιτρεπτές διαδικασίες με $\Delta S_{\text{ολική}} \geq 0$:


$\Delta G_{\text{συστ}} < 0$ Η αντίδραση είναι αυθόρμητη (εξεργονική)

$\Delta G_{\text{συστ}} > 0$ Η αντίδραση είναι μη-αυθόρμητη (ενδεργονική)
(αυθόρμητη είναι η αντίθετη)

$\Delta G_{\text{συστ}} = 0$ Η αντίδραση είναι σε ισορροπία (αντιστρεπτή)

$$\Delta G_{\text{συστ}} = \Delta H_{\text{συστ}} - T \cdot \Delta S_{\text{συστ}} \quad (\text{υπό σταθερή } P, T)$$

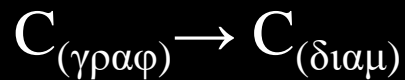
Επίδραση T στο αυθόρμητο μιας αντίδρασης

	ΔH	ΔS	ΔG	Περιγραφή
Ia.	+	+	+	Μη αυθόρμητη σε χαμηλή T
Ib.			-	Αυθόρμητη σε υψηλή T
II.	+	-	+	Μη αυθόρμητη σε κάθε T
III. 	-	+	-	Αυθόρμητη σε κάθε T
IVa.	-	-	+	Μη αυθόρμητη σε υψηλή T
IVb.			-	Αυθόρμητη σε χαμηλή T

$$\Delta G_{\text{συστ}} = \Delta H_{\text{συστ}} - T \cdot \Delta S_{\text{συστ}} \quad (\text{υπό σταθερή } P, T)$$

$$\Delta G^0_{\text{αντ}} = \Delta H^0_{\text{αντ}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{αντ}}$$

Περίπτωση II και III



$$\Delta H^{\circ}_{\text{αντ}} = \Delta H^{\circ}_{\text{σχημ}(\delta\text{ιαμ})} - \Delta H^{\circ}_{\text{σχημ}(\gamma\text{ραφ})} = (+1,9) - (0) = +1,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{αντ}} = S^{\circ}_{(\delta\text{ιαμ})} - S^{\circ}_{(\gamma\text{ραφ})} = (2,38) - (5,74) = -3,36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0$$

Περίπτωση II

$$\Delta G^{\circ}_{\text{αντ}} = \Delta H^{\circ}_{\text{αντ}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{αντ}} = +2901 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \text{ (στους } 25^{\circ} \text{ C)}$$

Μη αυθόρμητη σε κάθε θερμοκρασία

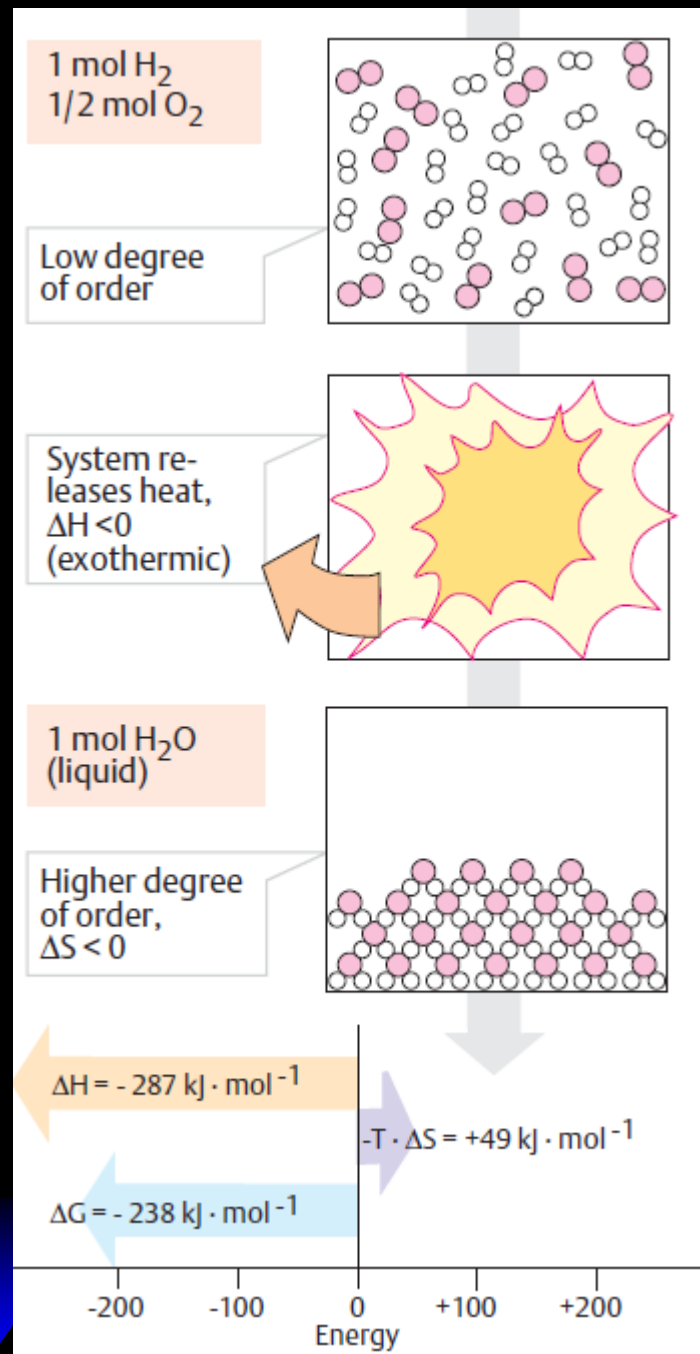
⇒ Αυθόρμητη σε κάθε θερμοκρασία η αντίστροφη!



(Περίπτωση III)

Ωστόσο δεν ευνοείται κινητικά!!

Αντίδραση κροτούντος αερίου



Περίπτωση
IV.

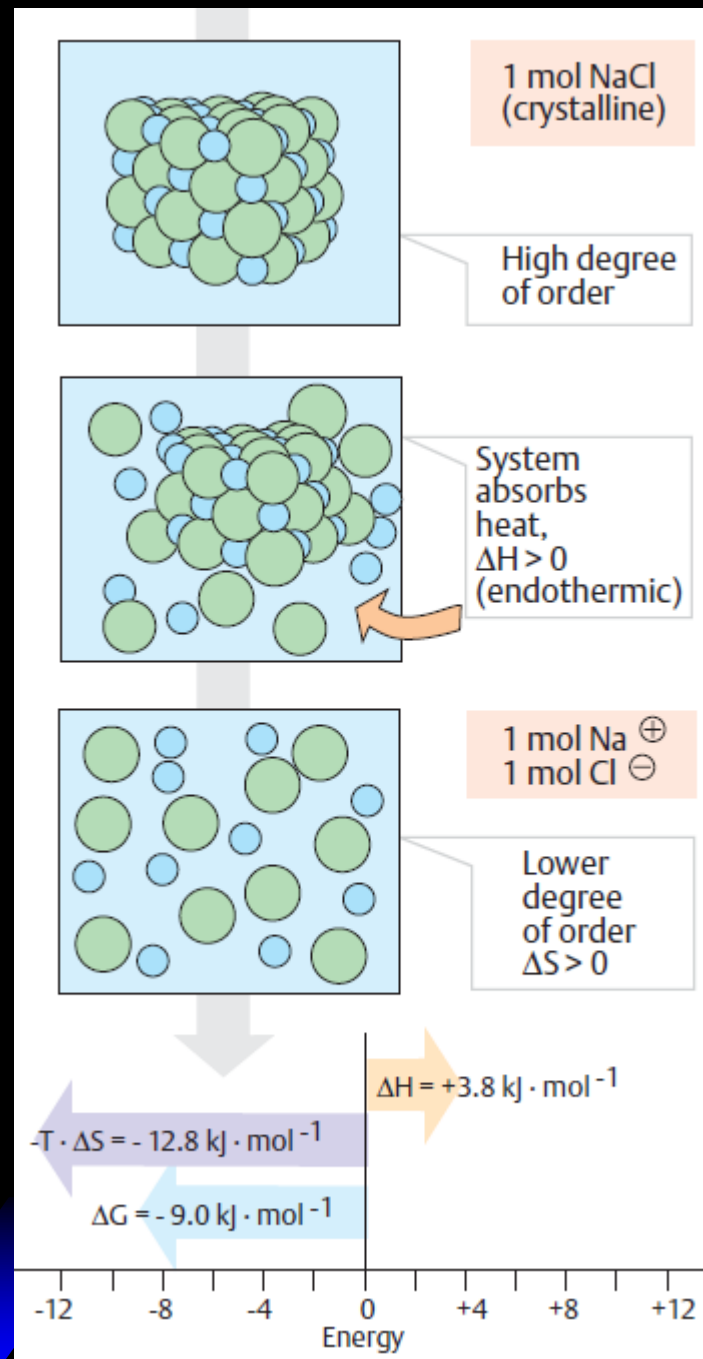
- / -

25 °C
1 atm

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Αυθόρμητη σε χαμηλή T

Διάλυση NaCl στο νερό



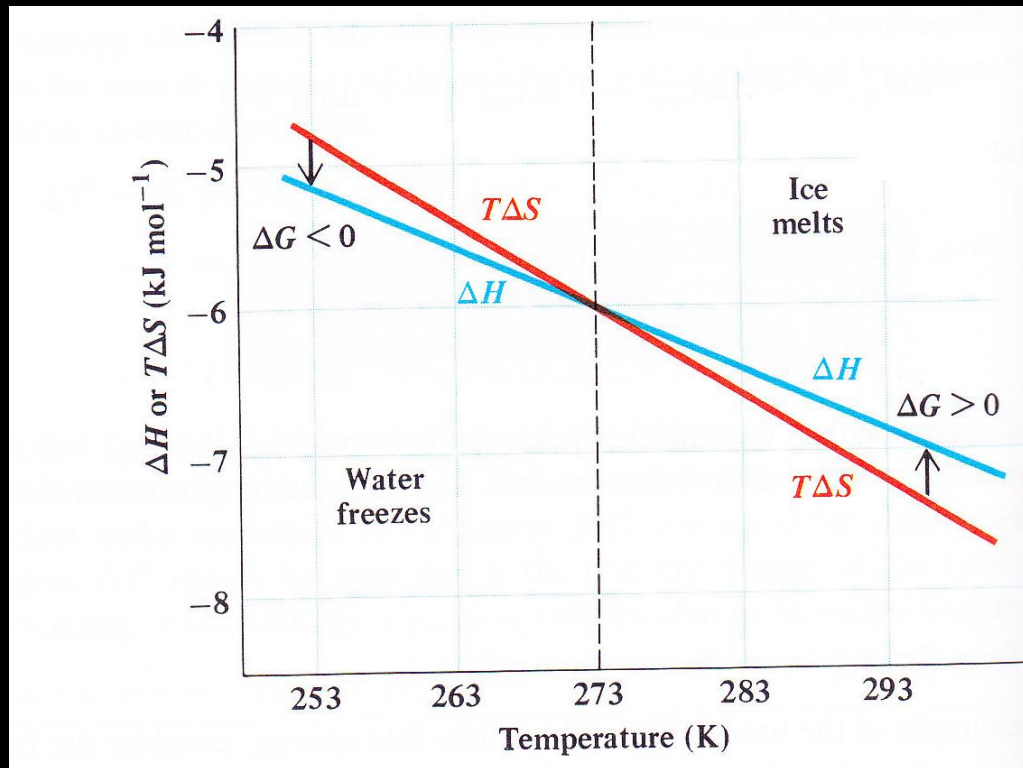
Περίπτωση
I.
+ / +

25 °C
1 atm

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

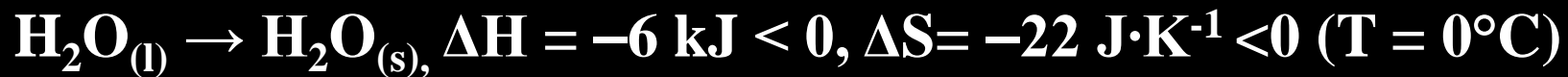
Αυθόρμητη σε υψηλή T

Μετατροπή νερού σε πάγο



Περίπτωση IV.

- / -



$$\text{σε } T = 0^\circ\text{C}, \Delta G = 0$$

σε $T < 0^\circ\text{C}$, $\Delta G < 0$, το νερό παγώνει

σε $T > 0^\circ\text{C}$, $\Delta G > 0$, το νερό δεν παγώνει

Αυθόρμητη σε χαμηλή T

Πρότυπη Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού

$\Delta G^0_{\text{σχημ}}$ πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού
 $P = 1 \text{ atm}$, $C = 1 \text{ M}$, $T = 298^\circ \text{ K}$

$$\Delta G^0_{\text{σχημ στοιχείων}} = 0$$

$\Delta G^0_{\text{σχημ}}$ μιας ένωσης > 0 : **θερμοδυναμικά ασταθής**

Η διάσπαση είναι αυθόρμητη

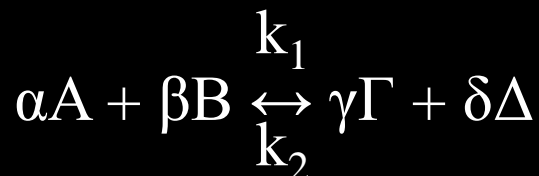
(π.χ. βενζόλιο, ωστόσο κινητικά δεν ευνοείται)

$$\Delta G^0_{\text{σχημ}} = \Delta H^0_{\text{σχημ.}} - T \cdot S^0$$

Γενικά, οι τιμές των $\Delta G^0_{\text{σχημ}}$ και $\Delta H^0_{\text{σχημ}}$ δεν διαφέρουν πάρα πολύ στους 25°C (Ο παράγοντας ΔS είναι σχετικά μικρός)

$$\Delta G^0_{\text{αντ}} = \sum n_p \Delta G^0_{\text{σχημ. προϊόντων}} - \sum n_r \Delta G^0_{\text{σχημ. αντιδρώντων}}$$

Χημική Ισορροπία



Σταθερά Χημικής Ισορροπίας K_c :

$$K_c = k_1/k_2 = [\text{Γ}]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta / [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$$

k_1, k_2 σταθερές ταχύτητας αντίδρασης

Επί αερίων,

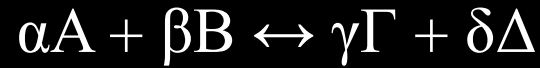
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = n/V \cdot R \cdot T \Rightarrow P = C \cdot R \cdot T \Rightarrow C = P/R \cdot T$$

$$K_p = [P_\Gamma]^\gamma \cdot [P_\Delta]^\delta / [P_A]^\alpha \cdot [P_B]^\beta$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \text{ όπου } \Delta n = [\gamma + \delta] - [\alpha + \beta]$$

Οι συγκεντρώσεις στερεών ή καθαρών υγρών παραλείπονται στην έκφραση της χημικής ισορροπίας

Σχέση ΔG και συγκεντρώσεων



$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q = \Delta G^0 + 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \log Q$$

όπου Q (quotient) = $[\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta / [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

Σε πρότυπες καταστάσεις $Q = 1 \Rightarrow \ln 1 = 0$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta G^0$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1,987 \approx 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\ln a = 2,303 \log a \approx 2,3 \log a$$

Σχέση ΔG και σταθεράς ισορροπίας

Σε κατάσταση ισορροπίας, $\Delta G = 0$ και $Q = K_c \Rightarrow$

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$0 = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_c \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_c = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \log K_c \Rightarrow \mathbf{K_c = 10^{-\Delta G^0 / 2,3 \cdot R \cdot T}}$$

Η K_c αλλάζει με τη θερμοκρασία

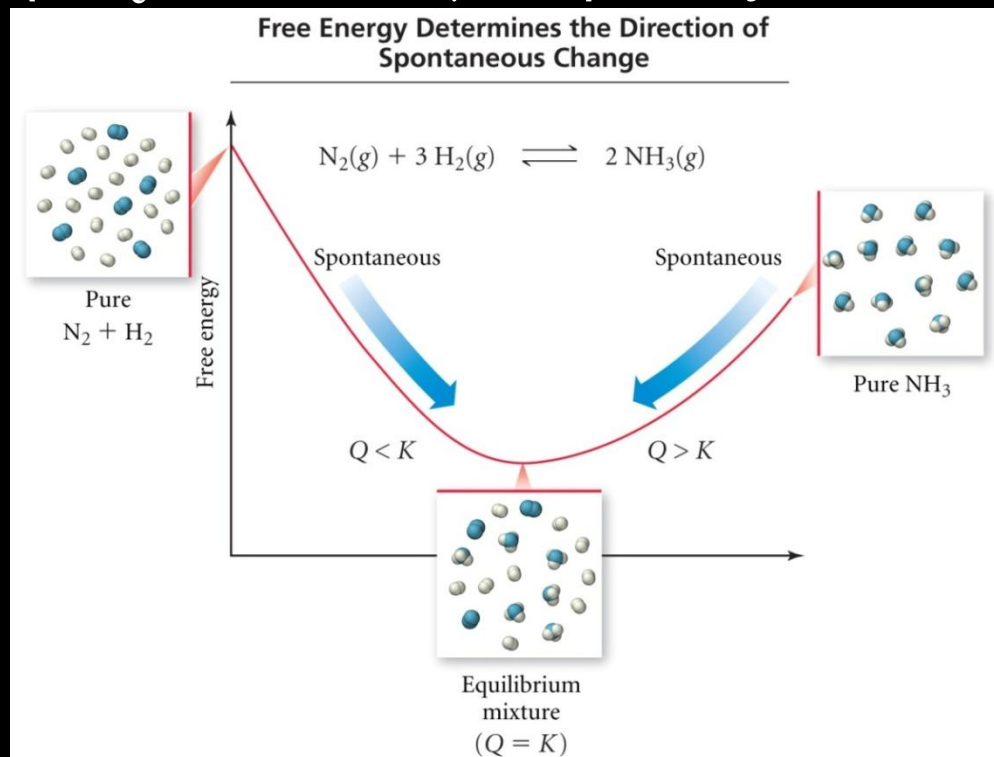
K_c	$\ln K_c$	ΔG^0	Στην ισορροπία (μετά από αρχικές πρότυπες καταστάσεις)
>1	+	-	Προϊόντα $>$ αντιδρώντα
$=1$	0	0	Προϊόντα $=$ αντιδρώντα
<1	-	+	Προϊόντα $<$ αντιδρώντα

(γινόμενα συγκεντρώσεων)

ΔG και φορά αυθόρμητης αλλαγής

Σε μη πρότυπες καταστάσεις:

Q μοιάζει με την K_c αλλά οι συγκεντρώσεις είναι σε τυχαίο χρόνο



$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_c$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q = -R \cdot T \cdot \ln K_c + R \cdot T \cdot \ln Q$$

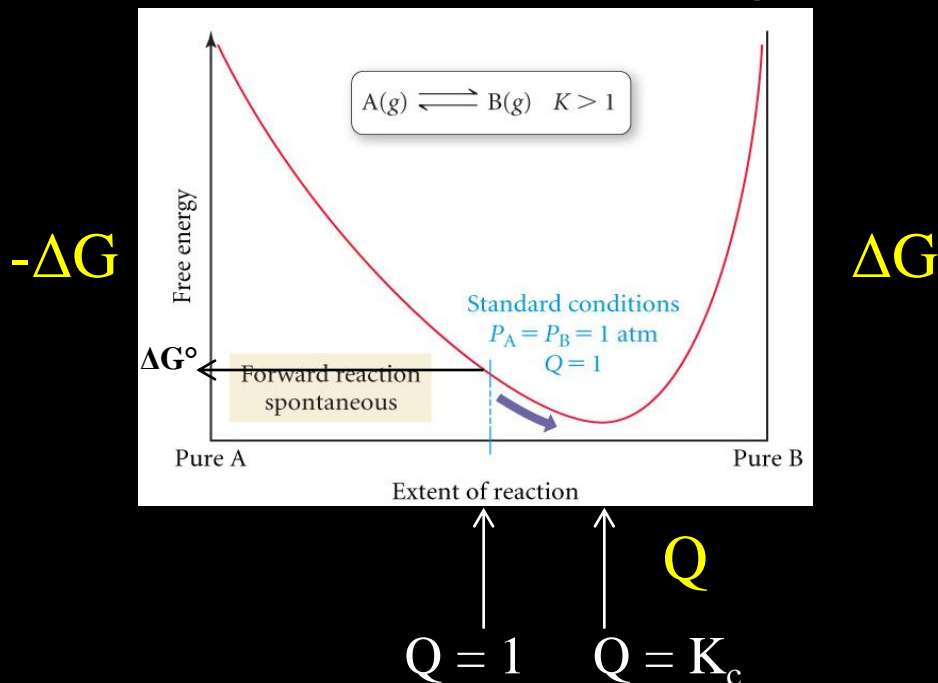
$$Q < K_c \Rightarrow \ln Q < \ln K_c \Rightarrow R \cdot T \cdot \ln Q < R \cdot T \cdot \ln K_c \Rightarrow \Delta G < 0 \text{ (αυθόρμητη)}$$

$$Q > K_c \Rightarrow \ln Q > \ln K_c \Rightarrow R \cdot T \cdot \ln Q > R \cdot T \cdot \ln K_c \Rightarrow \Delta G > 0$$

(αυθόρμητη η αντίστροφη)

ΔG , ΔG° , Q και σταθερά ισορροπίας K_c

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$



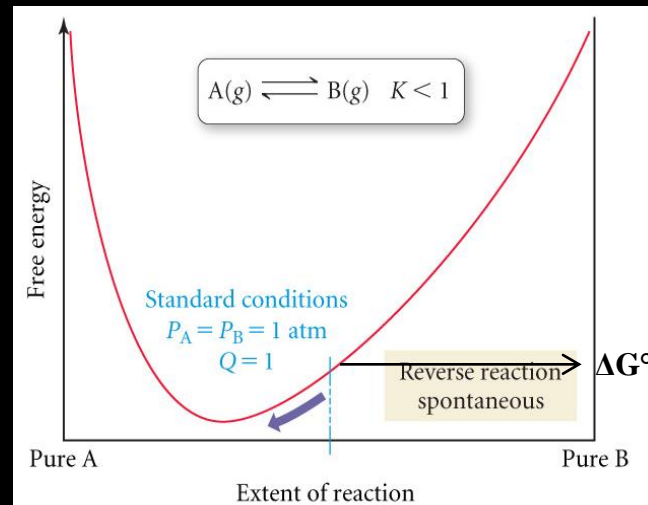
Επίδραση συγκεντρώσεων σε αντίδραση με $\Delta G^\circ < 0$:

- Αύξηση αντιδρώντων ή Ελάττωση προϊόντων με $Q < 1 \Rightarrow \ln Q$ αρνητ $\Rightarrow \Delta G$ ακόμη πιο αρνητικό \Rightarrow περισσότερο αυθόρμητη προς τα δεξιά
- Αύξηση αντιδρώντων ή Ελάττωση προϊόντων με $1 < Q < K_c \Rightarrow \ln Q$ θετικό $\Rightarrow \Delta G$ παραμένει αρνητικό \Rightarrow προς τα δεξιά
- $Q = K_c \Rightarrow \Delta G = 0$ ισορροπία
- Ελάττωση αντιδρώντων ή Αύξηση προϊόντων με $Q > K_c \Rightarrow \Delta G > 0 \Rightarrow$ προς τα αριστερά

ΔG , ΔG° , Q και σταθερά ισορροπίας K_c

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$-\Delta G$



ΔG

$T = 25^\circ \text{C}$

Q

$Q = K_c$ $Q = 1$

Αρχή Le Chatelier

«Όταν η χημική ισορροπία ενός συστήματος διαταραχθεί από μεταβολή θερμοκρασίας, πίεσης ή συγκέντρωσης, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να εξουδετερώσει τη μεταβολή αυτή»



Επίδραση συγκεντρώσεων

Αύξηση αντιδρώντων CO ή H₂ ⇒ προς τα δεξιά

Ελάττωση αντιδρώντων CO ή H₂ ⇒ προς τα αριστερά

Αύξηση προϊόντων CH₄ ή H₂O ⇒ προς τα αριστερά

Ελάττωση προϊόντων CH₄ ή H₂O ⇒ προς τα δεξιά

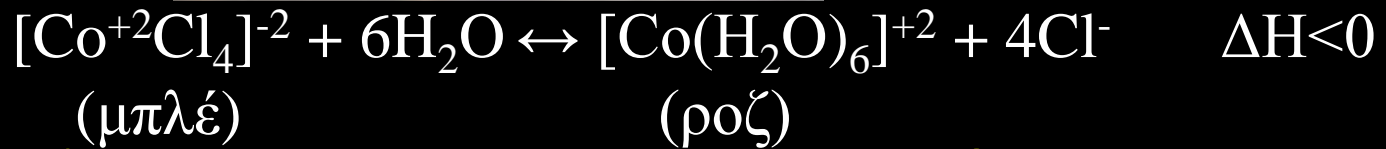
Επίδραση πίεσης (εάν υπάρχει αλλαγή αριθμού αερίων)

Αύξηση πίεσης ⇒ προς τα δεξιά (στην παραπάνω αντίδραση)

Ελάττωση πίεσης ⇒ προς τα αριστερά

Δεν αλλάζει η τιμή K_c

Επίδραση θερμοκρασίας



Επίδραση θερμοκρασίας στην παραπάνω αντίδραση:

Αύξηση θερμοκρασίας \Rightarrow προς τα αριστερά

Ελάττωση θερμοκρασίας \Rightarrow προς τα δεξιά

Επίδραση θερμοκρασίας στη σταθερά χημικής ισορροπίας (K_c)

Στις εξώθερμες, αύξηση θερμοκρασίας, ελάττωση της σταθεράς

Στις ενδόθερμες, αύξηση θερμοκρασίας, αύξηση της σταθεράς

Επίδραση καταλύτη: καμία στη θέση χημικής ισορροπίας

Σχέση K_c με θερμοκρασία

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_c \Rightarrow$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$(y = \alpha \cdot x + \beta)$$

Σε δύο T_1, T_2 (P σταθερή):

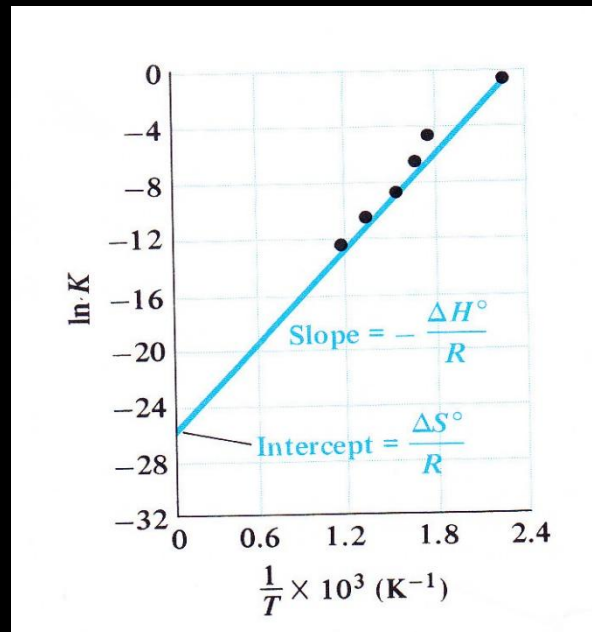
$$\left. \begin{aligned} \ln K_1 &= -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T_1} + \frac{\Delta S^0}{R} \\ \ln K_2 &= -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta S^0}{R} \end{aligned} \right\}$$

με αφαίρεση κατά μέλη:

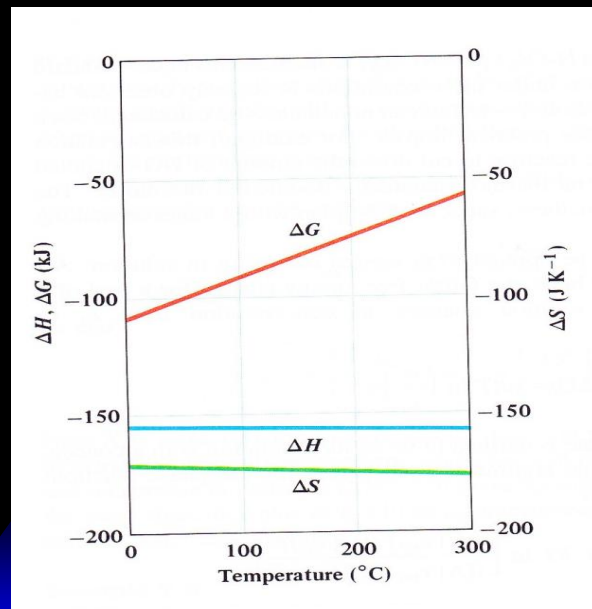
$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Εξίσωση Van't Hoff

Εύρεση ΔH^0



Εξώθερμες θετική κλίση: $T \uparrow \Rightarrow 1/T \downarrow \Rightarrow \ln K_c \downarrow \Rightarrow K_c \downarrow$



50
Σε μικρό εύρος T, ΔH και ΔS δεν αλλάζουν

Απόδοση μιας αντίδρασης

Σύνθεση αμμωνίας κατά Haber



T(°C)	200 atm	400 atm	600 atm	800 atm	1000 atm
200°C	90	96	97	98	99%
300°C	64	76	82	88	92
400°C	39	55	65	73	80
500°C	20	32	43	51	57
600°C	8	16	24	28	32
700°C	4	9	12	15	16

Καλύτερη απόδοση: $T \downarrow, P \uparrow$

Περίπτωση IV.

$$K_{c,200} = 3,2 \times 10^{16} \quad (P=1000 \text{ atm})$$

$$K_{c,400} = 2,5 \times 10^8$$

$$K_{c,600} = 5,5 \times 10^5$$

Τελικά επιλέγονται: 1000 atm, 400 °C (για μεγαλύτερη ταχύτητα) και καταλύτης

Αποδιάταξη χυμοθρυψινογόνου

Ενεργό ένζυμο \leftrightarrow αποδιαταγμένο ένζυμο (pH=7)
(N, native, folded) (D, denatured, unfolded)

$$K_c = K_{eq} = [D] / [N]$$

T (°C)	51	53	54,5	56	58	59	61
K_{eq}	0,04	0,12	0,27	0,68	1,9	5	21

1) Εύρεση ΔH^0 :

Διαλέγουμε 2 οποιαδήποτε πειραματικά δεδομένα:

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H^0/R \cdot (1/T_2 - 1/T_1)$$

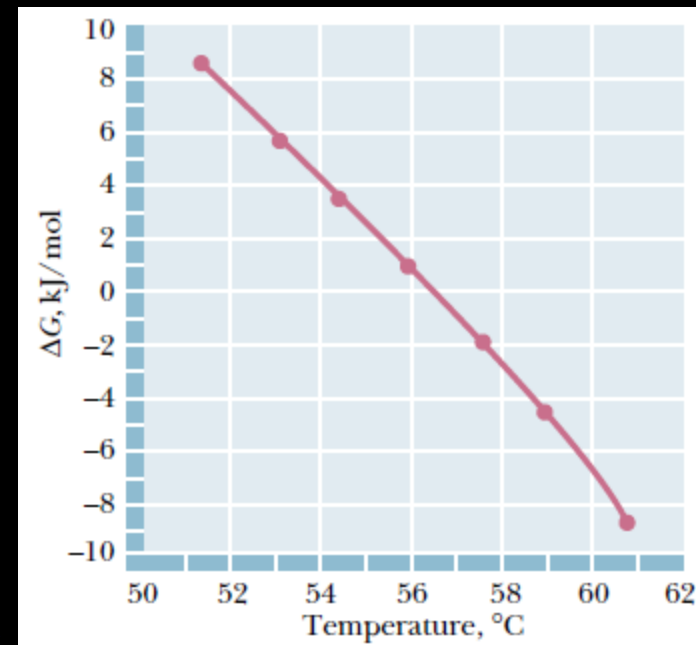
$$\Rightarrow \Delta H^0 = +533 \text{ kJ/mol}$$

Ενδόθερμη (μη ευνοούμενη αντίδραση)

2) Εύρεση ΔG^0 στους 54,5°C:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -R \cdot T \cdot \ln K_{eq} = -8,314 \cdot 327,5 \cdot \ln 0,27 \\ &= +3,56 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

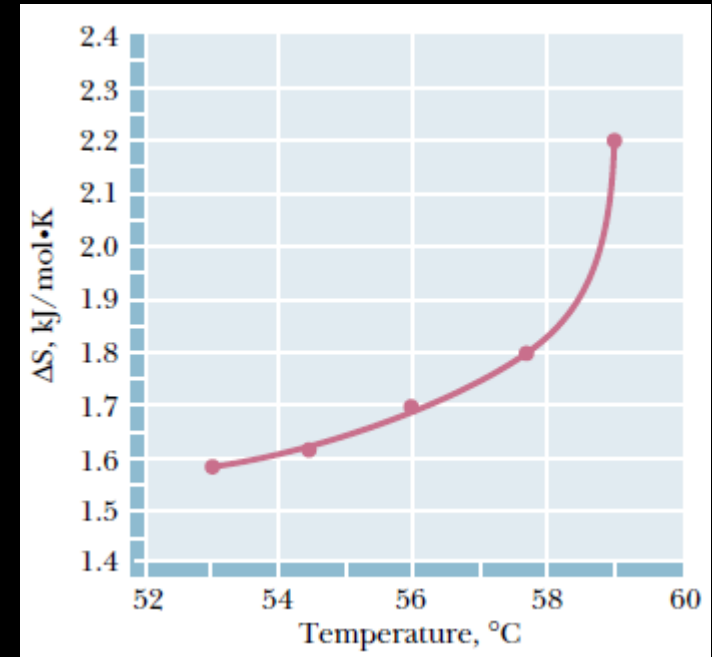
Δημιουργία γραφήματος ΔG^0 vs. T



Αποδιάταξη χυμοθρυψινογόνου #2

3) Εύρεση ΔS στους $54,5^\circ\text{C}$:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow \\ \Delta S &= -(\Delta G - \Delta H) / T \\ &= -(3,56 - 533) / 327,5 \\ &= +1,62 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

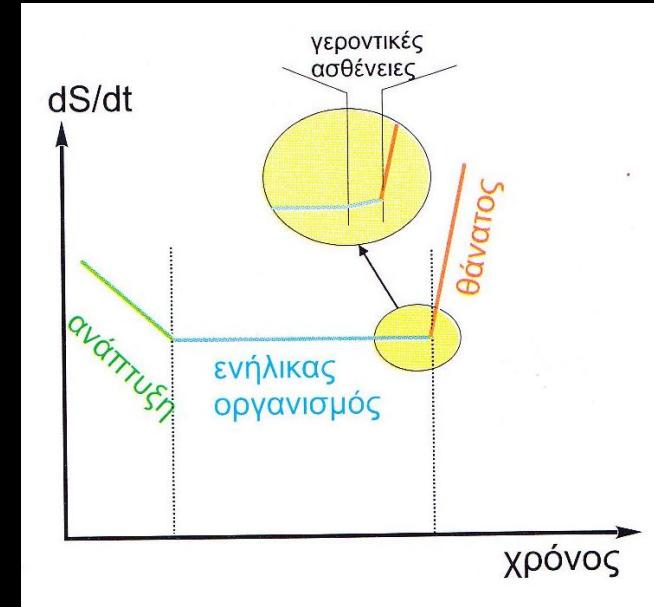
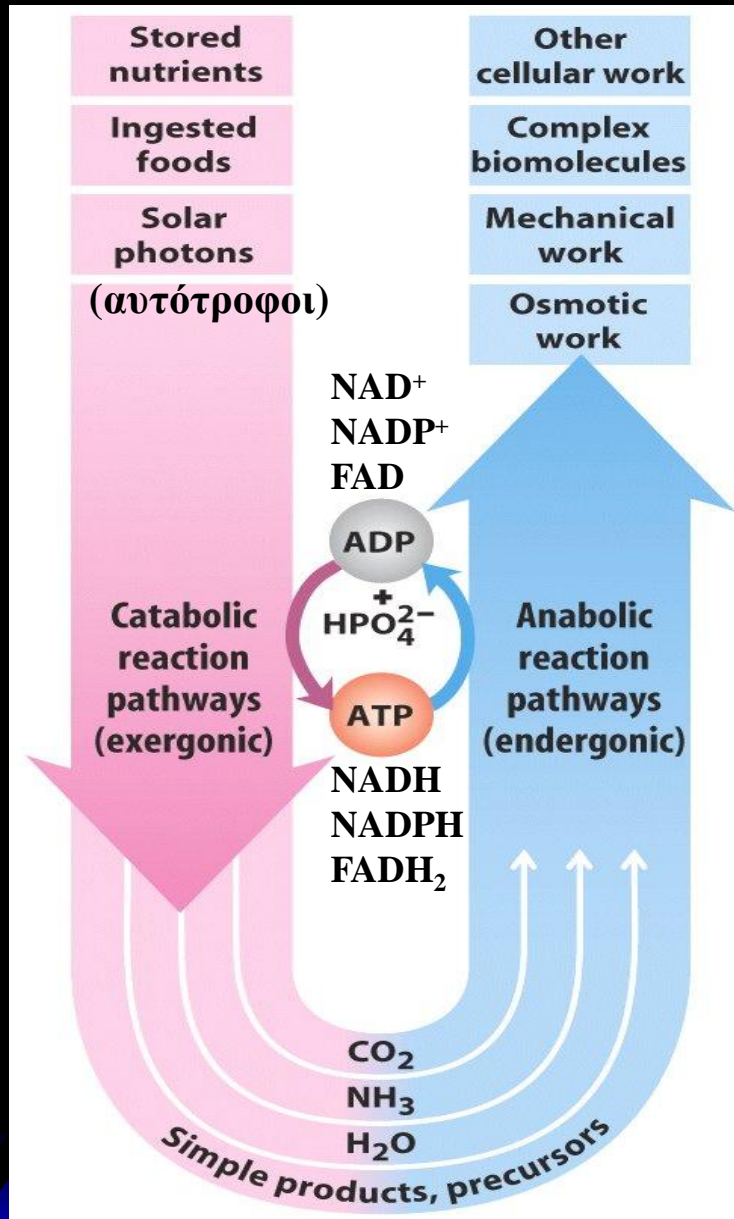


Για $T > 58^\circ\text{C}$, η εντροπία αυξάνει $\Rightarrow T \cdot \Delta S \uparrow$
Ξεπερνάει το ΔH και πλέον $\Delta G < 0$
και η αντίδραση αποδιάταξης γίνεται αυθόρμητη!

Ανθρώπινος οργανισμός:
χημειότροφος
ετερότροφος
οργανότροφος

Οξείδωση
καυσίμων με O_2

$$\Delta S_{ολικό} > 0$$



ΔS in vivo!

Η ζωή πάλη ενάντια στην
αύξηση του S !

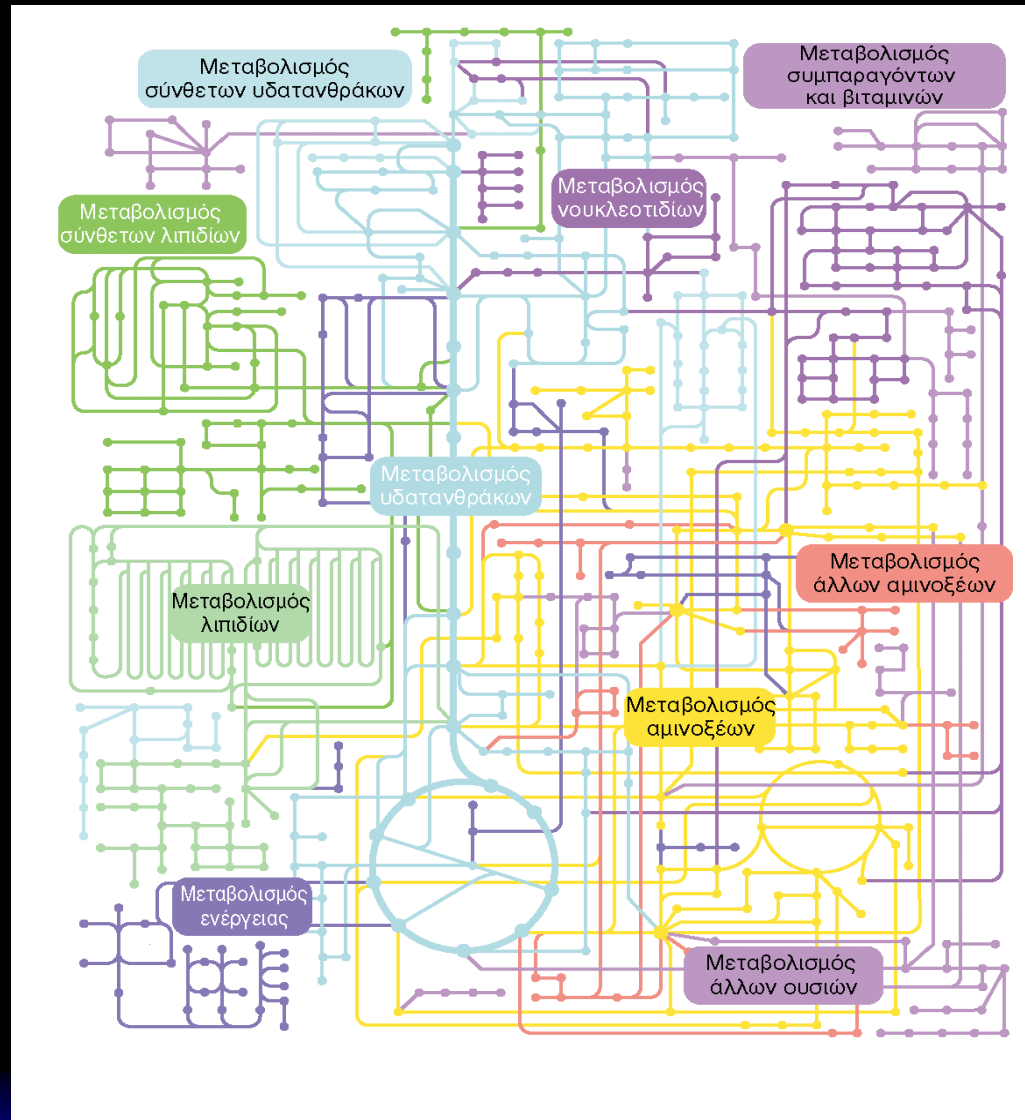
$$\Delta S_{\text{συστ}} < 0$$

$$\Delta S_{\text{ολικό}} \geq 0$$

Αναγωγική διαδικασία

+ θερμότητα

Μεταβολισμός



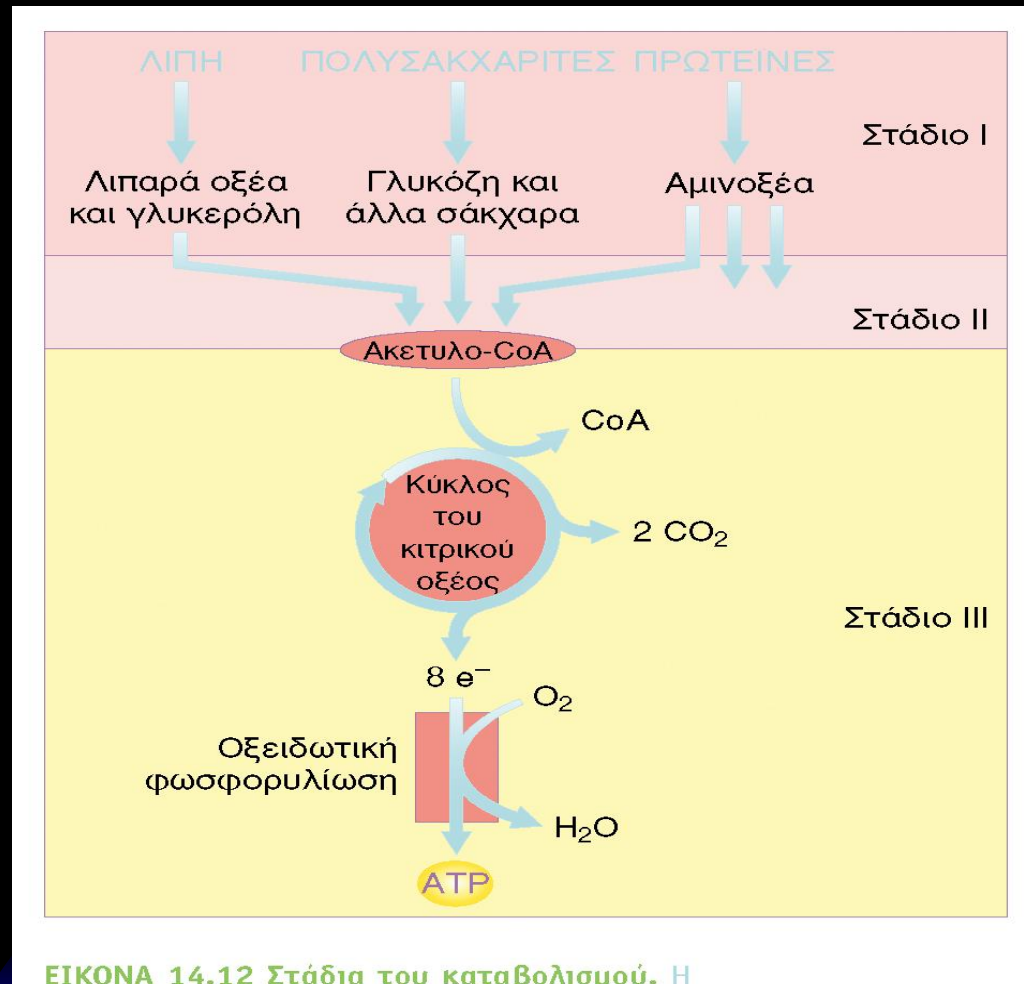
Καταβολικές
(Καύσεις)

Αναβολικές
(Βιοσυνθετικές)

Αμφιβολικές
(π.χ. Krebs cycle)

Διάμεσος: για μεταβολίτες με MB < 1000 Da

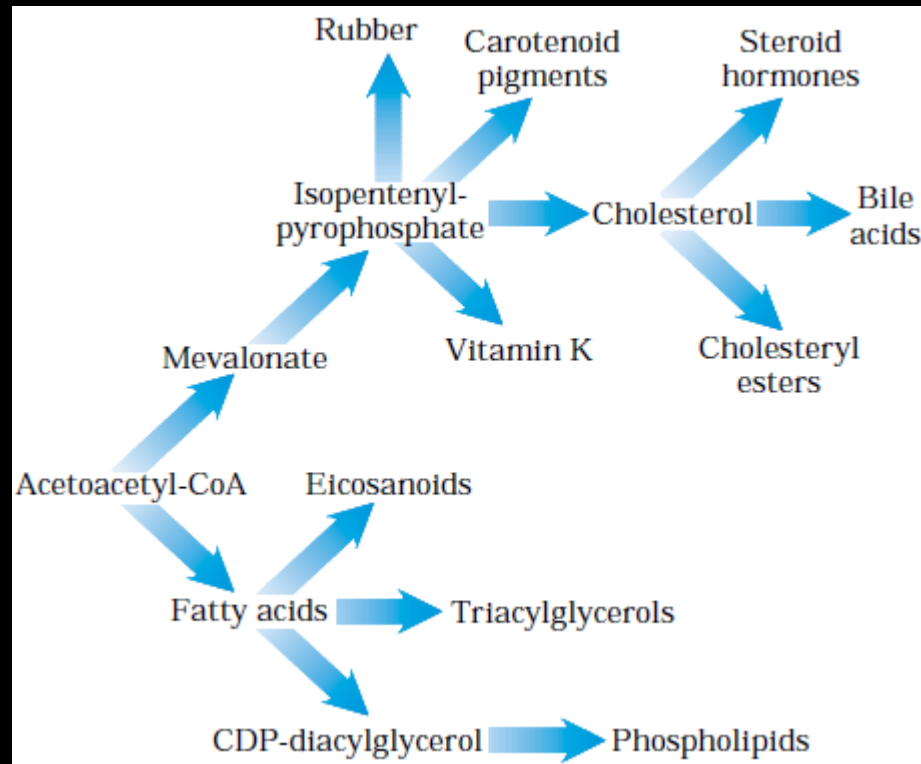
Συγκλίνουσες καταβολικές πορείες



ΕΙΚΟΝΑ 14.12 Στάδια του καταβολισμού. Η

Αποκλίνουσες αναβολικές πορείες

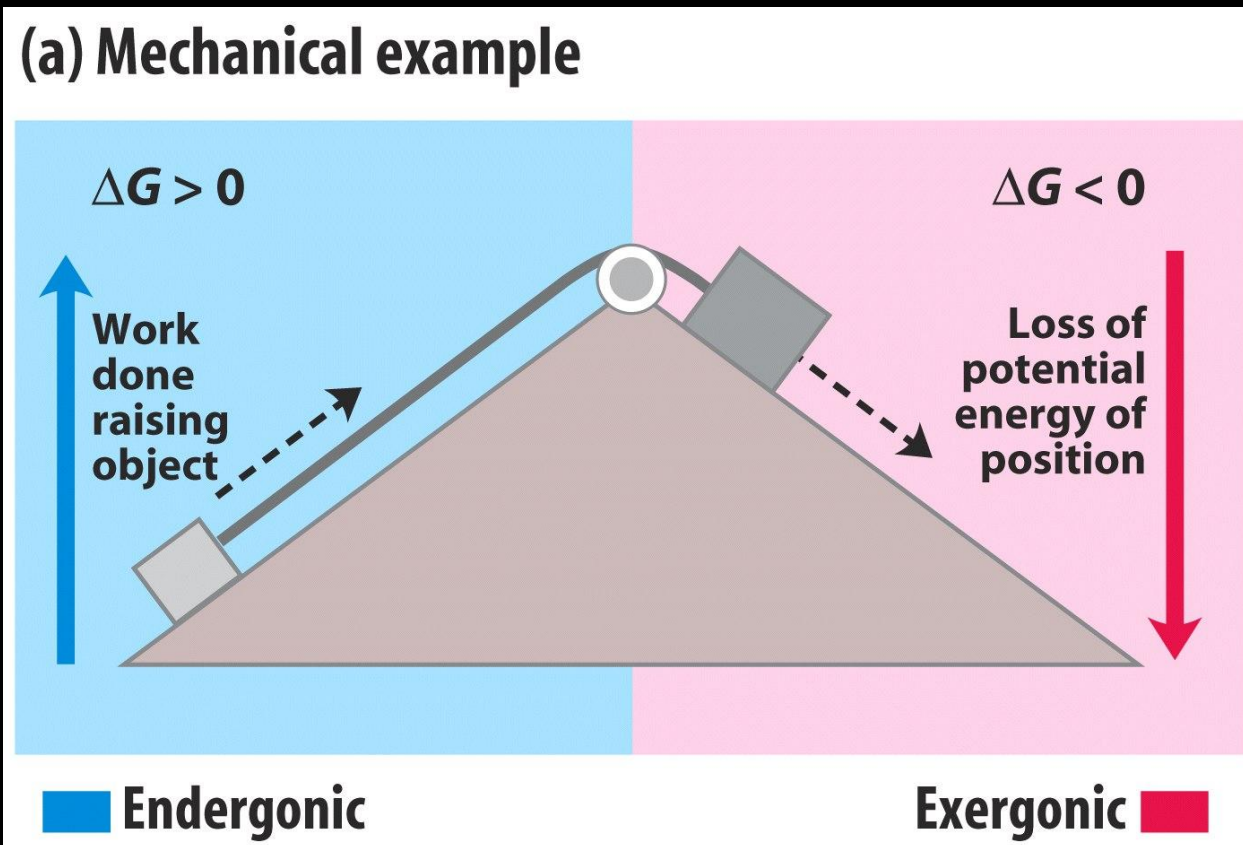
Ακέτυλο-CoA →



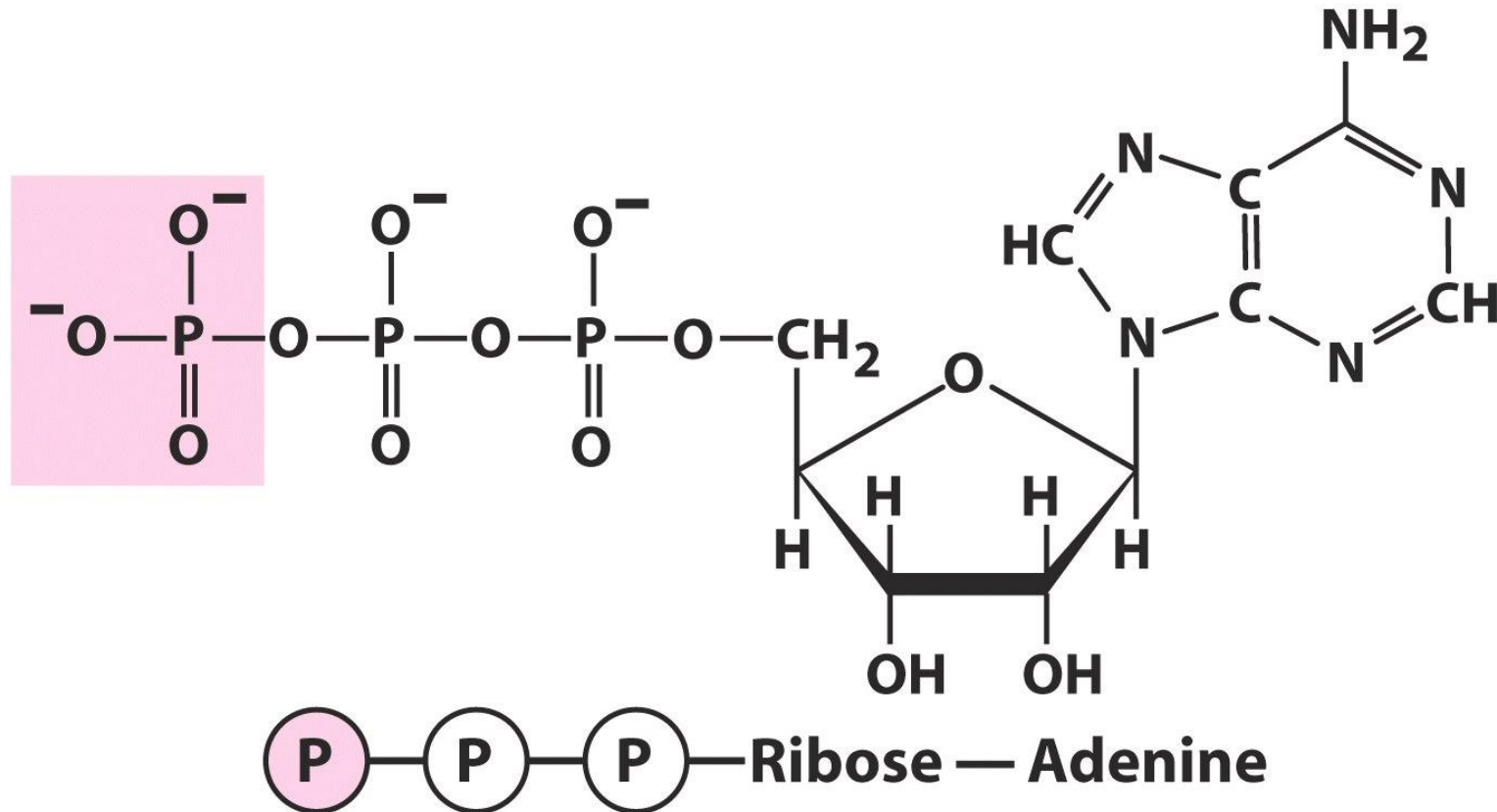
Όταν π.χ. μία καταβολική πορεία ενεργοποιείται, η αναβολική καταστέλλεται: ένα τουλάχιστον ένζυμο στην πορεία διαφορετικό – ρύθμιση υποστρώματος ή αλλοστερική ή ομοιοπολική ρύθμιση. Επίσης τοπογραφικός διαχωρισμός και ρύθμιση συγκέντρωσης ενζύμων.

Θερμοδυναμικός έλεγχος

Σύζευξη ενέργειας σε μηχανικές διεργασίες



Σύζευξη αντιδράσεων με ATP



Πρότυπη μετασχηματισμένη $\Delta G'^0$

$[H^+]$ σε φυσιολογική τιμή 10^{-7} και όχι 1 M (pH=0)! Όπου όλα τα ένζυμα θα ήταν αποδιαταγμένα \rightarrow όχι βιοχημικές αντιδράσεις

$$[H_2O]=1000/18=55,6 \text{ M}$$

Σε αραιά διαλύματα, ο διαλύτης είναι πυκνός και η ενεργότητα = 1

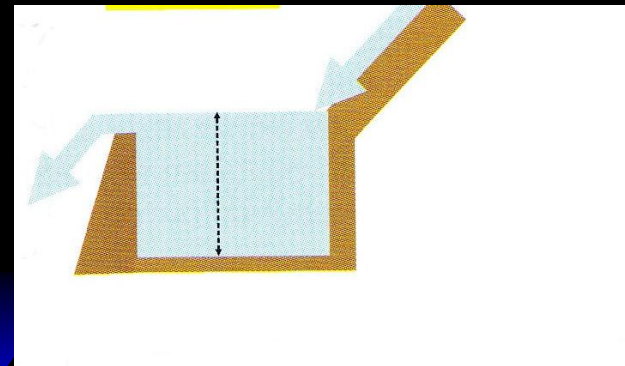
Πρότυπες συγκεντρώσεις 1 M ολική

[ιονισμένη και μη ιονισμένη μορφή]

Πρότυπη συνθήκη: 1 mM Mg^{+2}

Ανθρώπινος οργανισμός: ανοιχτό σύστημα σε σταθεροποιημένη κατάσταση «ισοζυγίου» (steady state)

Όχι σε ισορροπία (equilibrium)!

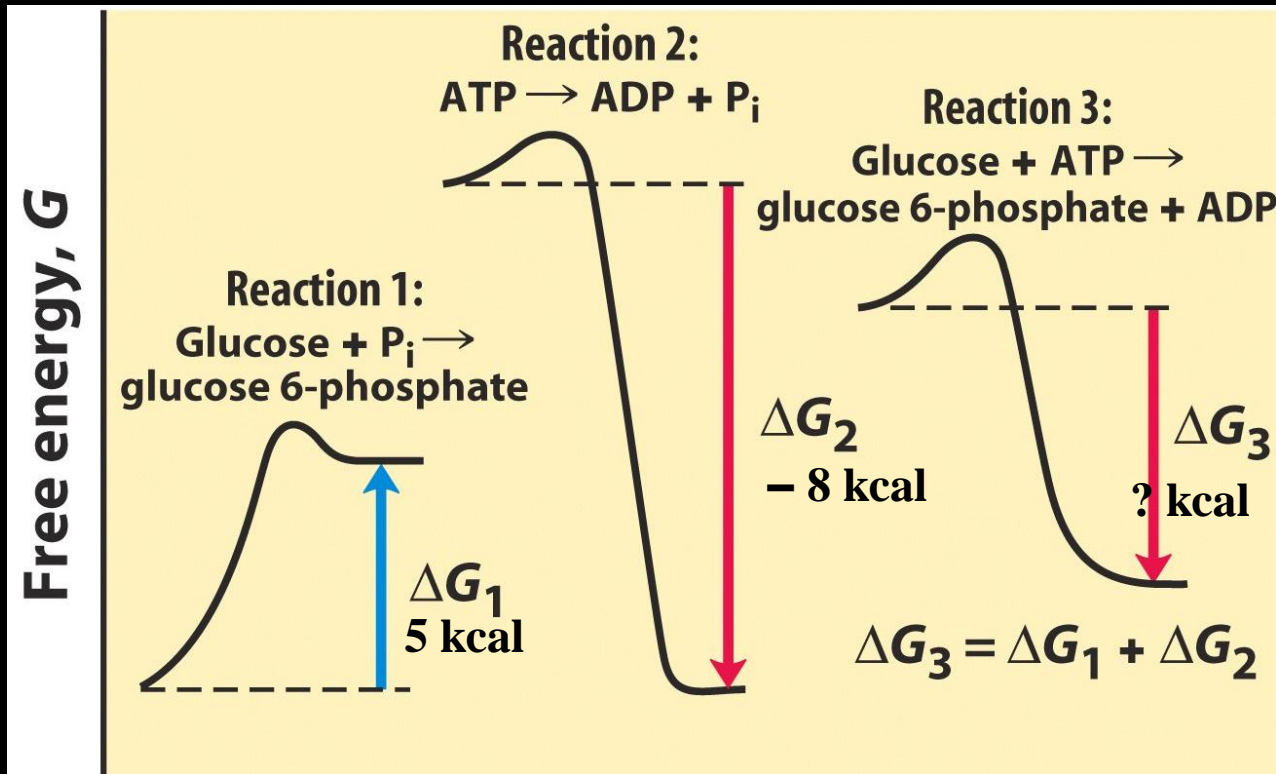


Σύζευξη ενέργειας σε δύο ανεξάρτητες βιοχημικές αντιδράσεις

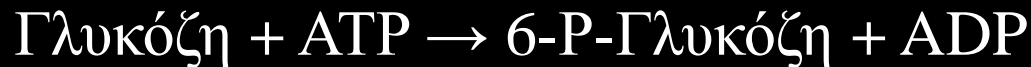
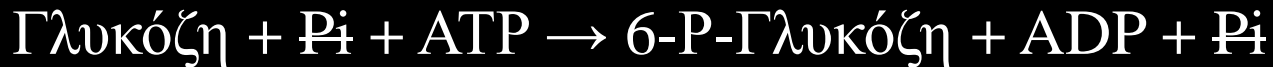
– Εύρεση ΔG για συζευγμένες (coupled) αντιδράσεις

Νόμος Hess

ισχύει και για ΔG , ΔS



Άθροισμα Αντίδρασης 1+2:



$$\Delta G'^0_3 = \Delta G'^0_1 + \Delta G'^0_2 = 5 + (-8) = -3 \text{ kcal/mol}$$

$\Delta G'_{\text{αντ}} < 0 \Rightarrow$ αυθόρμητη

Μέσω ενζύμου (εξοκινάσης)

Εύρεση K'_{eq} συζευγμένης βιοχημικής αντίδρασης

Βρείτε την K'_{eq} στους 25 °C των προηγούμενων αντιδράσεων!

$$[\Delta G'^0_3 = \Delta G'^0_1 + \Delta G'^0_2 = 5 + (-8) = -3 \text{ kcal/mol}]$$

- 1) Γλυκόζη + Pi \rightarrow 6-P-Γλυκόζη K'_{eq1}
 - 2) ATP \rightarrow ADP + Pi K'_{eq2}
 - 3) Γλυκόζη + ATP \rightarrow 6-P-Γλυκόζη + ADP K'_{eq3}
-

$$\Delta G'^0 = -R \cdot T \cdot \ln K'_{eq} = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \log K'_{eq} \Rightarrow K'_{eq} = 10^{-\Delta G'^0 / 2,3 \cdot R \cdot T}$$

$$K'_{eq1} = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

$$K'_{eq2} = 6,9 \cdot 10^5$$

$$K'_{eq3} = 1,54 \cdot 10^2$$

$$K'_{eq3} = K'_{eq1} \cdot K'_{eq2}$$

Σχέση ανάμεσα K'_{eq} και $\Delta G'^{\circ}$

K'_{eq}	$\Delta G'^{\circ}$	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)*
10^3	-17.1	-4.1
10^2	-11.4	-2.7
10^1	-5.7	-1.4
1	0.0	0.0
10^{-1}	5.7	1.4
10^{-2}	11.4	2.7
10^{-3}	17.1	4.1
10^{-4}	22.8	5.5
10^{-5}	28.5	6.8
10^{-6}	34.2	8.2

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1,987 \approx 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\ln a = 2,303 \log a \approx 2,3 \log a$$

$$\text{Στους } 37 \text{ }^{\circ}\text{C}, \Delta G'^{\circ} = -1,42 \cdot \log K'_{eq} \text{ (Kcal/mol)}$$

$\Delta G'^0$ για ορισμένες αντιδράσεις στους 25°C, pH=7

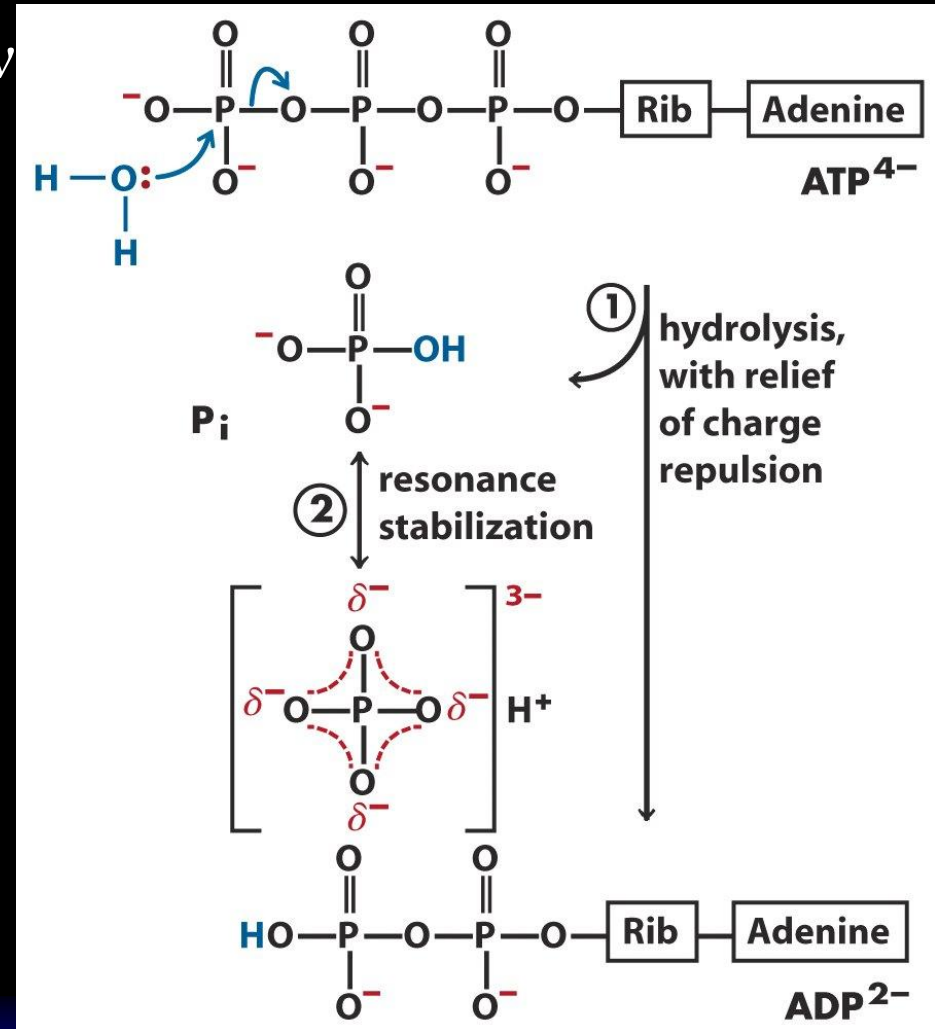
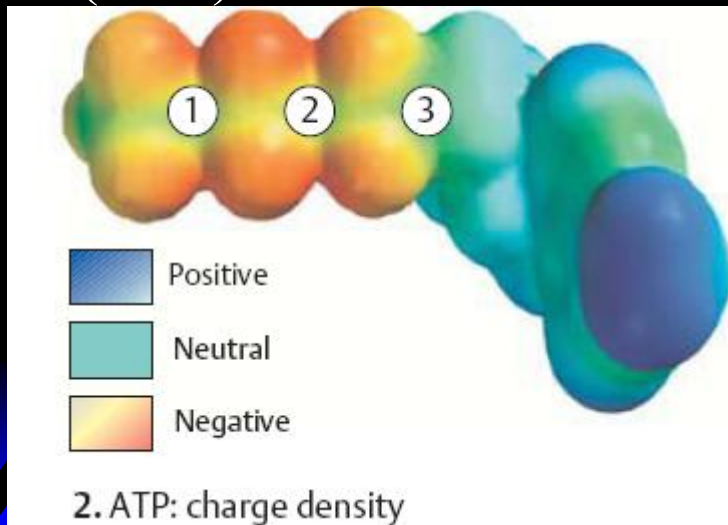
<i>Reaction type</i>	$\Delta G'^0$	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Hydrolysis reactions		
Acid anhydrides		
Acetic anhydride + H ₂ O \longrightarrow 2 acetate	-91.1	-21.8
ATP + H ₂ O \longrightarrow ADP + P _i	-30.5	-7.3
ATP + H ₂ O \longrightarrow AMP + PP _i	-45.6	-10.9
PP _i + H ₂ O \longrightarrow 2P _i	-19.2	-4.6
UDP-glucose + H ₂ O \longrightarrow UMP + glucose 1-phosphate	-43.0	-10.3
Esters		
Ethyl acetate + H ₂ O \longrightarrow ethanol + acetate	-19.6	-4.7
Glucose 6-phosphate + H ₂ O \longrightarrow glucose + P _i	-13.8	-3.3
Amides and peptides		
Glutamine + H ₂ O \longrightarrow glutamate + NH ₄ ⁺	-14.2	-3.4
Glycylglycine + H ₂ O \longrightarrow 2 glycine	-9.2	-2.2

ΑΤΡ ως «υψηλής ενέργειας» μόριο

Το ΑΤΡ δωρίζει την ενέργεια του συνήθως με μεταφορά φωσφορικών ομάδων και όχι με απλή υδρόλυση

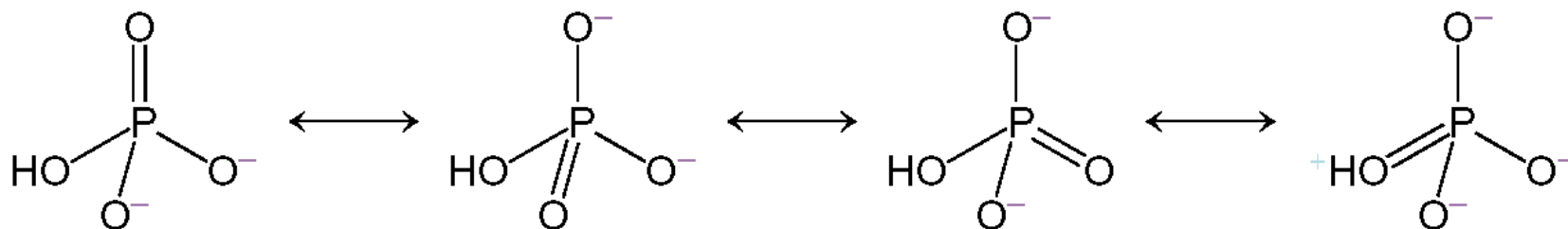
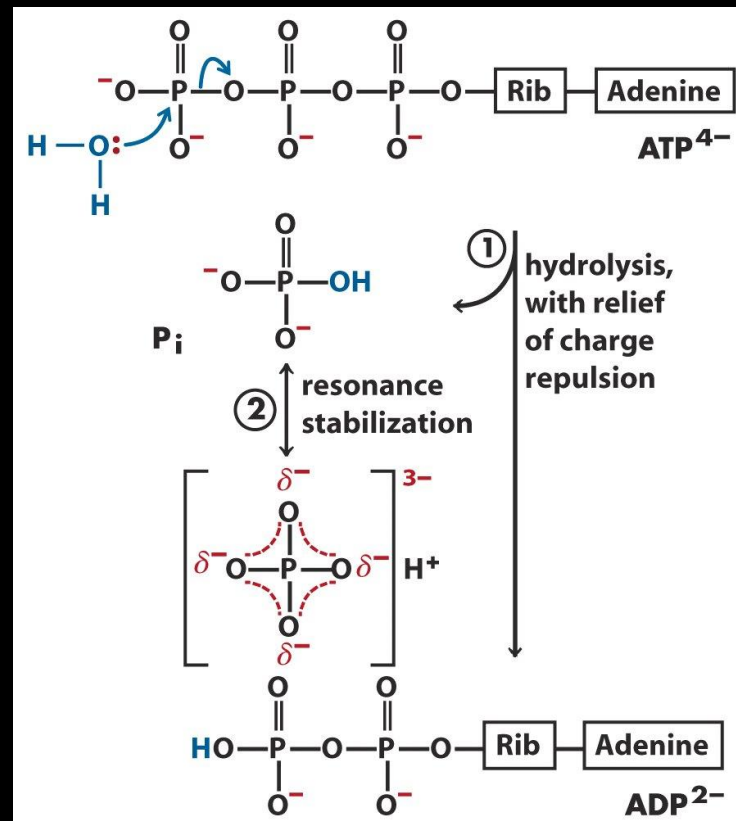
Λόγοι μεγάλης ΔG ΑΤΡ σε σχέση με έναν απλό φωσφορικό εστέρα:

- 1) Μεγάλη ηλεκτροστατική άπωση στο αρχικό μόριο $(\text{ATP})^{4-}$



2) Το παραγόμενο P_i σταθεροποιείται με συντονισμό!

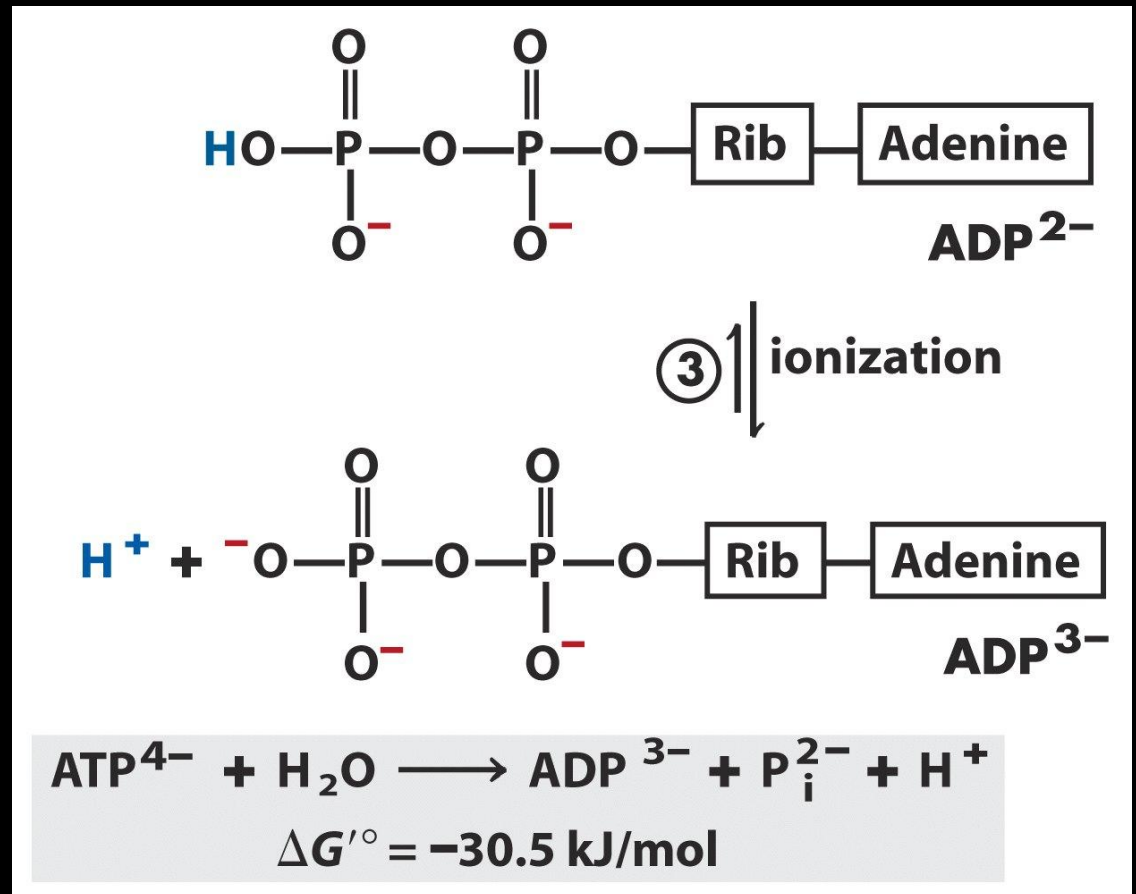
Μεσομερείς μορφές ορθοφωσφορικού (ανόργανου φωσφόρου, P_i):



ΕΙΚΟΝΑ 14.4 Δομές συντονισμού του ορθοφωσφορικού.

3) Το παραγόμενο ADP αμέσως ιοντίζεται απελευθερώνοντας ένα H^+ (σε $pH = 7$)

4) Μεγαλύτερος βαθμός επιδιάλυψης προϊόντων (ADP και P_i) σε σχέση με το αντιδρών ATP



Μεταφορά ομάδας με ATP

- 1) Όχι απλή υδρόλυση (1 αντίδραση)
- 2) Μεταφορά ομάδας (είτε P_i είτε PP_i είτε AMP) με ομοιοπολική σύνδεση στο υπόστρωμα ή στο ένζυμο (2 αντιδράσεις)

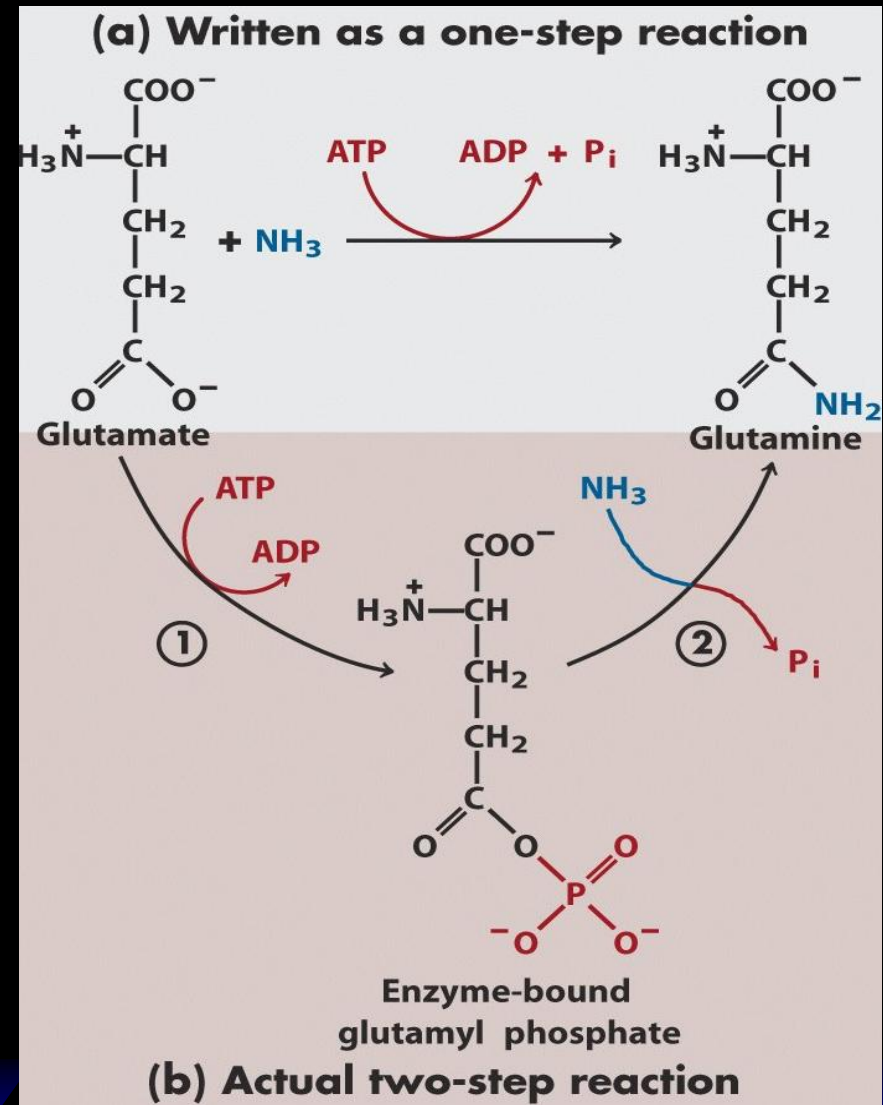
Εξαίρεση: Ορισμένες μόνο διεργασίες αποτελούν υδρόλυση ATP (ή GTP):

Μυϊκή σύσπαση, μετακίνηση ενζύμων στο DNA ή

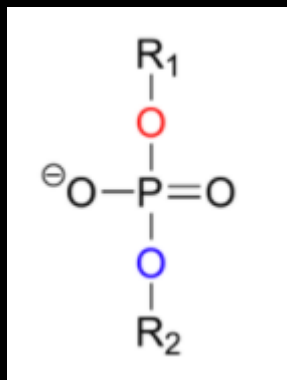
ριβωσωμάτων στο mRNA

Ελικάσες, τοποϊσομεράσες

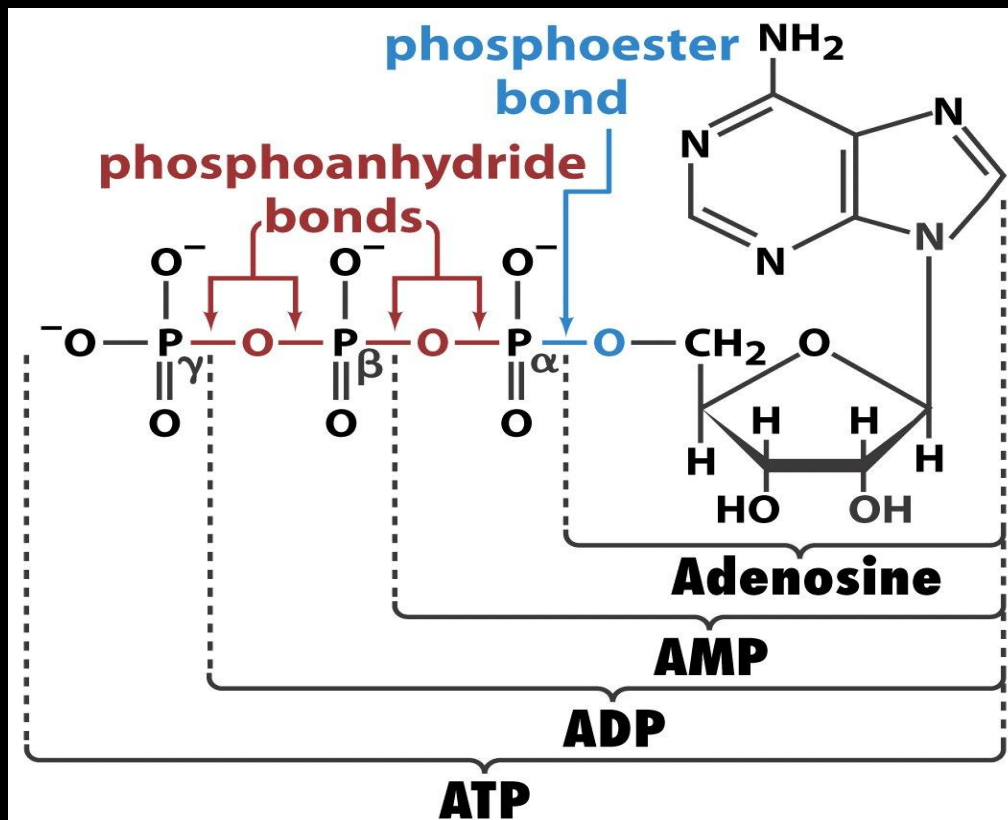
G-proteins



Είδη δεσμών στο ATP

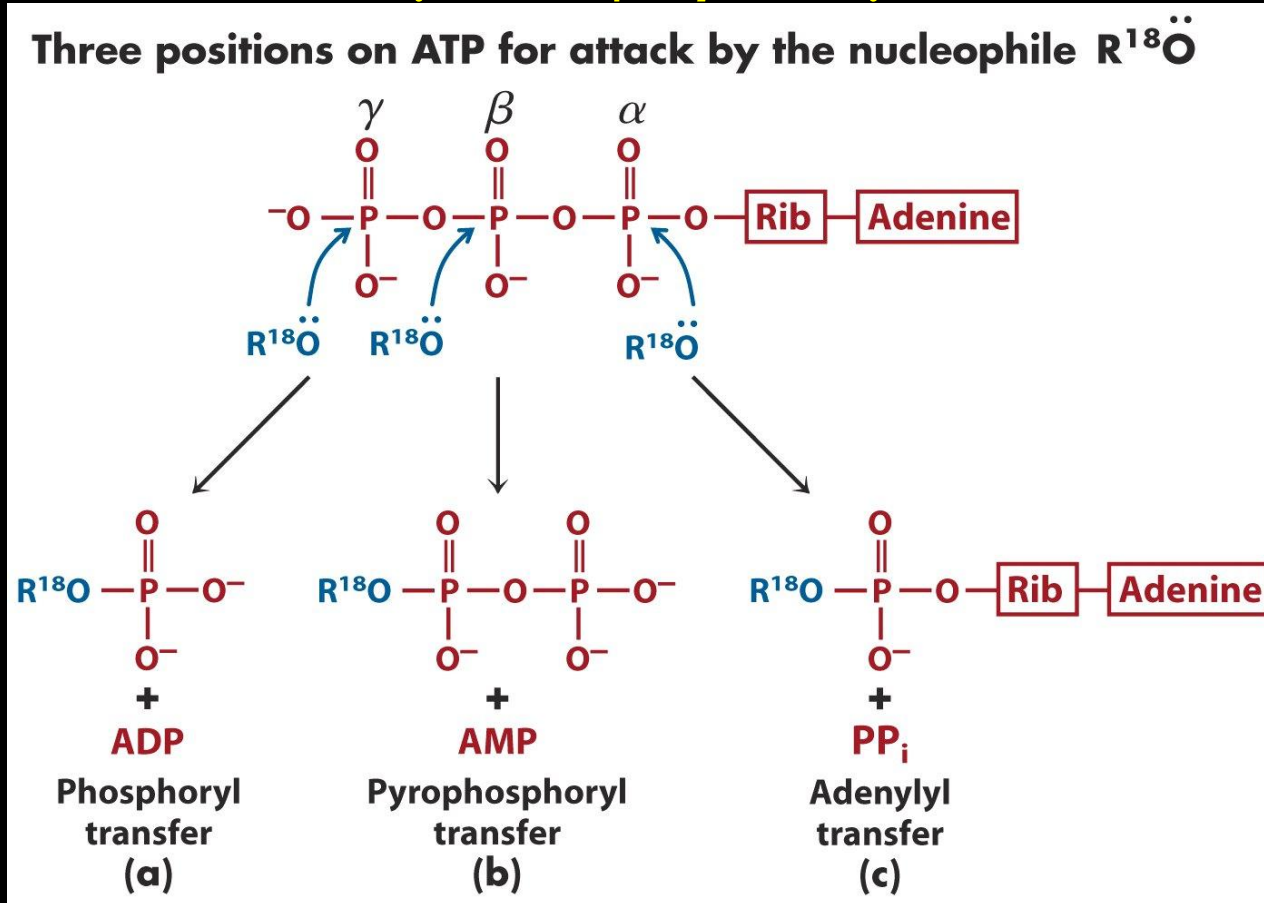


Φωσφο-
διεστερικός
δεσμός



Δύο φωσφοανυδριτικοί δεσμοί (α-β και β-γ) και ένας φωσφοεστερικός

ΑΤΡ και μεταφορά ομάδων #1

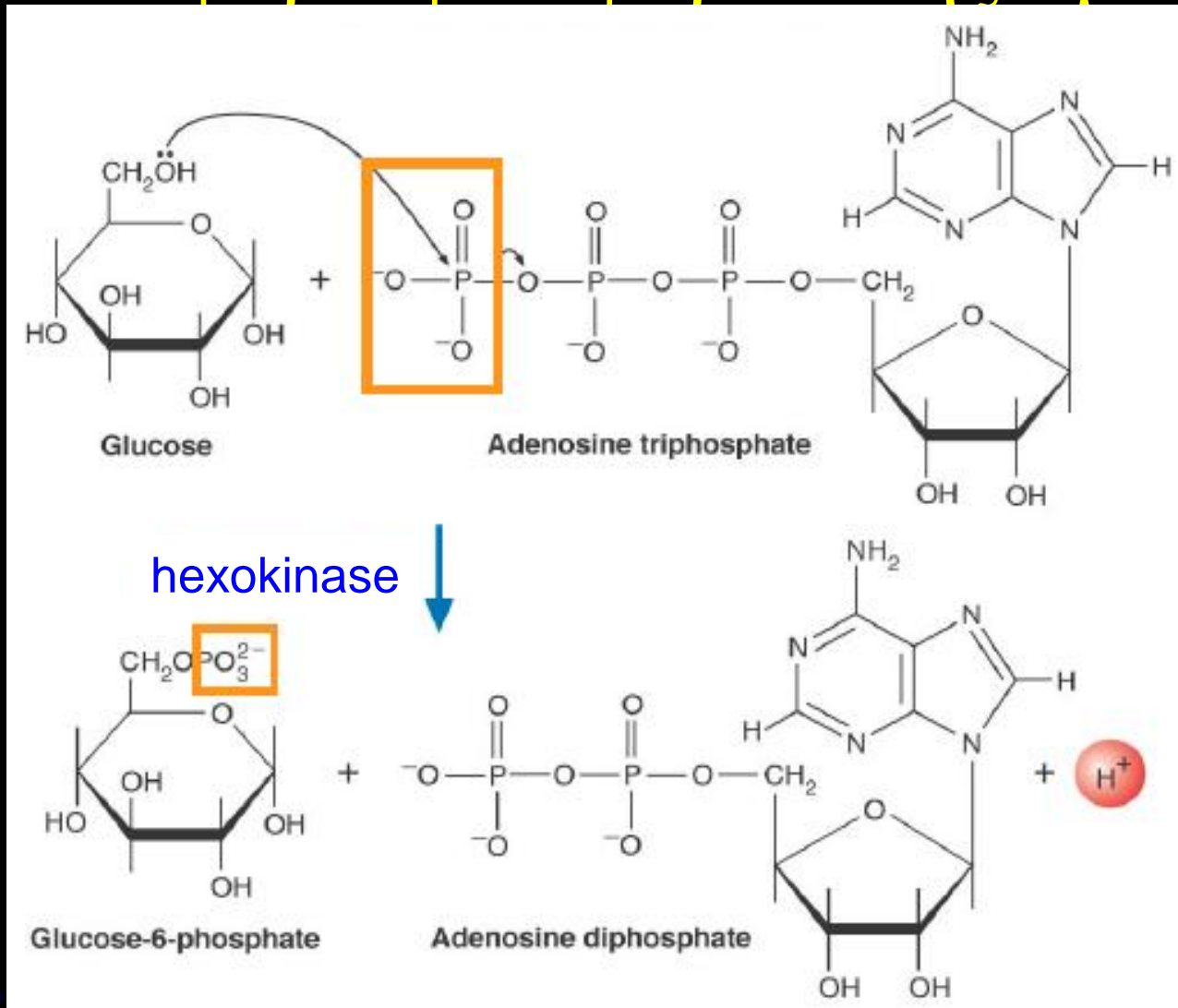


Υδρόλυση του φωσφοανυδρυτικού δεσμού μεταξύ β - γ φωσφόρου



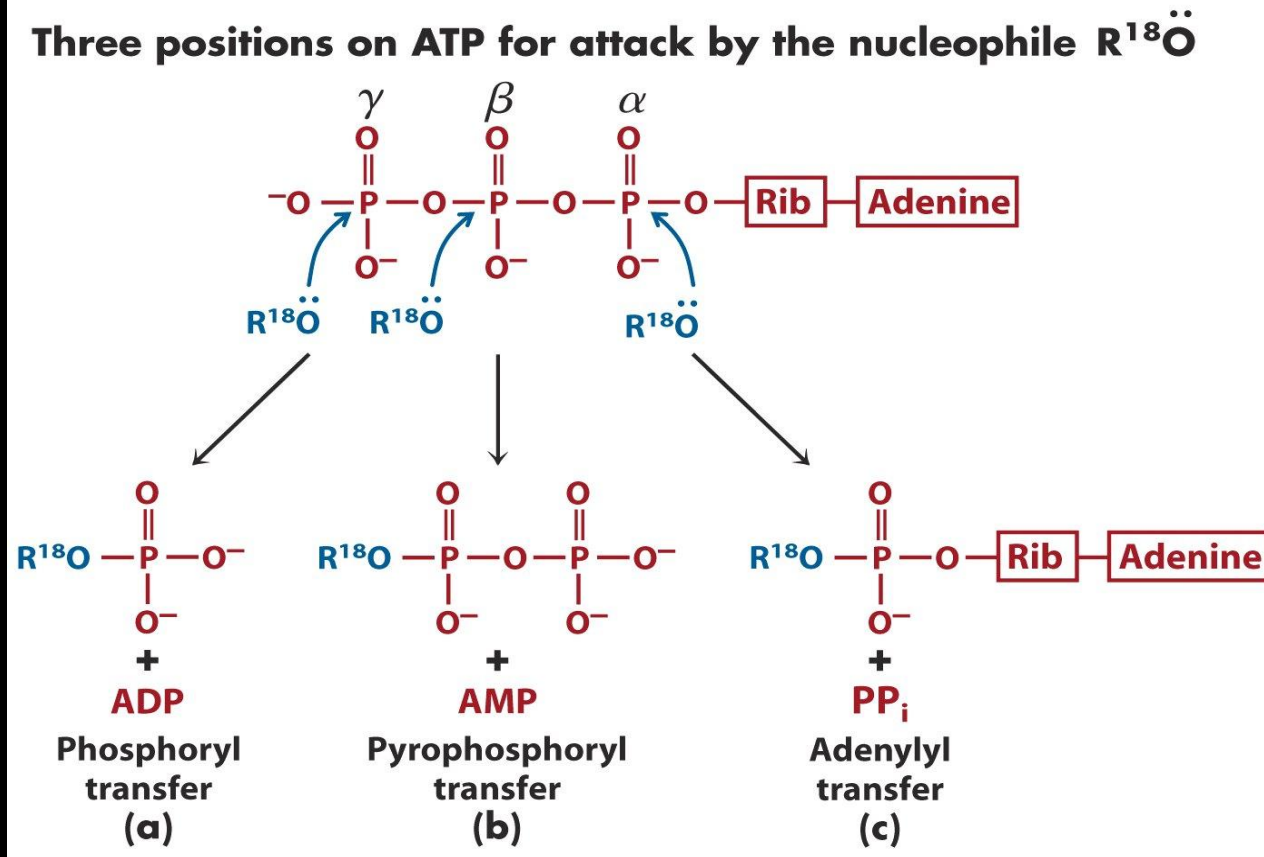
Μεταφορά φωσφορυλικών ($-PO_3^{2-}$) και όχι φωσφορικών ($-PO_4^{2-}$)

Μεταφορά φωσφορυλικής ομάδας



Μεταφορά **φωσφορυλικών** ($-PO_3^{2-}$) και όχι φωσφορικών ($-PO_4^{2-}$)

ΑΤΡ και μεταφορά ομάδων #2



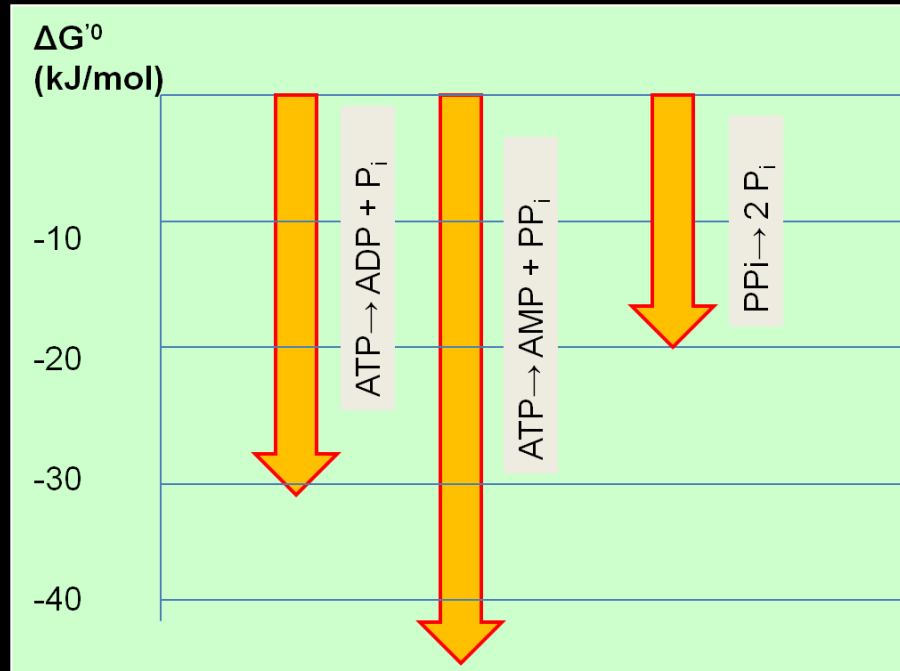
Υδρόλυση του φωσφοανυδρυτικού δεσμού μεταξύ α - β φωσφόρου



Μεταφορά **πυροφωσφορυλικών** ($-P_2O_6^{3-}$) ή **αδενυλικών** ομάδων

Η υδρόλυση του φωσφοανυδρυτικού δεσμού μεταξύ α - β φωσφόρου απελευθερώνει περισσότερη ενέργεια από την αντίστοιχη του δεύτερου μεταξύ β - γ φωσφόρου

Διαφορετικές περιπτώσεις «δωρεάς» ΑΤΡ



Υδρόλυση (ανόργανου) πυροφωσφορικού οξέος ($H_4P_2O_7$, PP_i) με πυροφωσφατάση ($PP_i \rightarrow 2P_i$)

- ❖ Μεταφορά φωσφορυλικής ομάδος: π.χ. στο γλουταμικό, στη γλυκόζη, στην Na/K ΑΤΡάση (ενεργό μεταφορά)
- ❖ Μεταφορά πυροφωσφορυλικού: π.χ. στη φωσφοριβόζη
- ❖ Μεταφορά αδενυλικού: στην ενεργοποίηση λιπαρού οξέος, στην ενεργοποίηση αμινοξέων, στη DNA/RNA σύνθεση
- ❖ Υδρόλυση μέσω ενζύμου: π.χ. στη ΑΤΡάση μυοσίνης (μυϊκή συστολή)

ΑΤΡ υδρόλυση σε υδατικό δλμ. αν και εξεργονική, δεν ευνοείται κινητικά!
Γίνεται όμως μέσω ενζύμων!

$\Delta G'^{\circ}$ για υδρόλυση ενώσεων (25°C, pH=7)

	$\Delta G'^{\circ}$	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Phosphoenolpyruvate	-61.9	-14.8
1,3-bisphosphoglycerate (\rightarrow 3-phosphoglycerate + P_i)	-49.3	-11.8
Phosphocreatine	-43.0	-10.3
ADP (\rightarrow AMP + P_i)	-32.8	-7.8
ATP (\rightarrow ADP + P_i)	-30.5	-7.3
ATP (\rightarrow AMP + PP_i)	-45.6	-10.9
AMP (\rightarrow adenosine + P_i)	-14.2	-3.4
PP_i (\rightarrow 2 P_i)	-19.2	-4.0
Glucose 1-phosphate	-20.9	-5.0
Fructose 6-phosphate	-15.9	-3.8
Glucose 6-phosphate	-13.8	-3.3
Glycerol 1-phosphate	-9.2	-2.2

«υψηλής
ενέργειας»
>25 kJ/mol

α-β φωσφοανυδρικός (μειωμένης ισχύος)

β-γ φωσφοανυδρικός

α-β φωσφοανυδρικός

φωσφοεστερικός

«χαμηλής
ενέργειας»
<25 kJ/mol



(με αδενυλική κινάση)

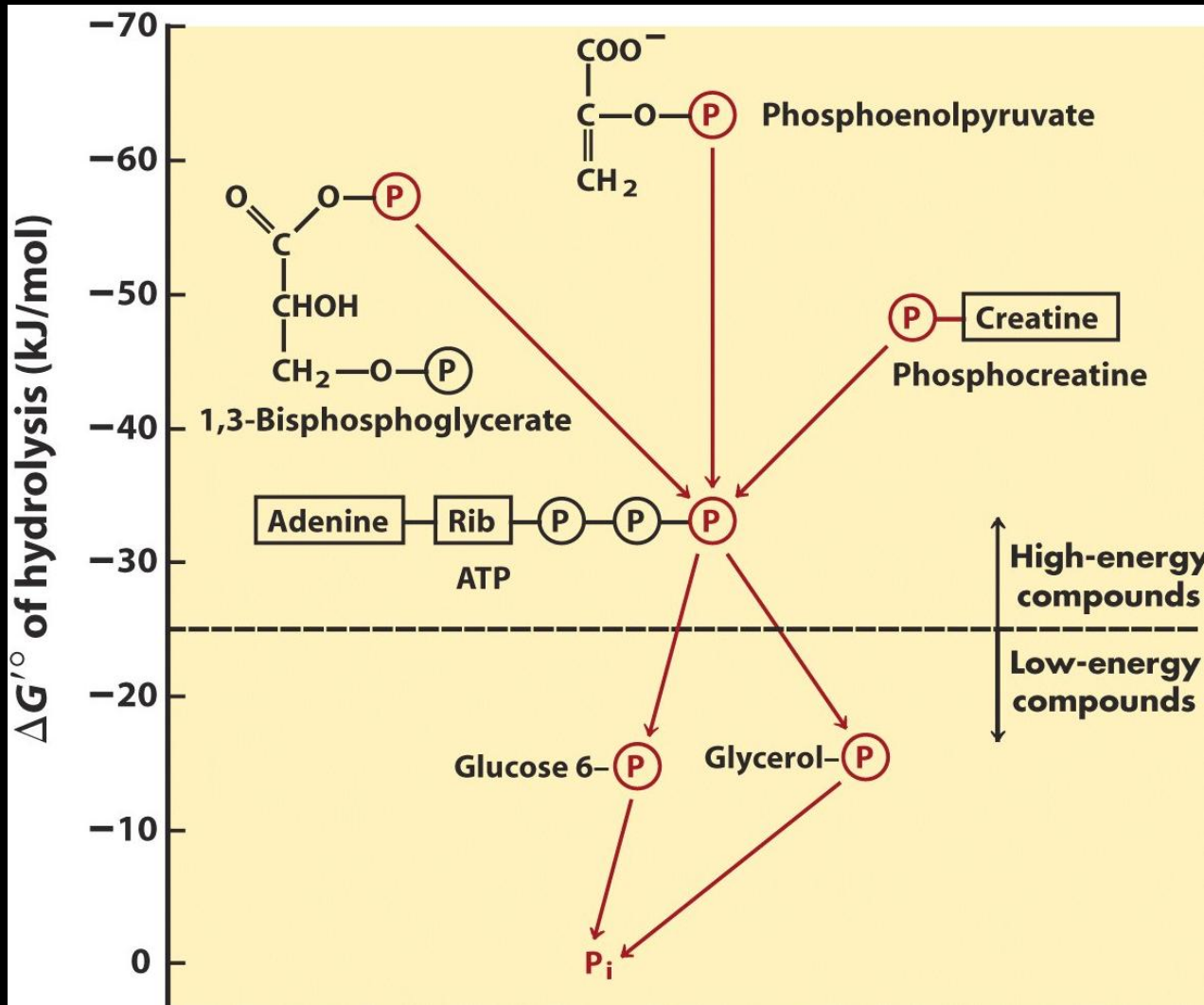


(με αδενυλική κυκλάση)



(με φωσφοδιεστεράση)

Ενώσεις «υψηλής ενέργειας»

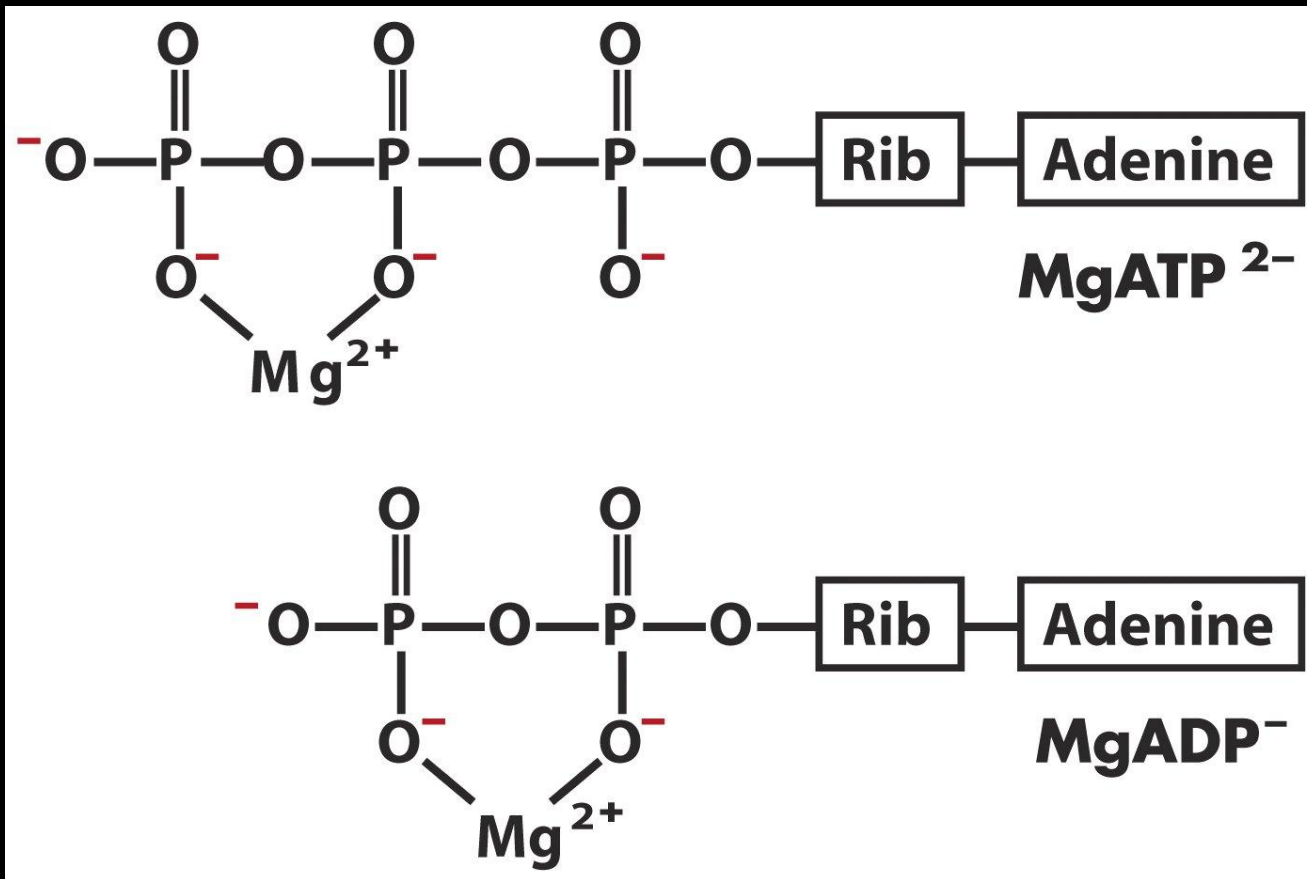


Ενδιάμεση εντόπιση ATP →
 Ενεργειακό «νόμισμα»

UTP για ενεργοποίηση σακχάρων
CTP για ενεργοποίηση ενδιάμεσων στη βιοσύνθεση φωσφολιπιδίων
GTP: κύκλος Krebs, cGMP, G πρωτεΐνες, πολυμερισμός tubulin, μετάφραση πρωτεϊνών

Ενώσεις με «Υψηλό δυναμικό μεταφοράς ομάδας»
 (καλύτερος ορισμός)

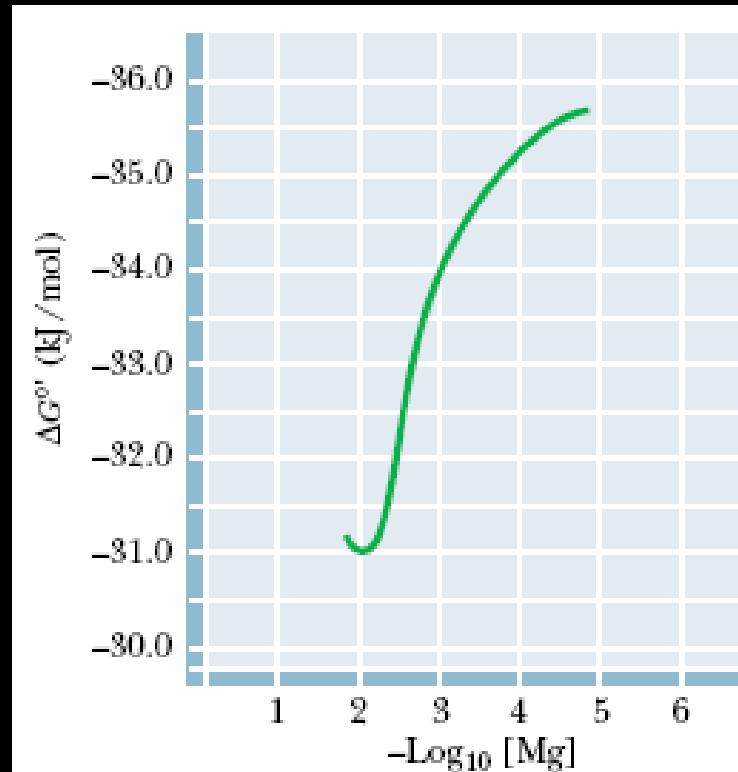
ΑΤΡ με Mg^{+2}



Mg^{+2} **μειώνει** το φορτίο των ΑΤΡ και ΑΔΡ

Πρότυπη συνθήκη: 1 mM Mg^{+2} (2,4 mg/dL)

Επίδραση Mg^{+2} στο $\Delta G'^0$ του ΑΤΡ ($pH = 7$ και $T = 38\text{ }^\circ\text{C}$)



$Mg^{+2} \uparrow \Rightarrow [\Delta G'^0] \downarrow$ (λιγότερο αρνητικό)

$$\begin{aligned} pMg = -\log[Mg^{+2}] &= 3 \text{ για } 1 \text{ mM Mg } (10^{-3} \text{ M Mg}) \\ &= 2 \text{ για } 10 \text{ mM Mg} \end{aligned}$$

Πολλά ένζυμα απαιτούν Mg (5 –10 mM)

Επίδραση pH στο $\Delta G'^0$ (25 °C)

Εάν το H^+ είναι προϊόν:



$$K_{eq}' = K_{eq} \cdot [H^+]$$

$$\text{Με } [A] = [B^-] = 1 \text{ M} \Rightarrow Q = [H^+]$$

$$\begin{aligned} \Delta G'^0 &= \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln[H^+] = \Delta G^0 - 2,3 \cdot R \cdot T \cdot (-\log[H^+]) \\ &= \Delta G^0 - 1371 \cdot \text{pH} \text{ (σε cal/mol)} \end{aligned}$$

Εάν το H^+ είναι αντιδρών:

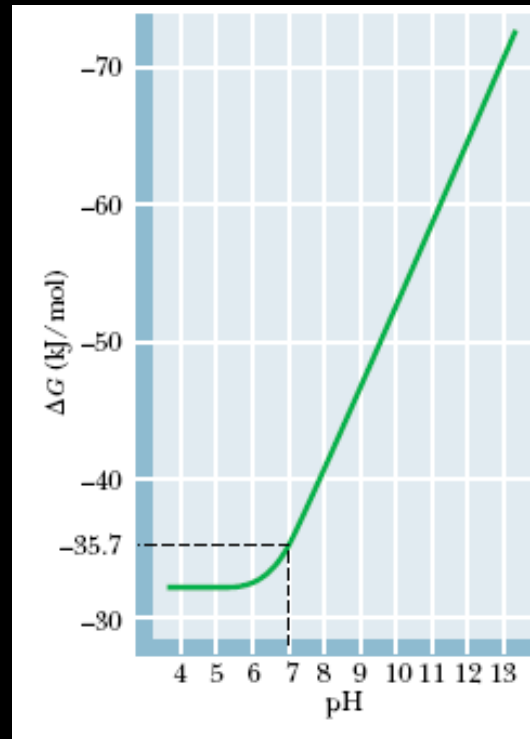


$$K_{eq}' = K_{eq} / [H^+]$$

$$\text{Με } [A^-] = [B] = 1 \text{ M} \Rightarrow Q = 1/[H^+]$$

$$\begin{aligned} \Delta G'^0 &= \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln 1/[H^+] \\ &= \Delta G^0 - R \cdot T \cdot \ln[H^+] = \Delta G^0 + 1371 \cdot \text{pH} \text{ (σε cal/mol)} \end{aligned}$$

Επίδραση pH στο $\Delta G'^0$ του ATP (37 °C)

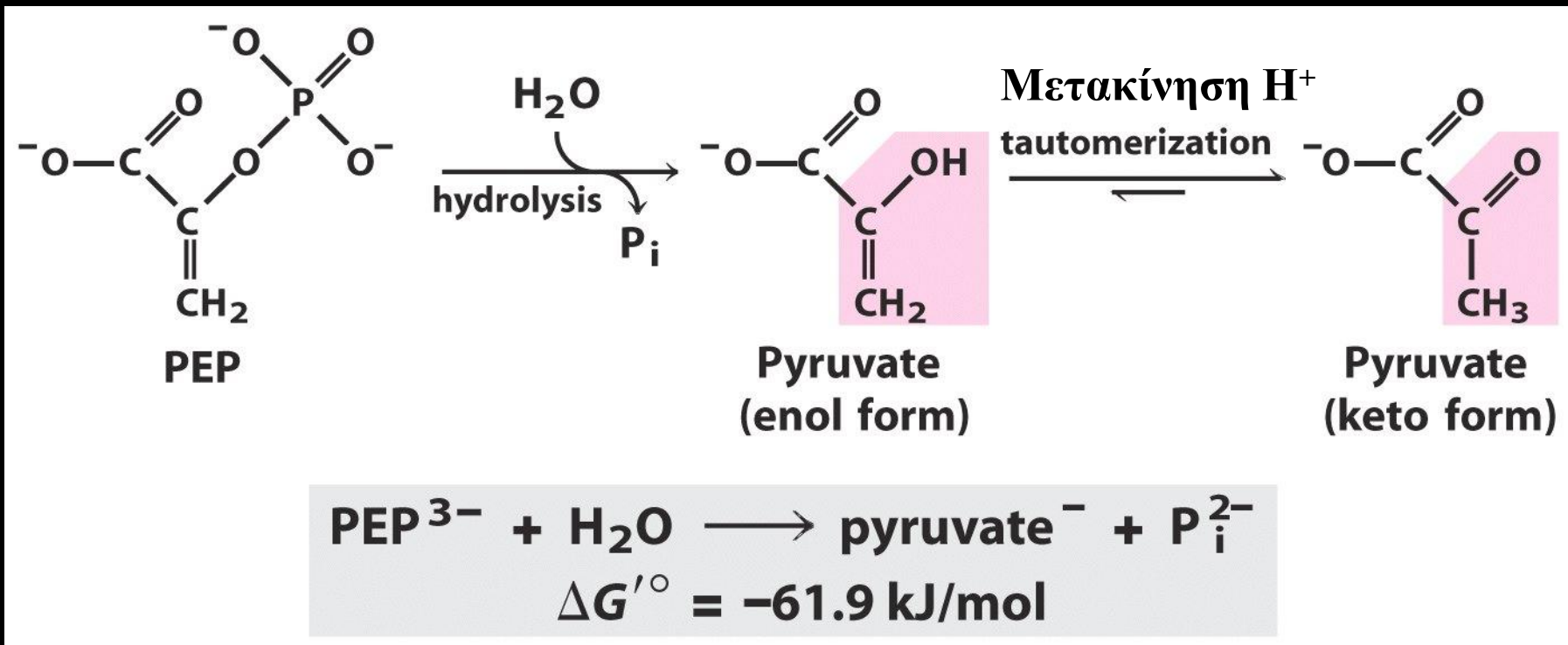


pH \uparrow \Rightarrow [$\Delta G'^0$] \uparrow περισσότερο αρνητικό

Για κάθε μονάδα pH ≥ 7 , αύξηση $\Delta G'^0 \sim 5,7$ kJ (1371 cal)
(αύξηση ιοντισμού)

Στα ανθρώπινα κύτταρα (με pH 6-7), μικρή επίδραση

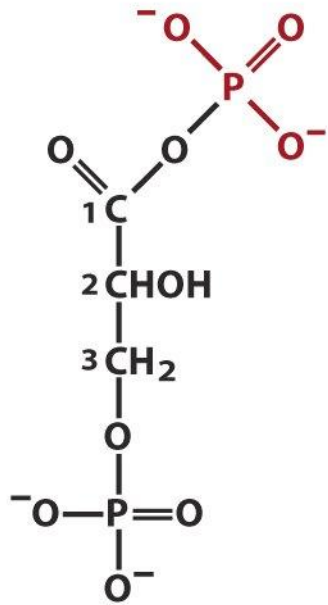
Φωσφοενολοπυροσταφυλικό



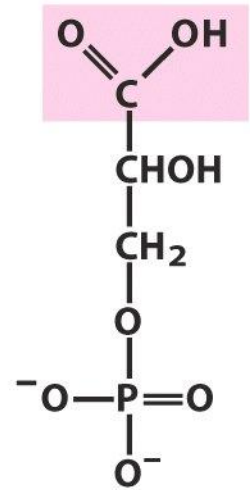
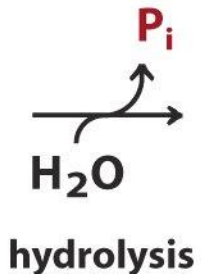
Σταθεροποίηση προϊόντων με: α) ταυτομέρεια (ισομέρεια) στο πυροσταφυλικό και β) συντονισμό στο P_i

Σύζευξη με δημιουργία ATP μέσω πυροσταφυλικής κινάσης

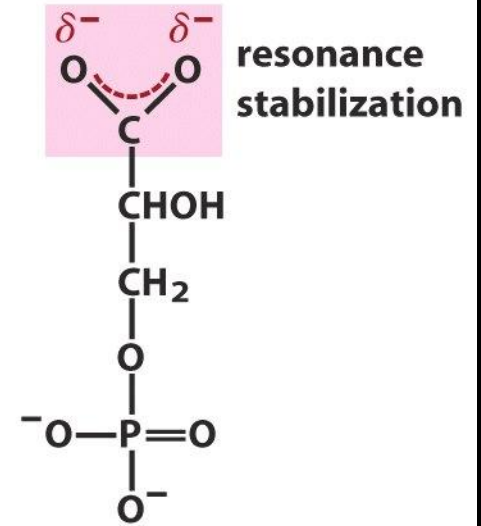
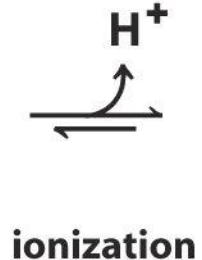
1,3-Διφωσφογλυκερικό



1,3-Bisphosphoglycerate



3-Phosphoglyceric acid



3-Phosphoglycerate

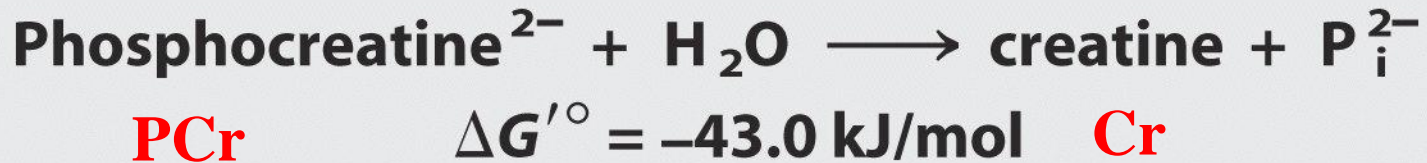
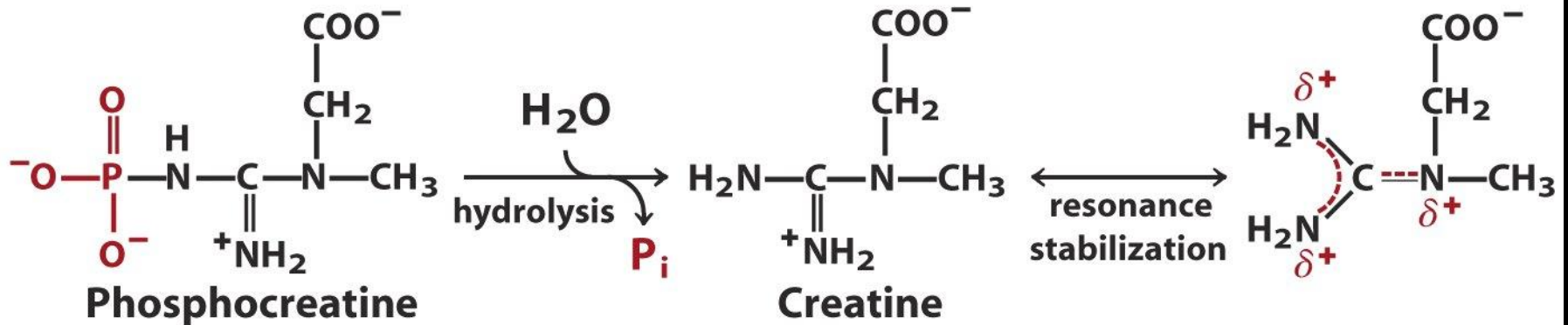


(-12 kcal/mol)

Σταθεροποίηση με συντονισμό στο P_i και στο ιοντισμένο καρβοξύλιο

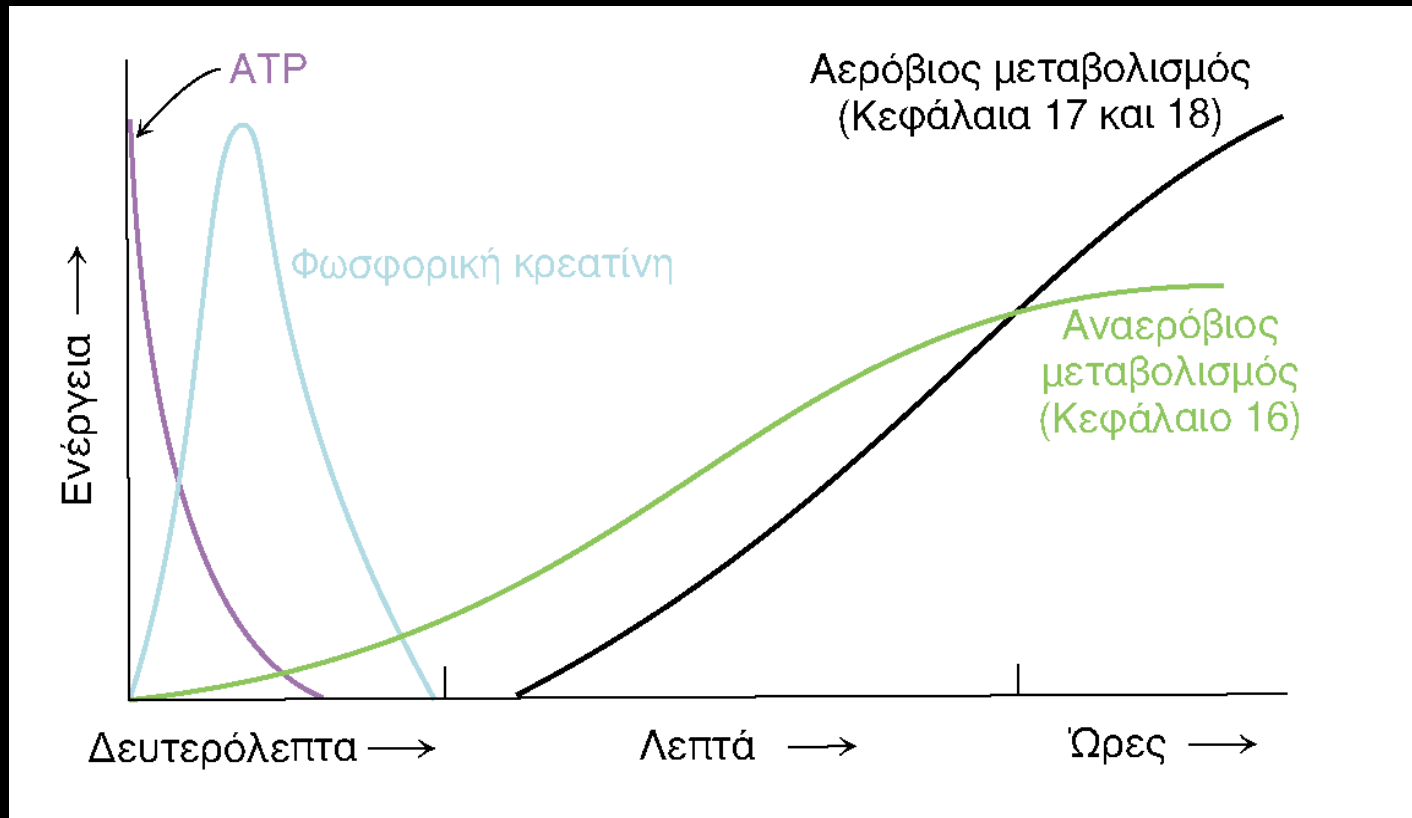
Σύζευξη με δημιουργία ATP μέσω φωσφογλυκερικής κινάσης

Φωσφοκρεατίνη



Σταθεροποίηση με συντονισμό στο P_i και στην κρεατίνη

Βιοχημεία της άσκησης

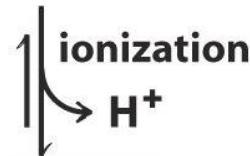
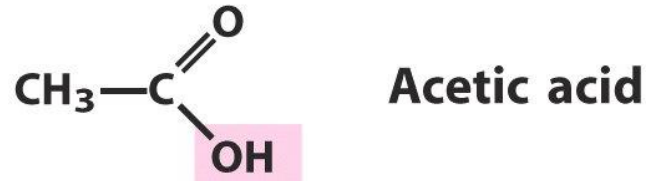
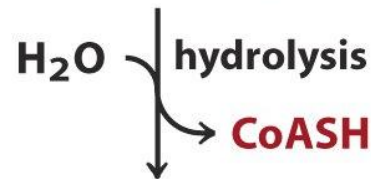


Με κρεατινική κινάση (CK)

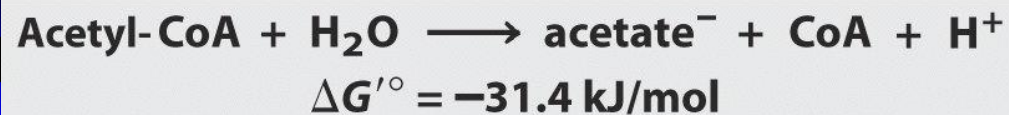
Στους γραμμωτούς μυς, $[\text{PCr}] = 30 \text{ mM}$, 10πλάσια από ATP

Θειεστέρες: Ακέτυλο-CoA

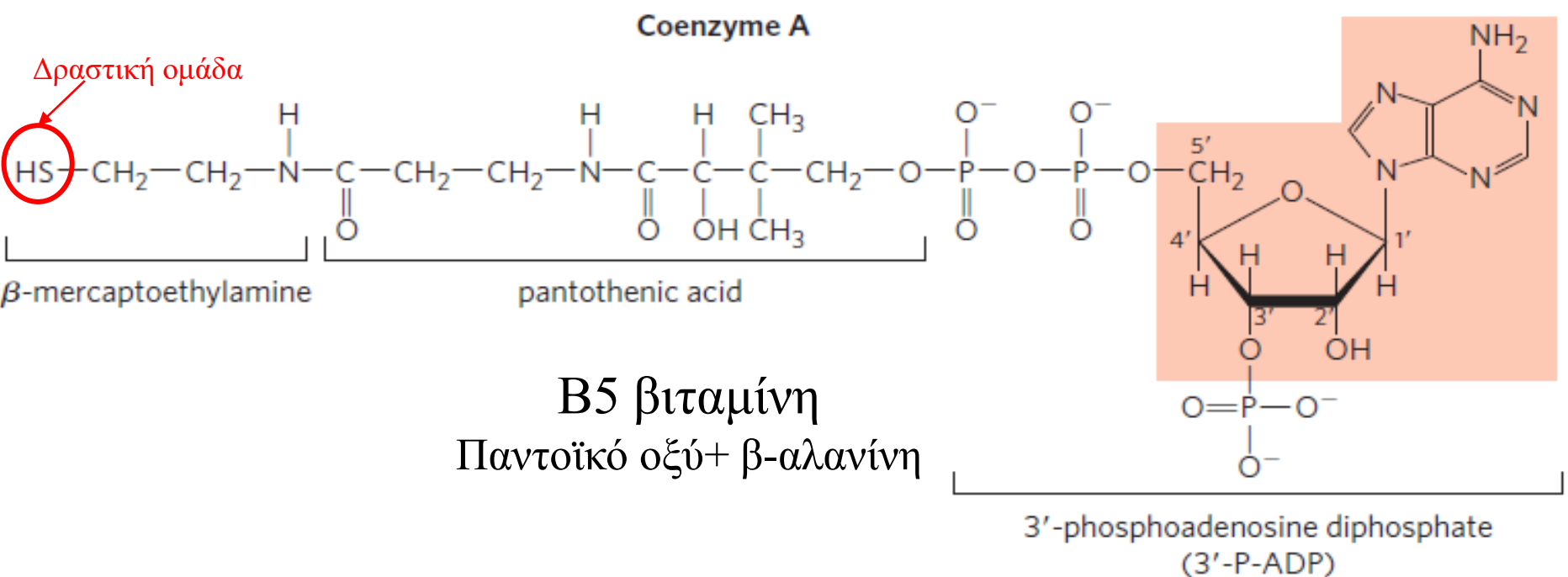
Υψηλό δυναμικό
μεταφοράς
ακετυλίου



resonance
stabilization



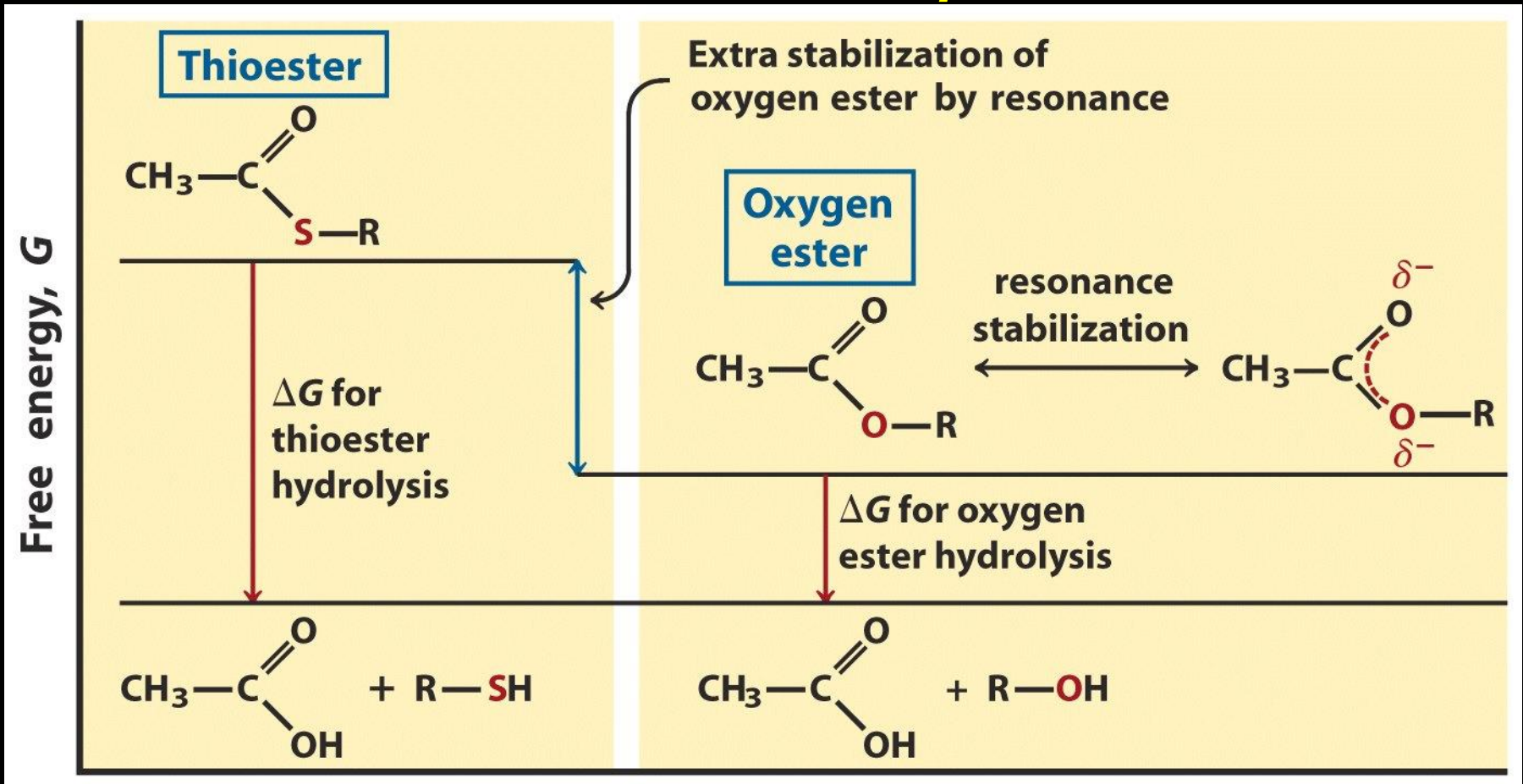
Συνένζυμο Α (CoA)



B5 βιταμίνη
Παντοϊκό οξύ+ β-αλανίνη

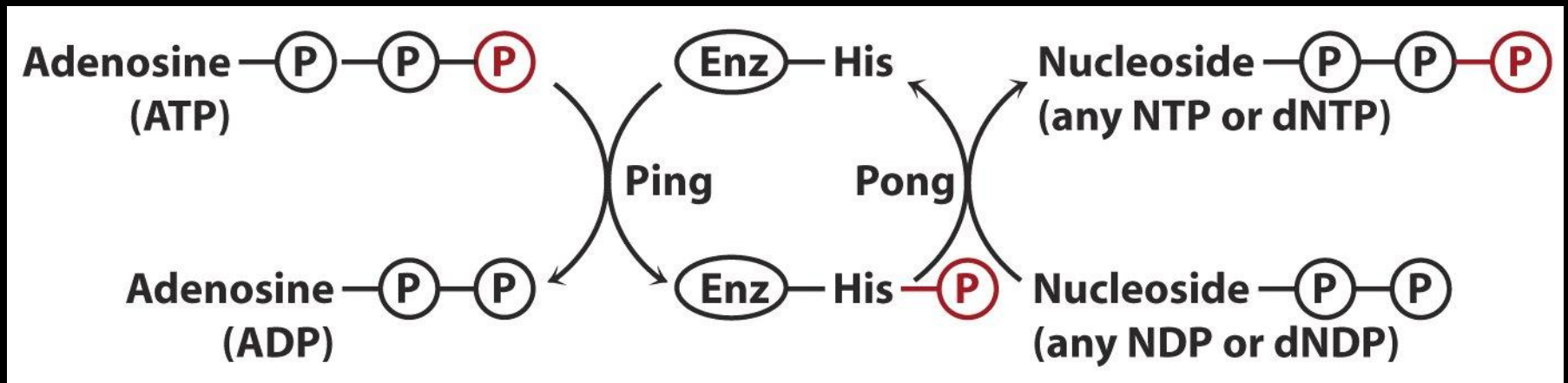
Μονάδα ADP

ΔG Θειεστέρα



Θειεστέρες σταθεροποιούνται λιγότερο σε σχέση με τους εστέρες οξυγόνου που σταθεροποιούνται με συντονισμό

Ενδομετατροπή ATP σε NTP



(όπου π.χ. NTP = GTP ή CTP ή TTP)

Με κινάση των διφωσφορικών νουκλεοσιδίων NDPK (+Mg⁺²)
Trans-φωσφορυλίωση

Ημερήσια κατανάλωση ATP

2800 Kcal/day

50% απόδοση → 1400

12 Kcal ανά mole ATP (M.O.)

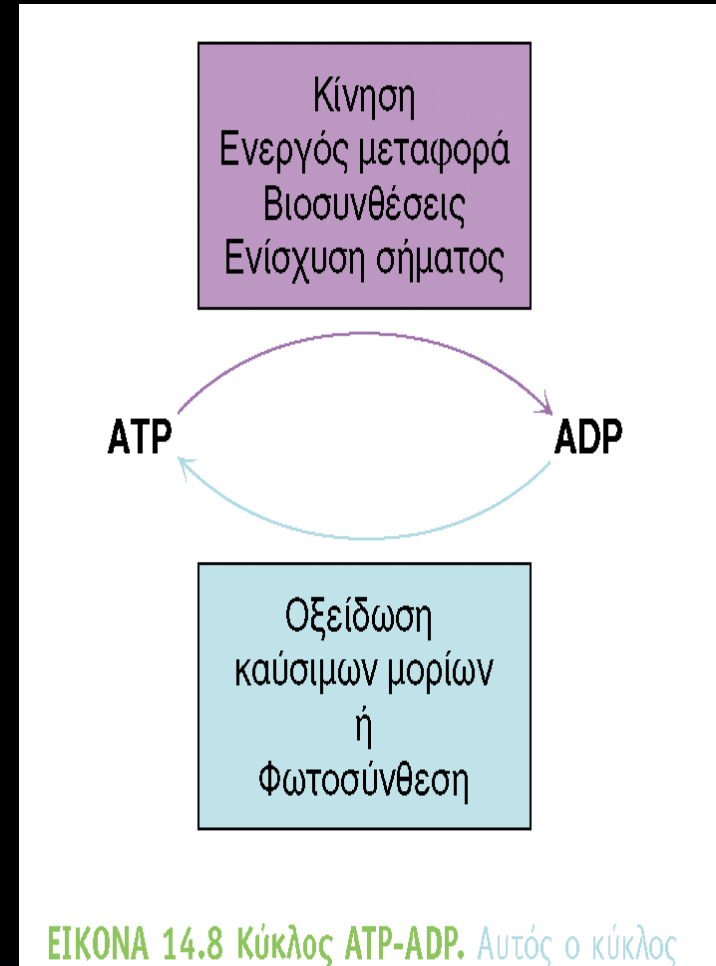
117 ATP moles/day

117 x 551 (Mr)=

64,5 Kg

Έχουμε μόλις 50 g!

Ρυθμός μετατροπής 1: ~1300



ΕΙΚΟΝΑ 14.8 Κύκλος ATP-ADP. Αυτός ο κύκλος

Ενεργειακό φορτίο

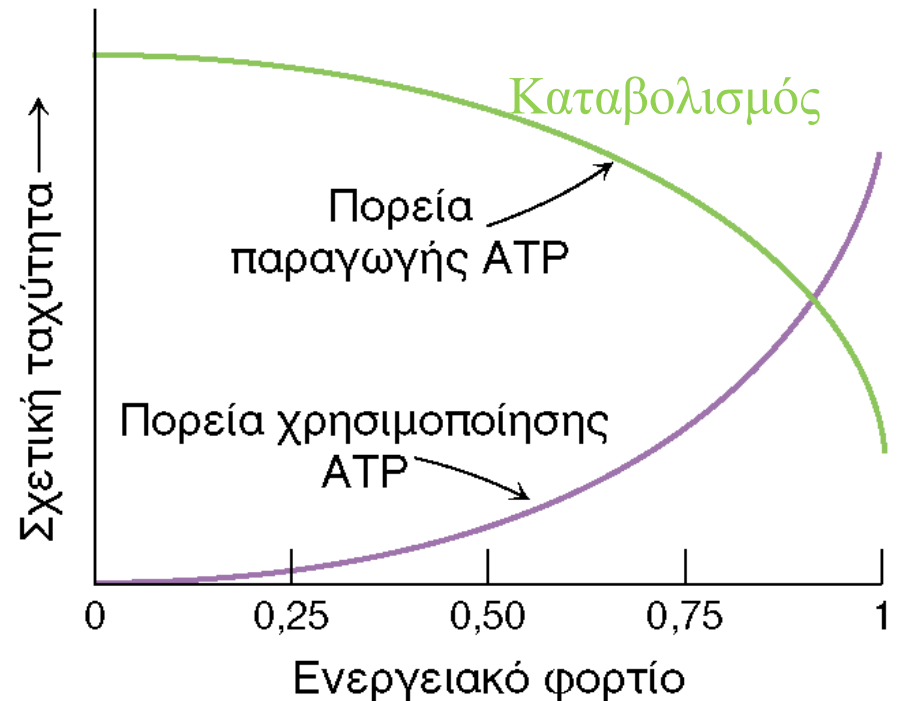
Ορισμός:

$$\frac{[ATP] + \frac{1}{2}[ADP]}{[ATP] + [ADP] + [AMP]}$$

(δείχνει ουσιαστικά το ποσοστό των φωσφοανυδριτικών δεσμών)

Τιμές: από 0 (όλο AMP)
έως 1 (όλο ATP)

<0,78 καταβολισμός
>0,78 αναβολισμός



ΕΙΚΟΝΑ 14.18 Το ενεργειακό φορτίο ρυθμίζει τον μεταβολισμό. Υψηλές συγκεντρώσεις ATP αναστέλλουν τις σχετικές ταχύτητες μιας τυπικής πορείας παραγωγής ATP (καταβολική) και διεγείρουν μια τυπική πορεία που χρησιμοποιεί ATP (αναβολική).