

5.111 Ders Özeti #18

Bugün için okuma: Bölüm 7.16 – Biyolojik Sistemlerde Serbest-Enerji Değişimi.

Sınav #2 geliyor.

Konular: Termodinamik

I. Oluşum serbest enerjisi

II. İstemlilik üzerine sıcaklığın etkisi

III. Biyolojik Sistemlerde Termodinamik

A. ATP-eşli tepkimeler

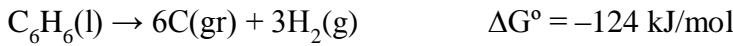
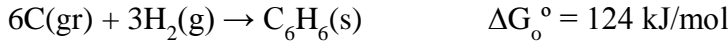
B. Hidrojen bağı

I. OLUŞUM SERBEST ENERJİSİ, ΔG_o (Ders #17' den devam)

ΔG_o elementlerine nazaran bir bileşiğin kararlılığının ölçüsüdür.

$\Delta G_o < 0$ ise, bir bileşik, termodinamik olarak elementlerine nazaran _____ dir.

$\Delta G_o > 0$ ise, bir bileşik, termodinamik olarak elementlerine nazaran _____ dir.



Geri tepkime istemlidir, fakat çok, çok yavaş!

Serbest enerji, bir tepkimenin istemli olup olmayacağını söyler, fakat bize tepkime hızı hakkında _____ söylemez (tepkime hızı için, kimyasal kinetiğe ihtiyaç duyarız).

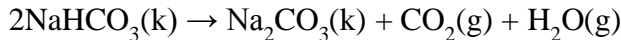
Bir tepkimenin ΔG_o değerini hesaplamak için...

$$\Delta G_t^o = \Sigma \Delta G_o^o(\text{ürünler}) - \Sigma \Delta G_o^o(\text{reaktifler})$$

$$\text{veya } \Delta G_t^o = \Delta H_t^o - T\Delta S_t^o$$

II. İSTEMLİLİK ÜZERİNE SICAKLIĞIN ETKİSİ

298 K ve 450 K de sodyum bikarbonatın bozunmasını düşünün.



$$\Delta H^o = 135.6 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S^o = \text{_____ kJ/(K}\cdot\text{mol)}$$

$$\Delta G_t^o = \Delta H_t^o - T(\Delta S_t^o)$$

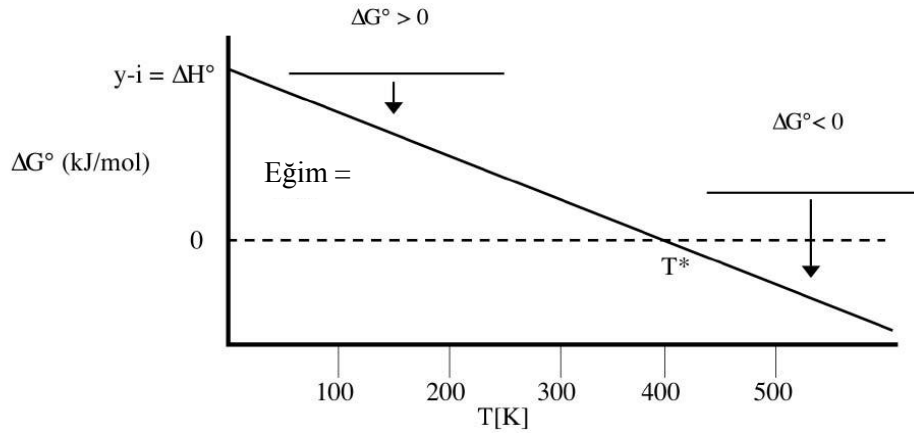
T = 298K de $\Delta G^\circ = \text{_____} - 298(\text{_____}) = \text{_____}$ kJ/mol
Tepkime, oda sıcaklığında _____ dir.

Fakat fırınlama sıcaklığında 450 K de (veya 350 °F)

$\Delta G^\circ = 135.6 - \text{_____} (0.334) = \text{_____}$ kJ/mol
Tepkime, fırınlama sıcaklığında _____ dir.

- ΔH° ve ΔS° aynı işarete sahipse, T ile istemliliği kontrol etmek mümkündür.
- ΔH° ve ΔS° ' in T' den bağımsız olduğunu farz edersek, birinci dereceden yaklaşım olasıdır.
Buna göre ΔG° , T' nin _____ bir fonksiyonudur.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



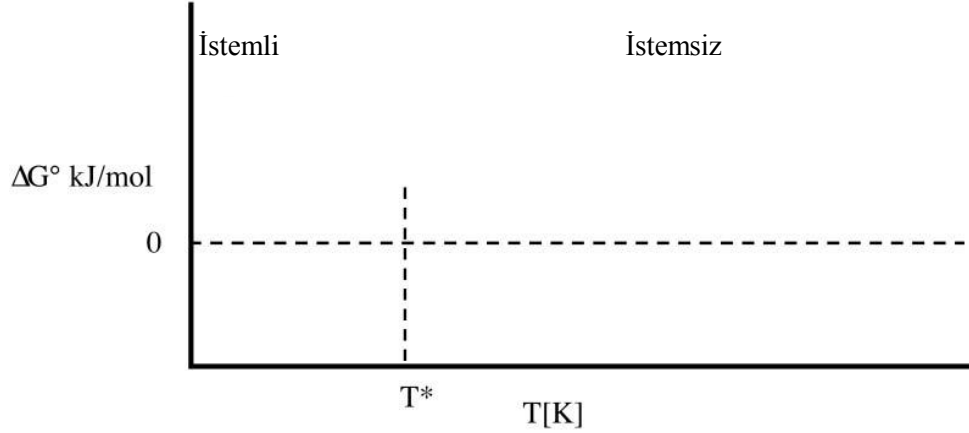
Sodyum bikarbonatın bozunması için T^* (burada $\Delta G^\circ = \text{_____}$) değerini hesaplayın.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$0 = \Delta H^\circ - T^*\Delta S^\circ \quad T^* = \text{_____}$$

$$T^* = \text{_____} = \text{_____}$$

ΔH° ve ΔS° negatif olduğunda sıcaklığa bağlı grafiği düşünün.



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$\Delta H^\circ < 0$ $\Delta S^\circ > 0$ _____ istemli $\Delta G^\circ < 0$ _____ sıcaklıkta

$\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ < 0$ _____ istemli $\Delta G^\circ > 0$ _____ sıcaklıkta

$\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ > 0$ _____ istemli $\Delta G^\circ < 0$ eğer T _____ T* ise

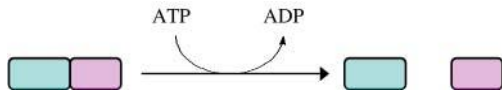
$\Delta H^\circ < 0$ $\Delta S^\circ < 0$ _____ istemli $\Delta G^\circ < 0$ eğer T _____ T* ise

III. BİYOLOJİK SİSTEMLERDE TERMODİNAMİK

A) ATP-EŞLİ TEPKİMELER

Pek çok biyolojik tepkimeler istemli değildir. Bu durum tepkimenin ileri yönde ilerlemesi için enerjiye ihtiyaç duyduğu anlamına gelir.

ATP' nin hidrolizi ($ATP \rightarrow ADP$), istemli bir süreçtir. Tepkimeyi ilerletmek için istemsiz bir tepkimeye _____

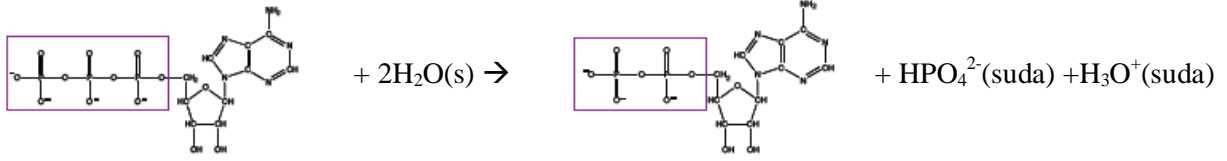


Eşleşmiş tepkimelerin ΔG° değeri, her bir tepkimenin ΔG° değerinin toplamıdır.

Önce, 310 K (vücut sıcaklığı) de ATP hidrolizinin ΔG° değerini hesaplayalım.

$$\Delta H^\circ = -24 \text{ kJ/mol (Ders \#17' den)}$$

$$\Delta S^\circ = +22 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

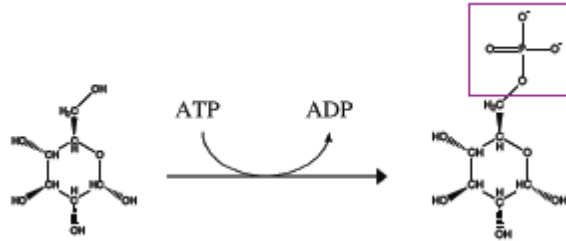


$\Delta G^\circ =$

Not: serbest enerji standart şartlar altında hesaplanmıştır. Bu bir yaklaşımdır çünkü bu moleküller hücre içinde standart şartlarda DEĞİLDİR.

ATP-eşli tepkime örneği: **glüközün glüköz-6-P ye dönüşümü.**

Bir glüköze fosfat (P) grubunun katılması glüköze negatif yük verir. Böylece glüköz molekülünün “yağimsı” hücre zarından hücrenin dışına difüzyonu engellenir.



glüköz / glüköz -6-P dönüşümü için

$$\Delta G^\circ = +17 \text{ kJ/mol}$$

ATP hidrolizi için

$$\Delta G^\circ = \text{_____ kJ/mol}$$

Bir enzim, glüköz/glüköz-6-P tepkimesini ATP hidrolizine **bağlar**.

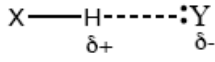
Serbest enerjide net değişim =

ATP hidrolizi istemli ise, hücre içinde niçin düzensizlik oluşmaz?

KİNETİK! Bir tepkime termodinamik olarak istemli olabilir, fakat kinetik olarak çok çok yavaştır.

B) HİDROJEN BAĞI

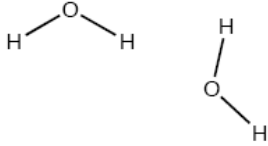
Bir **hidrojen bağı**, polar bağlardaki (tipik H-F, H-O veya H-N bağı) bir hidrojen atomu ile bir “hidrojen-bağı vericisi (donör)” (elektonegatifliği yüksek atom) arasındaki kuvvetli elektrostatik etkileşimdir.



Burada X = O, N, F
ve Y hidrojen bağı vericisi: _____, _____, _____

H-bağı donör (Y) atomu, bağ oluşturmaya uygun _____ elektronlarına sahip, ufak, elektronegatifliği yüksek bir atom olmalıdır.

Örneğin, hidrojen bağı su molekülleri arasında oluşur:



Hidrojen bağlarının ortalama bağ entalpisi (H-bağları):

H-bağları, moleküller arası etkileşimlerin en kuvvetli tipidir. Ancak, H-bağları kovalent ve iyonik bağlardan daha zayıftır.

		Ortalama bağ entalpisi (kJ/mol)
OH---O	H bağı	_____
H-O	Kovalent bağ	463
OH---N	H bağı	29
NH---N	H bağı	14
H-N	Kovalent bağ	_____

H-bağı, moleküller *arası* (yukarıdaki su moleküllerinde olduğu gibi) veya molekül*çi* olabilir. Proteinlerdeki molekül içi H-bağları için proteinlerin 3-boyutlu yapısı gerekir.

DNA' da hidrojen bağı

Çift sarmalı oluşturmak için DNA iplikçikleri birbirine hidrojen bağı ile bağlanır.

Kovalent bağlara kıyasla hidrojen bağlarının daha düşük bağ entalpisi DNA replikasyonu sırasında DNA iplikçiklerinin ayrılmasını kolaylaştırır.