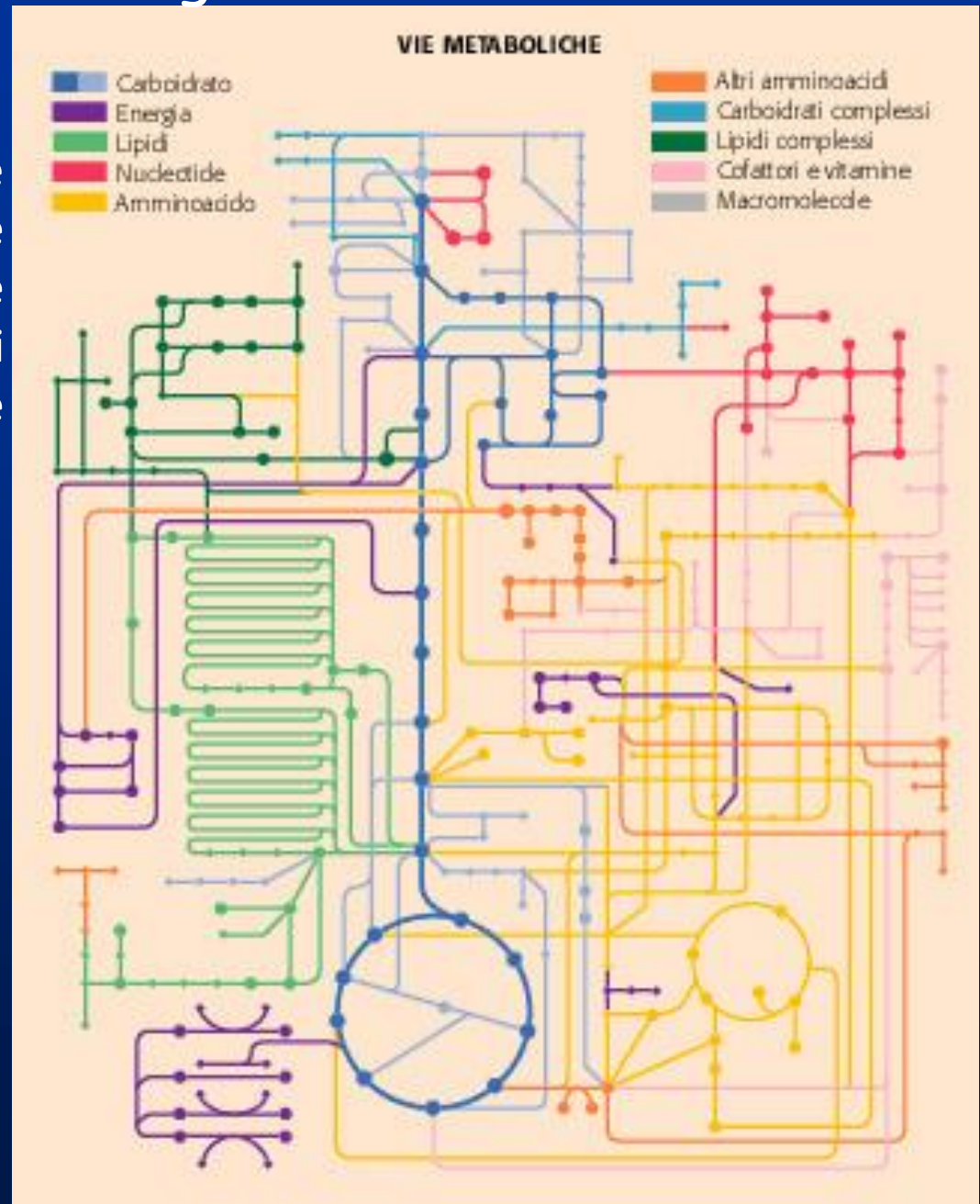


INTRODUZIONE AL METABOLISMO

Il metabolismo cellulare è organizzato in vie metaboliche

METABOLISMO:

Descrive tutte le numerose reazioni con cui le molecole biologiche sono sintetizzate e degradate, e che permettono di ricavare, accumulare e utilizzare energia



- Nelle cellule, le singole reazioni enzimatiche fanno parte di sequenze a più tappe chiamate **vie metaboliche**.
- In una via metabolica, il prodotto di una reazione funge da substrato nella reazione successiva.
- Si definisce **metabolismo** l'insieme di queste vie metaboliche.
- Le vie metaboliche vengono classificate in:
 - **cataboliche** (demolitive)
 - **anaboliche** (sintetiche).

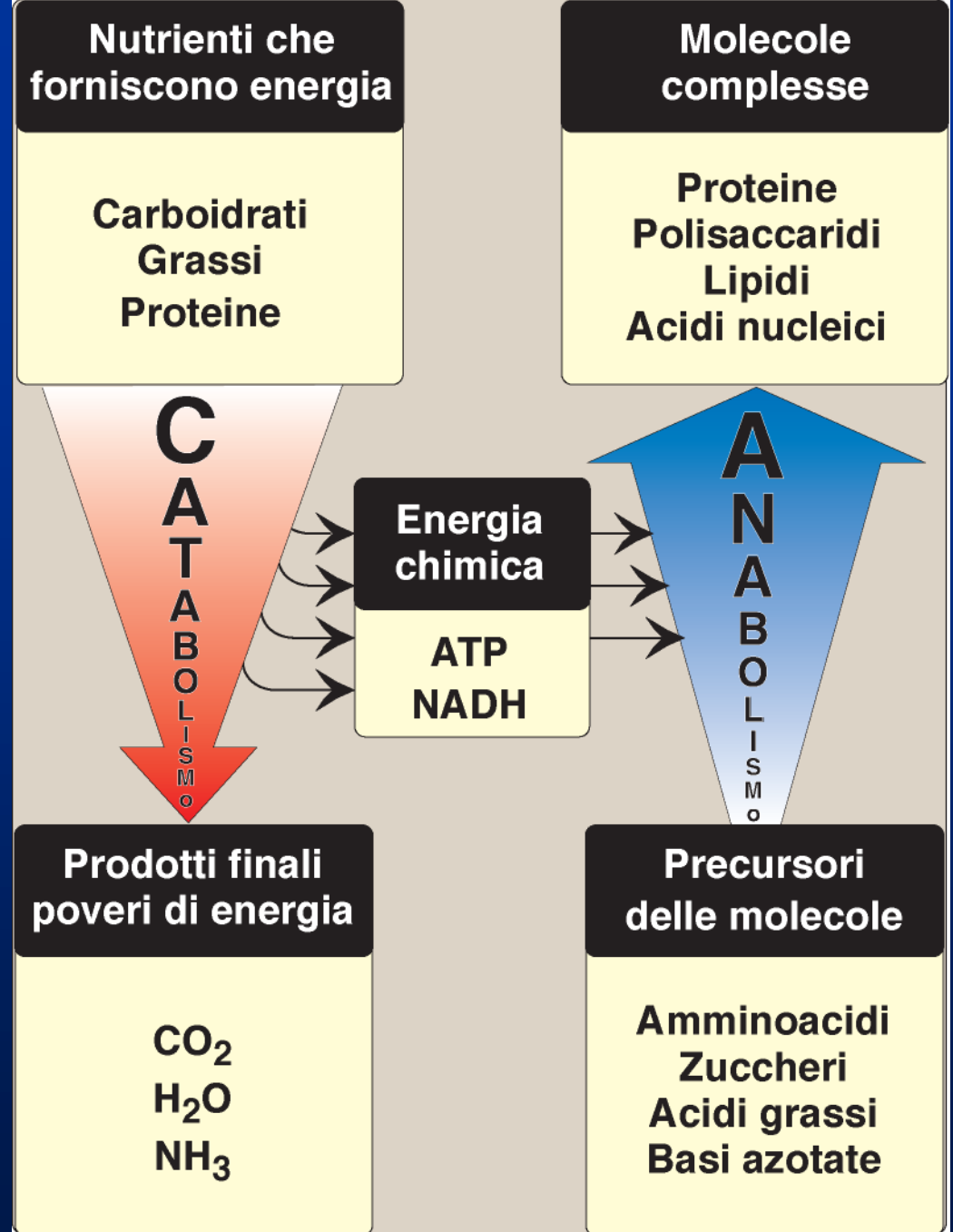
Le vie cataboliche: fase degradativa

- Le reazioni cataboliche disgregano le molecole complesse (proteine, polisaccaridi, lipidi) producendo poche molecole semplici come CO_2 , NH_3 ed H_2O .
- Servono a catturare, sotto forma di ATP, e trasportatori di elettroni in forma ridotta (NADH, NADPH, FADH₂) l'energia chimica liberata dalla degradazione di molecole combustibili.

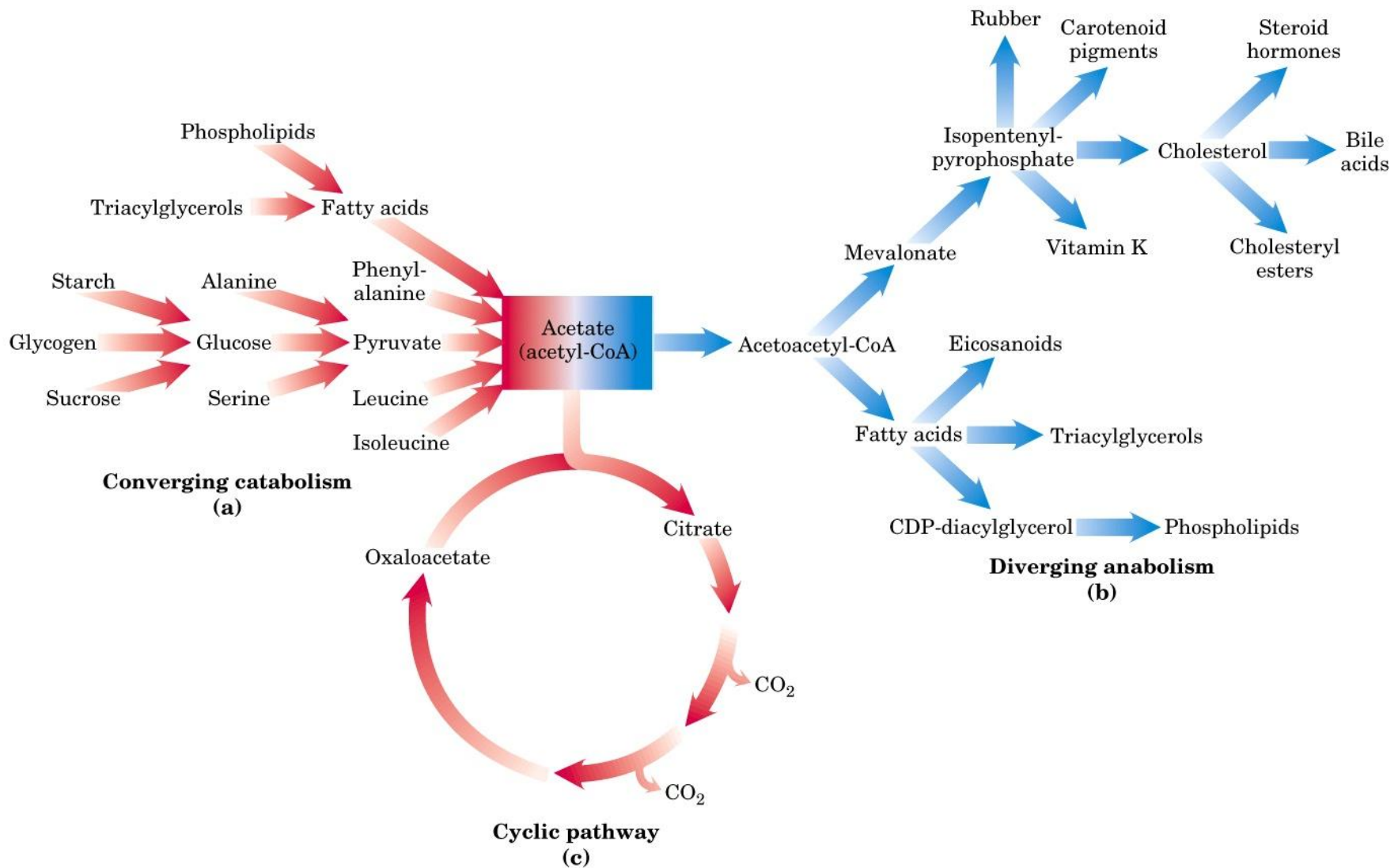
Le vie anaboliche: biosintesi

- Partendo da precursori semplici (p.es. amminoacidi) si ottengono prodotti terminali complessi (p.es. proteine, polisaccaridi, ecc).
- **Richiedono energia**, generalmente fornita dalla degradazione **dell'ATP in ADP e P_i** e dal potere riducente di **NADH, NADPH, FADH₂**.

Relazioni energetiche tra via anaboliche e vie cataboliche

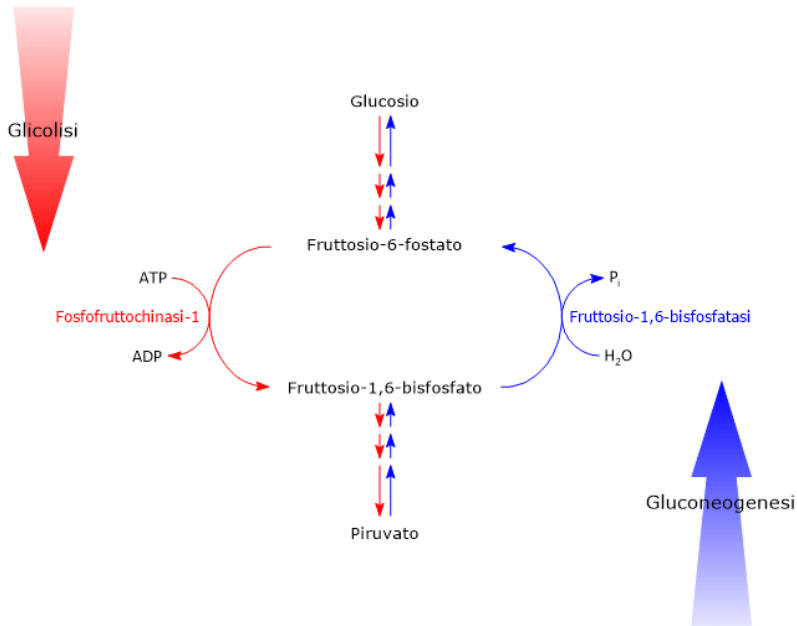


Tre tipi di vie metaboliche non lineari



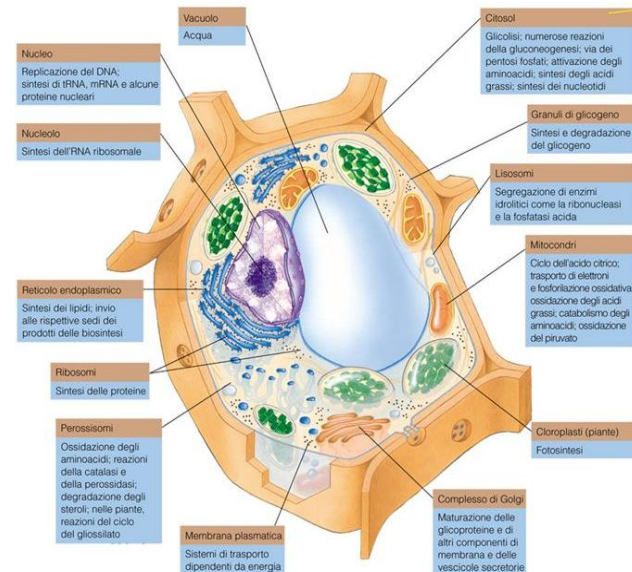
REGOLAZIONE DELLE VIE METABOLICHE

1. Regolazione separata di vie cataboliche e anaboliche almeno a livello di una tappa.



Un ciclo futile, noto anche come ciclo del substrato, si verifica quando due vie metaboliche avvengono simultaneamente in direzioni opposte senza alcun effetto complessivo se non quello di dissipare energia sotto forma di calore

2. Compartimentalizzazione



REGOLAZIONE DELLE VIE METABOLICHE

3. Regolazione dipendente dalla disponibilità di substrato

Reazioni reversibili (vicine all'equilibrio $\rightarrow \Delta G \sim 0$): la maggior parte delle reazioni di una via metabolica sono vicine all'equilibrio. Gli enzimi che catalizzano queste reazioni hanno un'attività **sufficiente** a mantenere i livelli di substrati e prodotti vicino allo stato di equilibrio. Il flusso dei metaboliti è regolato dalle concentrazioni di substrati e prodotti.

4. Regolazione allosterica

Reazioni irreversibili (lontane dall'equilibrio $\rightarrow \Delta G \neq 0$): si trovano nei punti di controllo delle vie metaboliche. Gli enzimi che catalizzano queste reazioni hanno un'attività **insufficiente** ad ottenere uno stato vicino all'equilibrio. Il flusso dei metaboliti attraverso queste reazioni è controllato attraverso la **modulazione** degli enzimi che le catalizzano.

I cambiamenti energetici (trasduzioni energetiche) che si verificano durante le reazioni metaboliche sono studiate dalla **BIOENERGETICA**

- Energia chimica dei nutrienti per ottenere la sintesi di molecole complesse a partire da precursori semplici
- Energia chimica dei nutrienti per ottenere gradienti di concentrazione, movimento, calore, luce
- Energia della luce in tutte le altre forme di energia

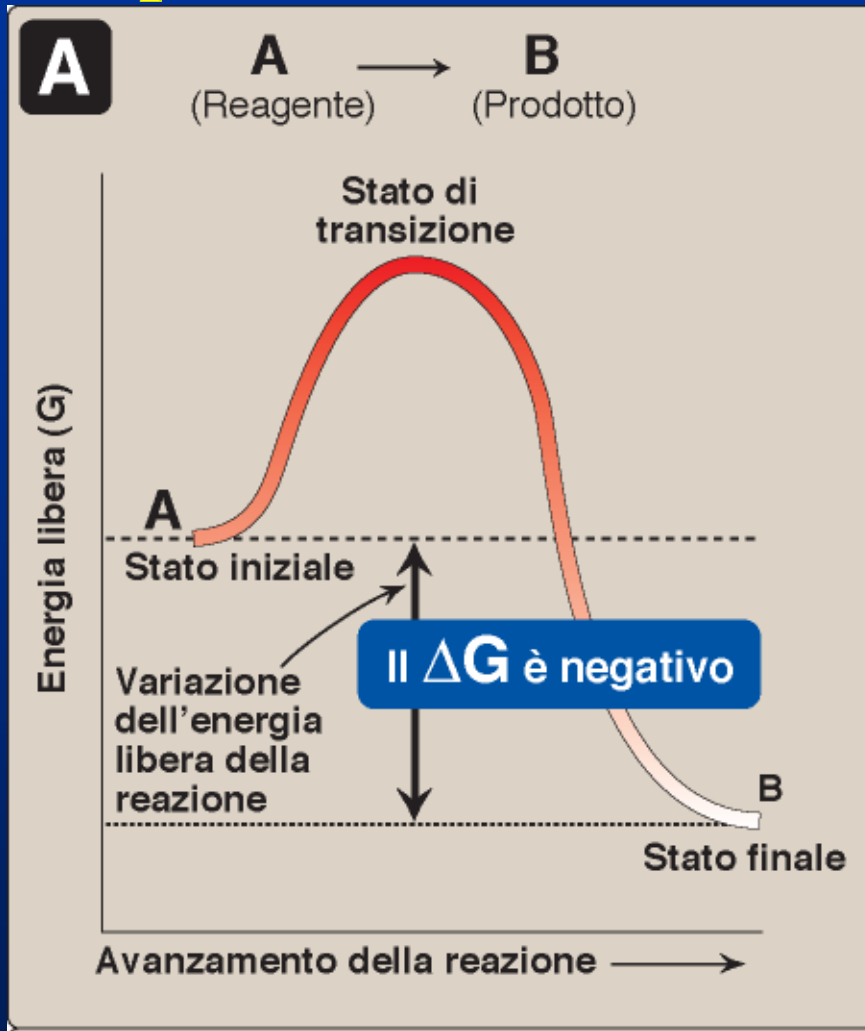
Le trasformazioni dell'energia
obbediscono alle leggi della

termodinamica

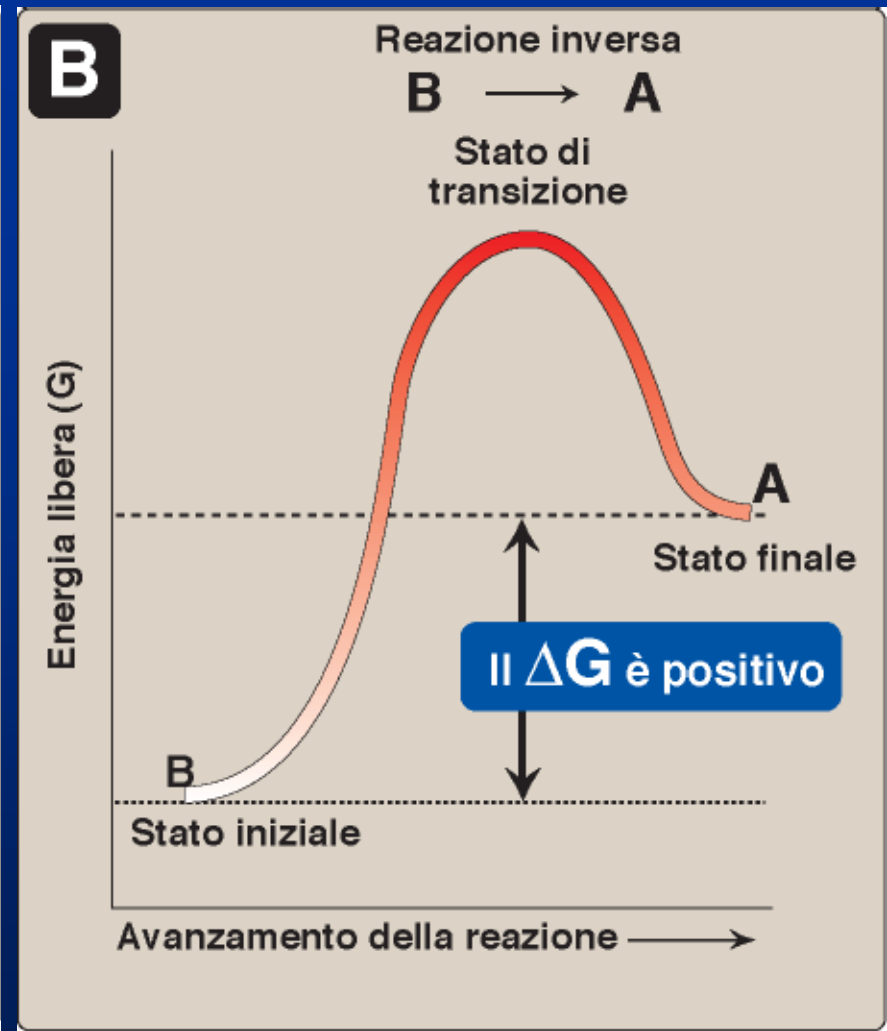
consente di predire se una determinata
reazione avverrà in maniera spontanea
all'interno dell'organismo

La termodinamica delle reazioni metaboliche ci spiega
come e perché ogni singola reazione possa verificarsi
spontaneamente in una determinata direzione

La spontaneità della reazione è stabilita dal suo ΔG

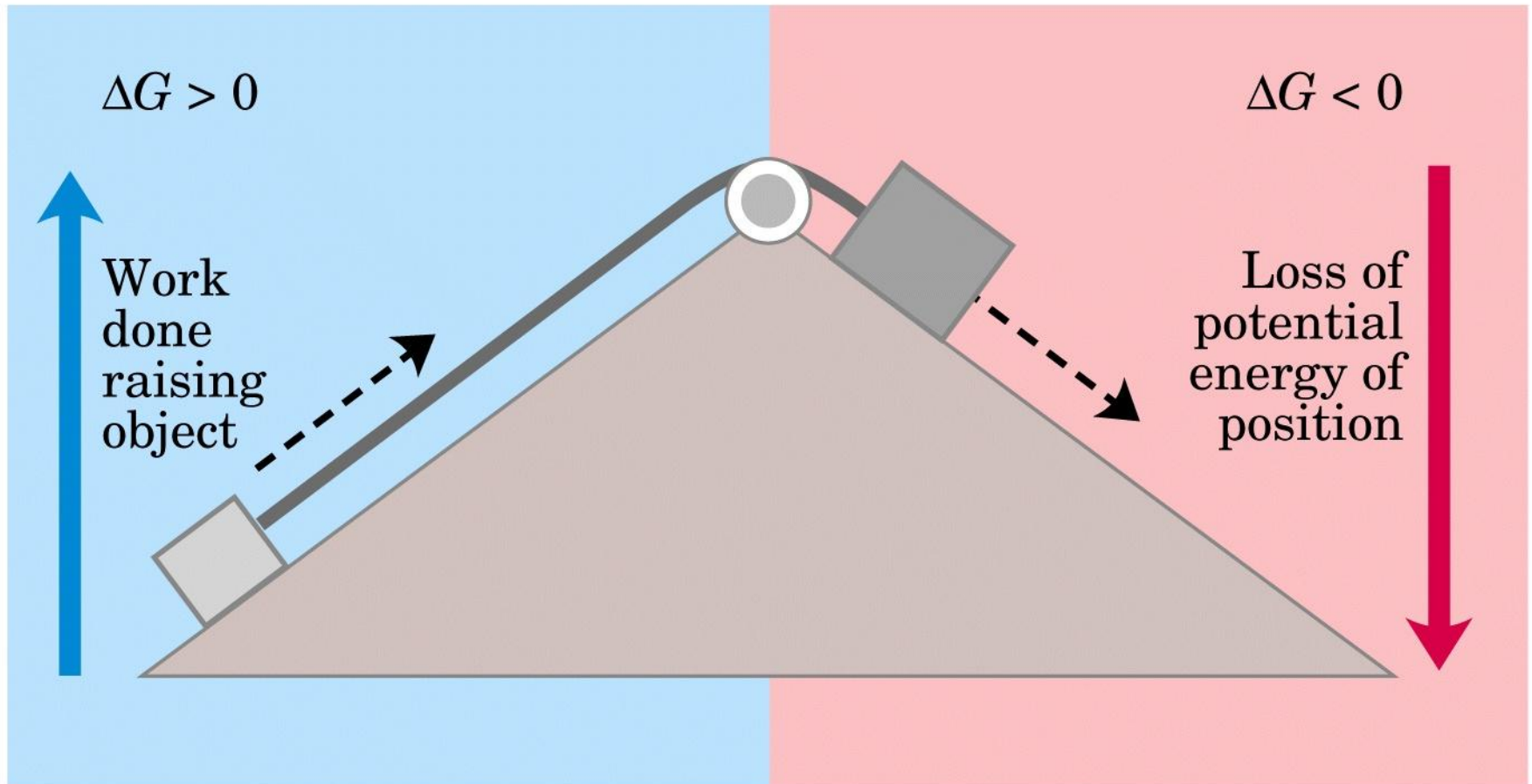


La reazione procede spontaneamente:
reazione ESOERGONICA



La reazione NON procede spontaneamente: reazione ENDOERGONICA

ESEMPIO MECCANICO



Endergonic

Exergonic

$\Delta G^\circ =$ in condizioni standard:

Pressione 1 atm

Temperatura 25°C = 298 K

pH = 7.0

Concentrazione iniziale di ogni reagente e prodotto = 1M

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C_{eq}][D_{eq}]}{[A_{eq}][B_{eq}]} = K_{eq}$$

table 14-2

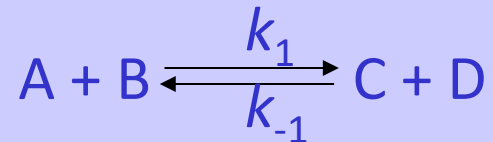
Relationship between the Equilibrium Constants and Standard Free-Energy Changes of Chemical Reactions

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

*Although joules and kilojoules are the standard units of energy and are used throughout this text, biochemists sometimes express $\Delta G'^\circ$ values in kilocalories per mole. We have therefore included values in both kilojoules and kilocalories in this table and in Tables 14-4 and 14-6. To convert kilojoules to kilocalories, divide the number of kilojoules by 4.184.

LA VARIAZIONE DI ENERGIA LIBERA STANDARD E' CORRELATA ALLA K_{eq}

Consideriamo la generica equazione:



Velocità della reazione diretta:

$$v_{dir} = k_1 [A] [B]$$

Velocità della reazione inversa:

$$v_{inv} = k_{-1} [C] [D]$$

Definiamo costante di equilibrio K_{eq}

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C_{eq}] [D_{eq}]}{[A_{eq}] [B_{eq}]} = K_{eq}$$

$v_{dir} = v_{inv} \ggggg k_1 [A_{eq}] [B_{eq}] = k_{-1} [C_{eq}] [D_{eq}]$

a temperatura costante!

Le concentrazioni nell'espressione sopra sono riferite all'equilibrio.

Uso qualitativo della costante di equilibrio

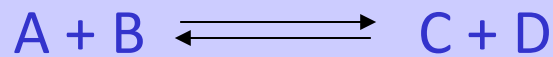
Per una data reazione all'equilibrio:



si può affermare che

- Se K_{eq} è grande ($K_{eq} \gg 1$) l'equilibrio è spostato verso i prodotti, cioè nella miscela di equilibrio le concentrazioni dei prodotti sono maggiori di quelle dei reagenti $[C] [D]$ è maggiore di $[A] [B]$ cioè $(k_1 > k_{-1})$
- Se K_{eq} è piccola ($K_{eq} \ll 1$) l'equilibrio è spostato verso i reagenti $[A] [B]$ è maggiore di $[C] [D]$ cioè $(k_{-1} < k_1)$
- Se K_{eq} è = 1 ($K_{eq} \sim 1$) l'equilibrio non è spostato ne verso i reagenti $[A] [B]$ ne verso i prodotti $[C] [D]$ cioè $(k_{-1} = k_1)$

In una reazione biochimica che avviene all'interno di un organismo vivente le condizioni di reazione non sono quelle standard e la **variazione REALE di energia libera** (e quindi la spontaneità della reazione) dipende dal rapporto fra le **concentrazioni di reagenti e prodotti presenti nell'ambiente cellulare**.



$$\Delta G' = \Delta G^{0'} + RT \ln$$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Q
Rapporto
di azione
di massa

R = cost. universale dei gas (8.315 J/K·mol)

T = temperatura in Kelvin

Gibbs dimostrò che la variazione di energia libera di una qualsiasi reazione chimica ($\Delta G'$) dipende dalla variazione di energia libera standard ($\Delta G^{0'}$) – una costante termodinamica tipica della reazione – e da un termine che esprime le concentrazioni iniziali di reagenti e prodotti (Q)

Il $\Delta G'$ indica dunque quanto una reazione sia lontana dalla posizione di equilibrio.

Quando un sistema non è all'equilibrio, la reazione tende a spostarsi verso l'equilibrio:

$$\frac{[C_{eq}] [D_{eq}]}{[A_{eq}] [B_{eq}]} = K_{eq} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

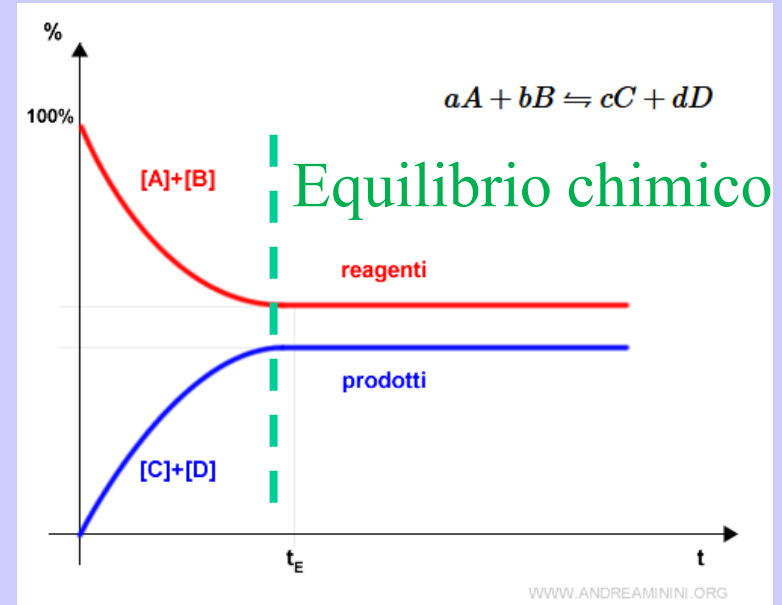
e quindi:

$$\Delta G' = \Delta G^{0'} + RT \ln K_{eq} = 0$$

All'equilibrio, il $\Delta G'$ è sempre **zero**, indicando che la reazione non ha più tendenza a procedere né in senso diretto né inverso.

all'equilibrio

$$\rightarrow \Delta G^{0'} = - RT \ln K_{eq}$$



La spontaneità della reazione dipende quindi da $\Delta G'$ e non da $\Delta G^{0'}$

Nei processi metabolici una reazione termodinamicamente sfavorita ($\Delta G^{0'} \geq 0$) può essere resa favorita:

$$\Delta G'_{\text{reaz}} = \Delta G^{0'}_{\text{reaz}} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \ll 0$$

(molto negativo)

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} < 1$$

$$[C][D] < [A][B]$$

- 1) Grazie al fatto che il prodotto della reazione viene velocemente consumato nella reazione successiva della via metabolica. **Le reazioni di una via metabolica sono concatenate.**

Nei processi metabolici una reazione termodinamicamente sfavorita ($\Delta G^{0'} \geq 0$) può esser resa favorita:

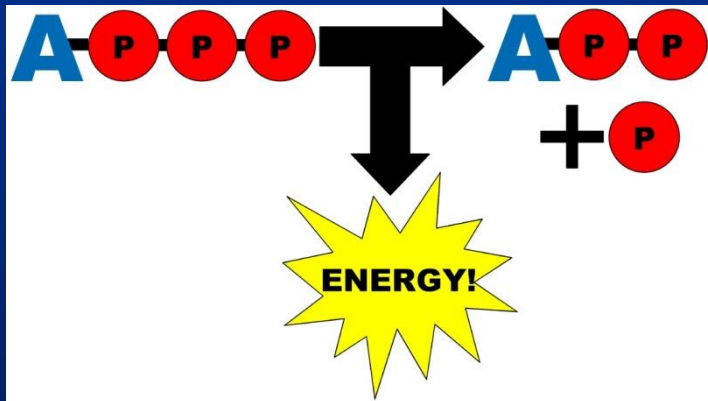
2) Accoppiandola ad una seconda reazione sufficientemente esoergonica, poiché **le variazioni di energia libera sono additive**

Le variazioni di energia libera si possono sommare

gli enzimi spesso accoppiano due processi
uno dei quali può essere **endoergonico**,
ma la somma con un altro fortemente **esoergonico**,
rende la variazione di energia libera standard totale
esoergonica

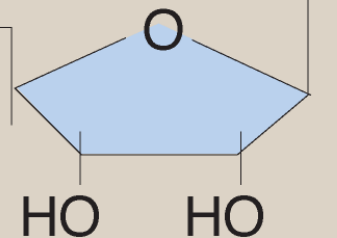
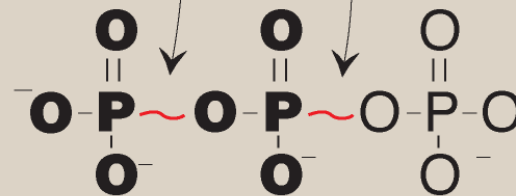
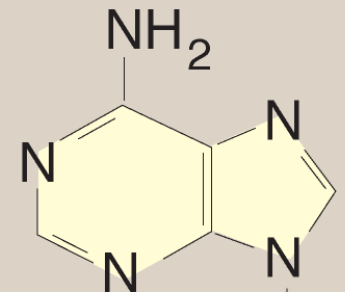


Molte reazioni accoppiate usano l'idrolisi dell'ATP (fortemente esoergonico) per rendere possibile la via metabolica



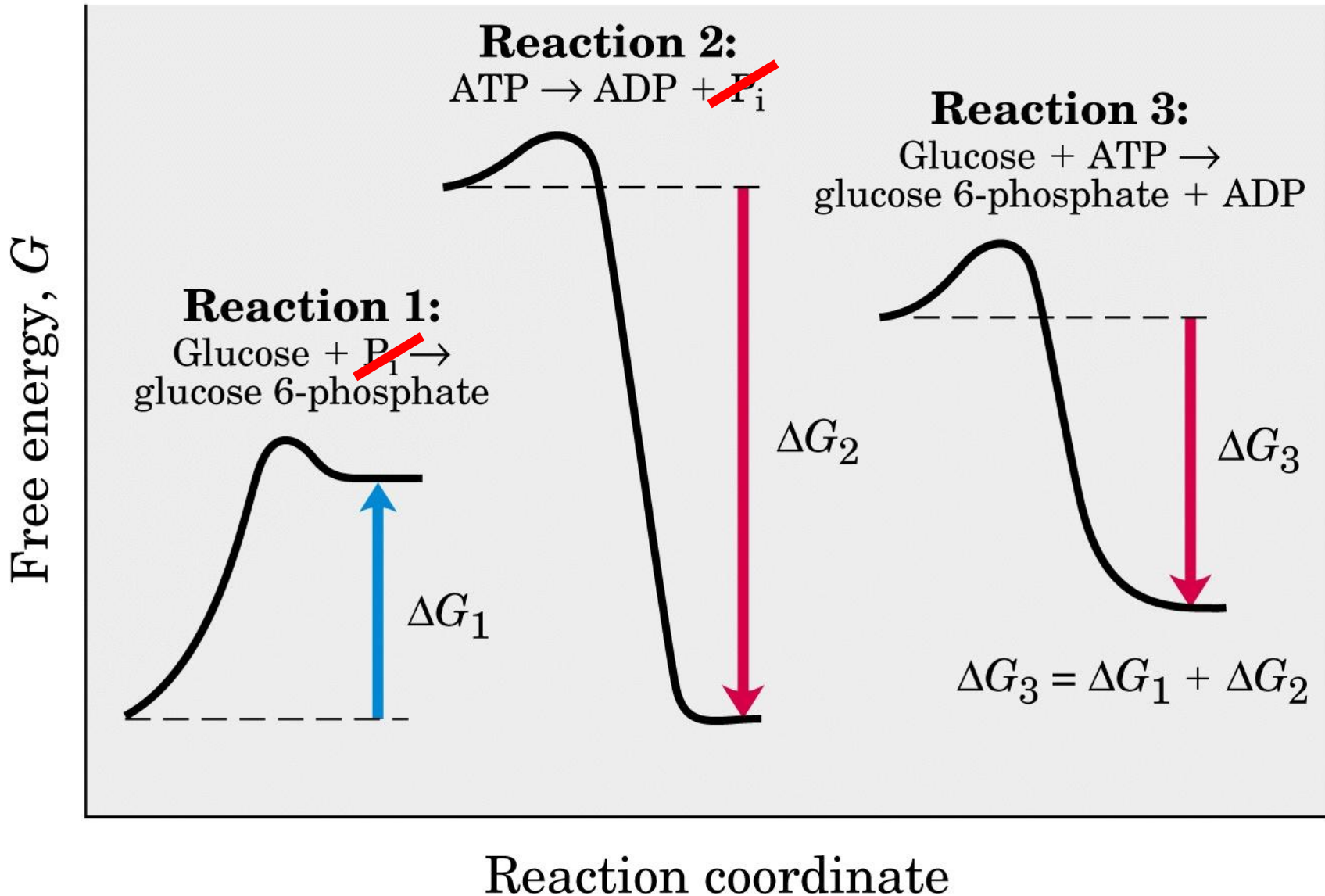
Legami fosfoanidridici ad alta energia

Adenina

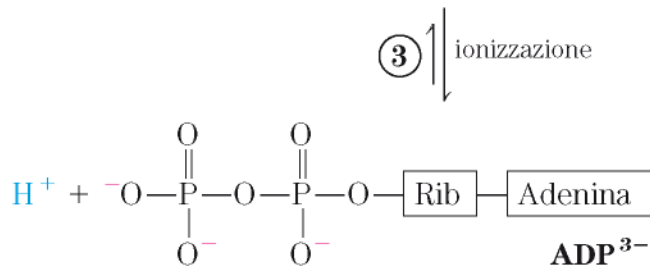
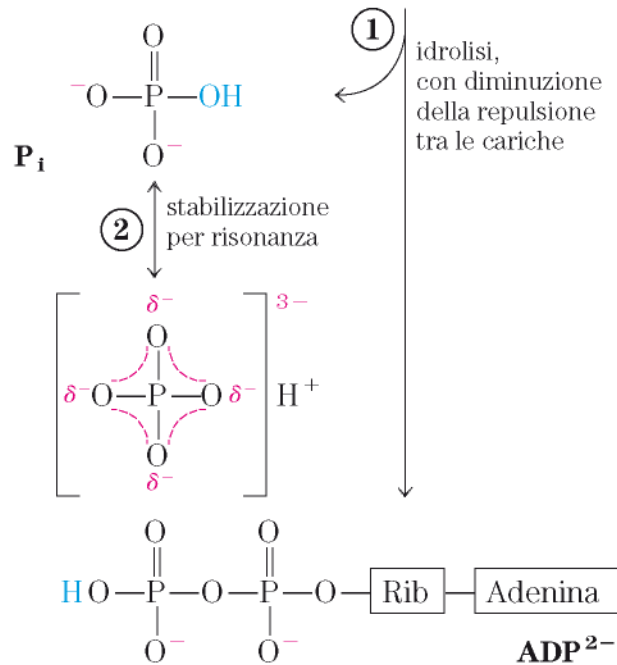
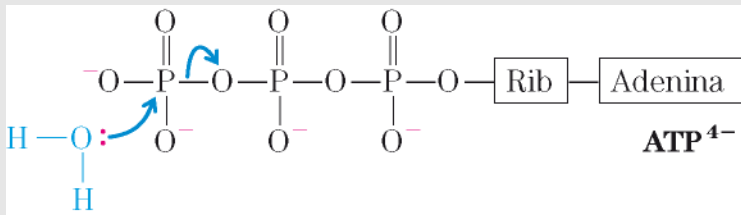


Ribosio

ESEMPIO BIOCHIMICO



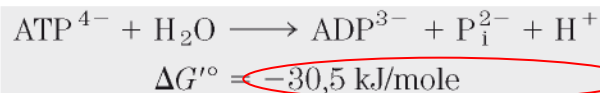
Fattori che contribuiscono a rendere esoergonica l'idrolisi di ATP:



1) Nei prodotti di idrolisi si ottiene una **maggiore neutralizzazione delle cariche negative** dei gruppi fosfoanidridici da parte degli ioni Mg²⁺ (diminuzione della repulsione elettrostatica)

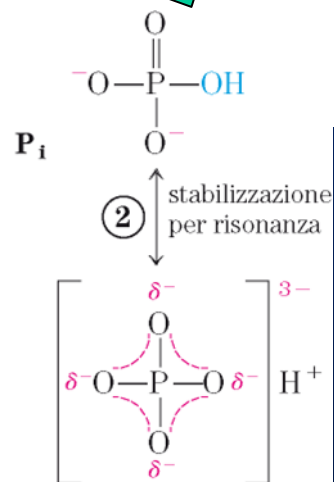
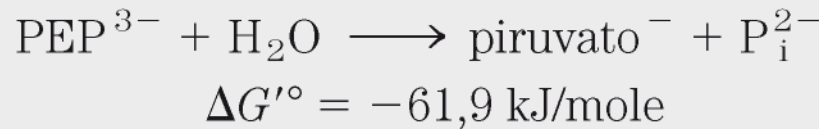
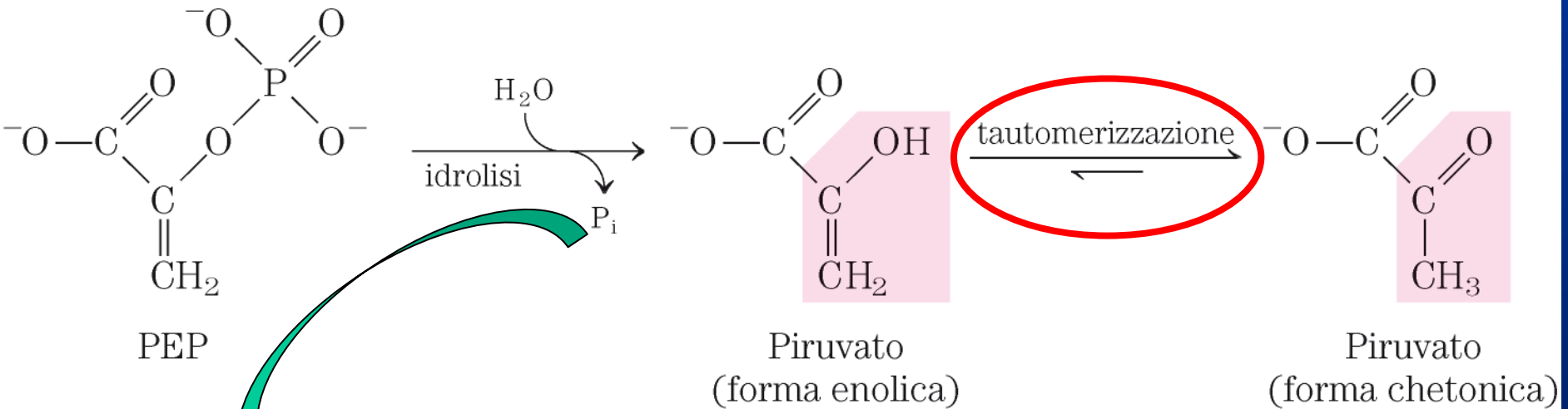
2) I prodotti di idrolisi (ADP, AMP, P_i) sono **meglio solvatati** che non l'ATP stesso. La sfera di solvatazione aiuta a schermare le cariche negative.

3) I prodotti di idrolisi (ADP, AMP, P_i) sono più stabili dell'ATP. La **stabilizzazione si ha per risonanza**: gli elettroni sugli atomi di ossigeno terminali sono maggiormente delocalizzati che non sugli ossigeni che fanno da ponte nei legami fosfoanidridici.

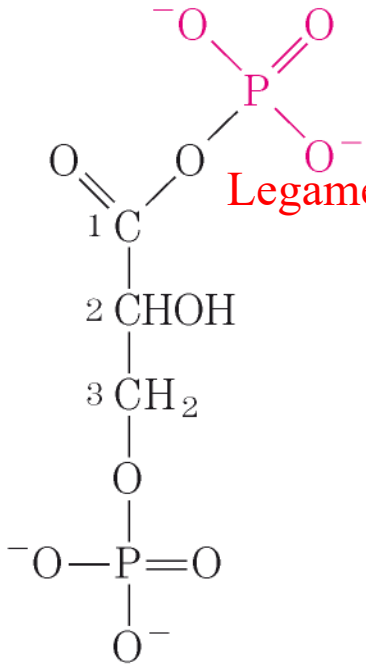
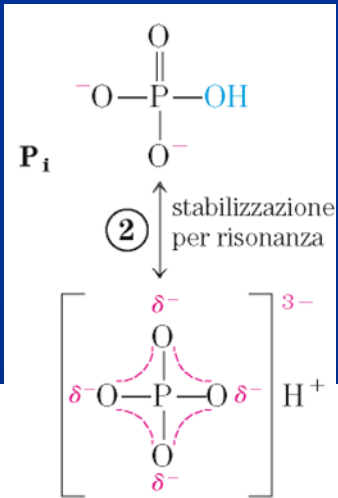


Altri composti fosforilati hanno un ΔG° di idrolisi elevata

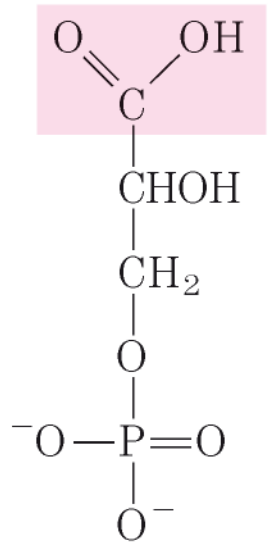
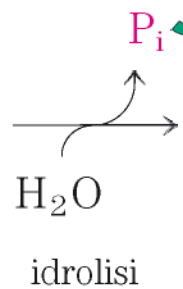
FOSFOENOLPIRUVATO (PEP)



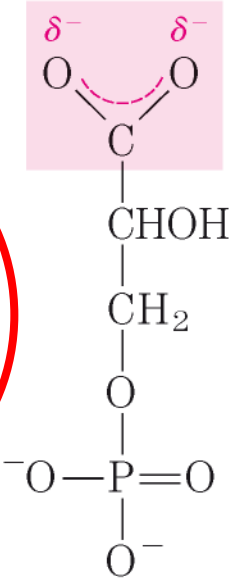
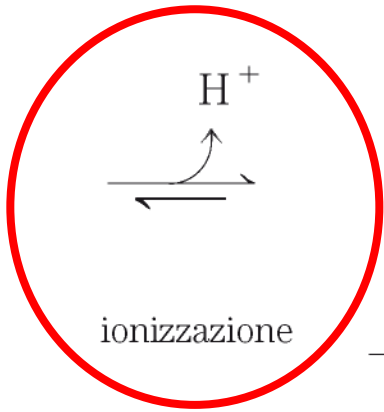
1,3 BISPOSFOGLICERATO (1,3-BPG)



1,3-Bisfosfoglicerato



Acido 3-fosfoglicerico



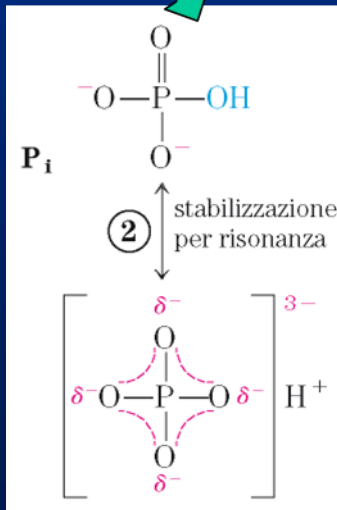
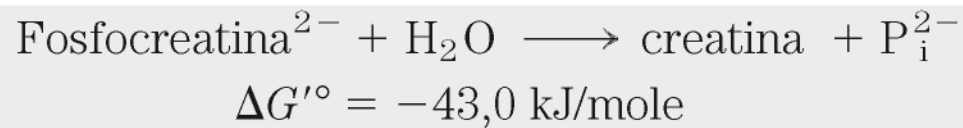
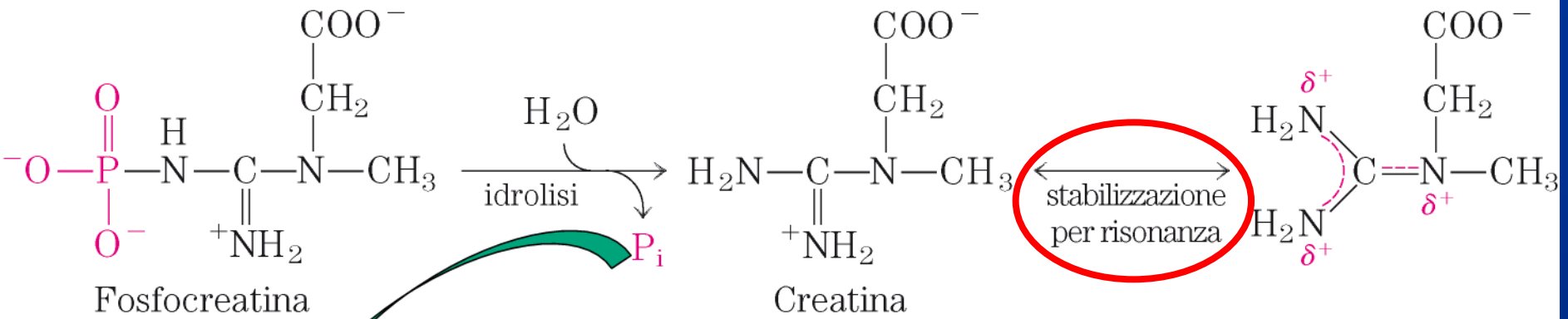
3-Fosfoglicerato

stabilizzazione per risonanza

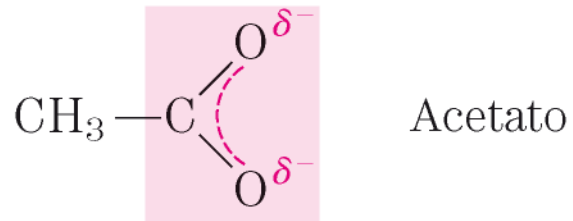
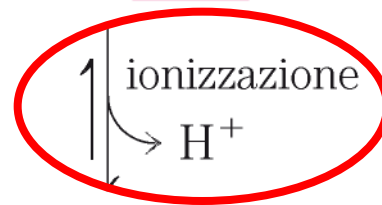
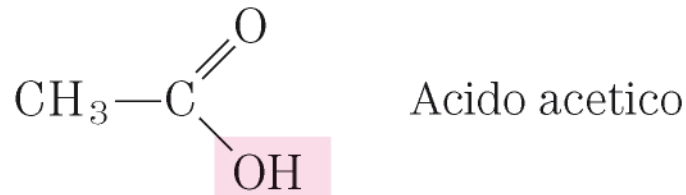
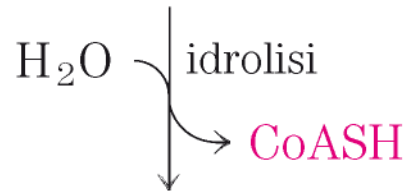
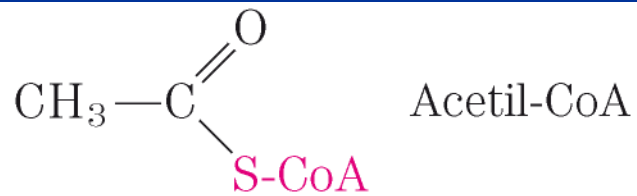
$$1,3\text{-Bisfosfoglicerato}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{-fosfoglicerato}^{3-} + \text{P}_i^{2-} + \text{H}^+$$

$$\Delta G'^{\circ} = -49,3 \text{ kJ/mole}$$

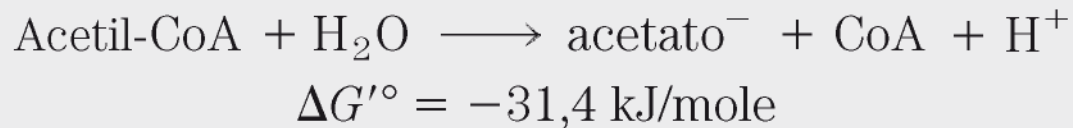
FOSFOCREATINA



tioesteri

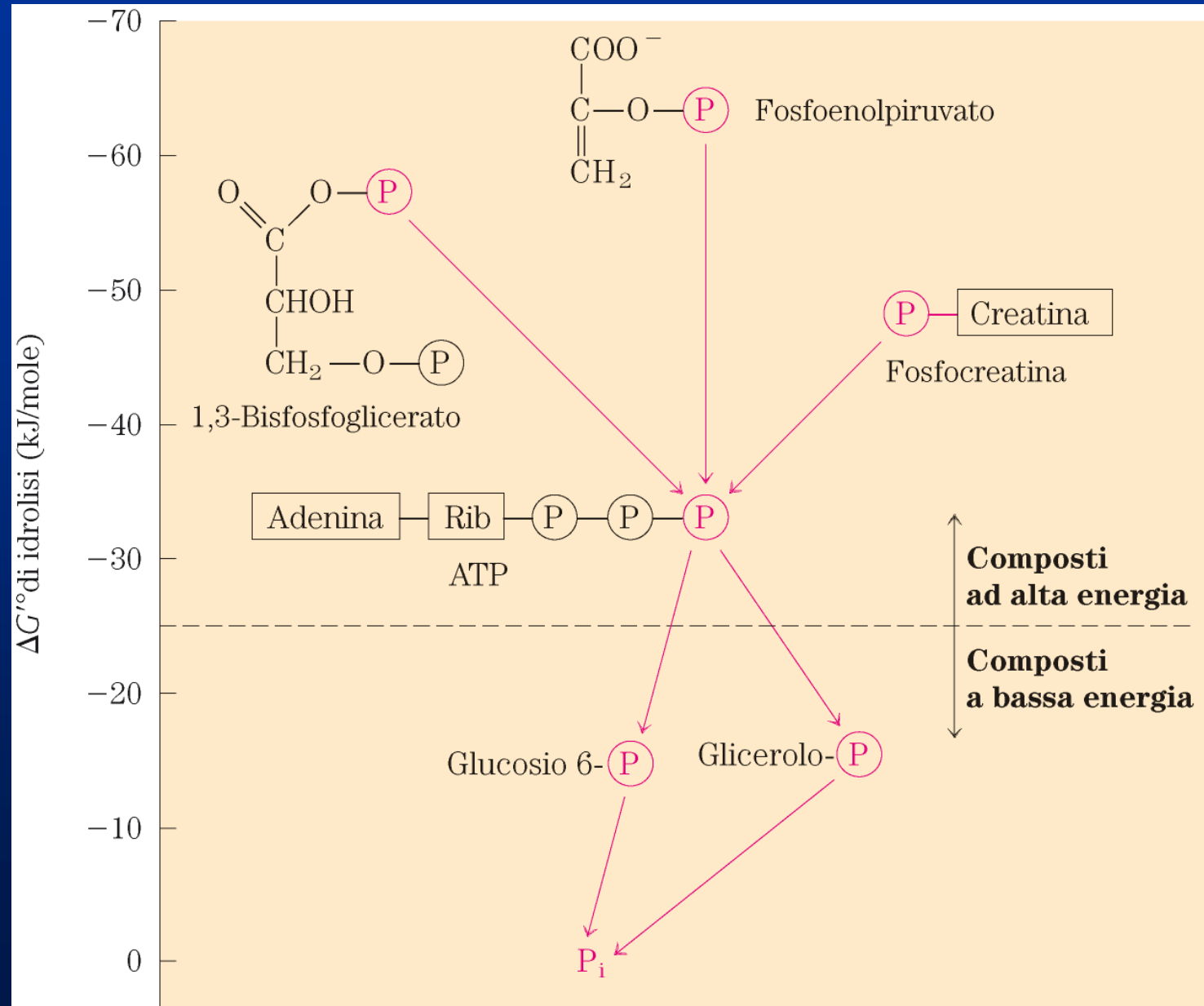


stabilizzazione
per risonanza



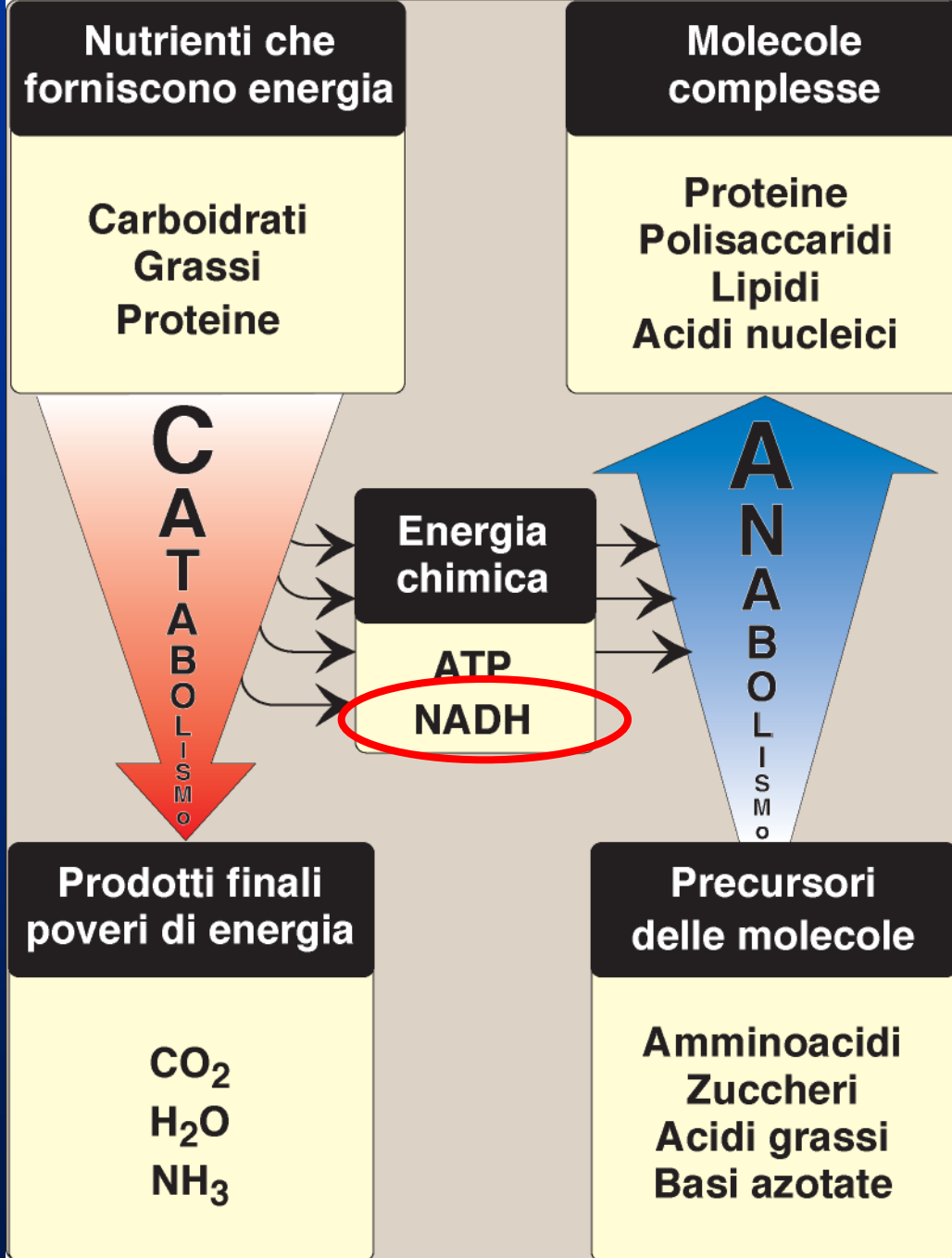
1. La tensione dei legami nei reagenti, dovuta a repulsione elettrostatica diminuisce a seguito della separazione delle cariche (ATP)
2. I prodotti sono stabilizzati mediante ionizzazione (ATP, acidi P, tioesteri)
3. I prodotti sono stabilizzati per tautomerizzazione (PEP)
4. I prodotti sono stabilizzati per risonanza (Fosfocreatina)

I composti fosforilati presenti negli organismi viventi possono essere suddivisi in due gruppi



Alto
potenziale di
trasferimento
del gruppo P

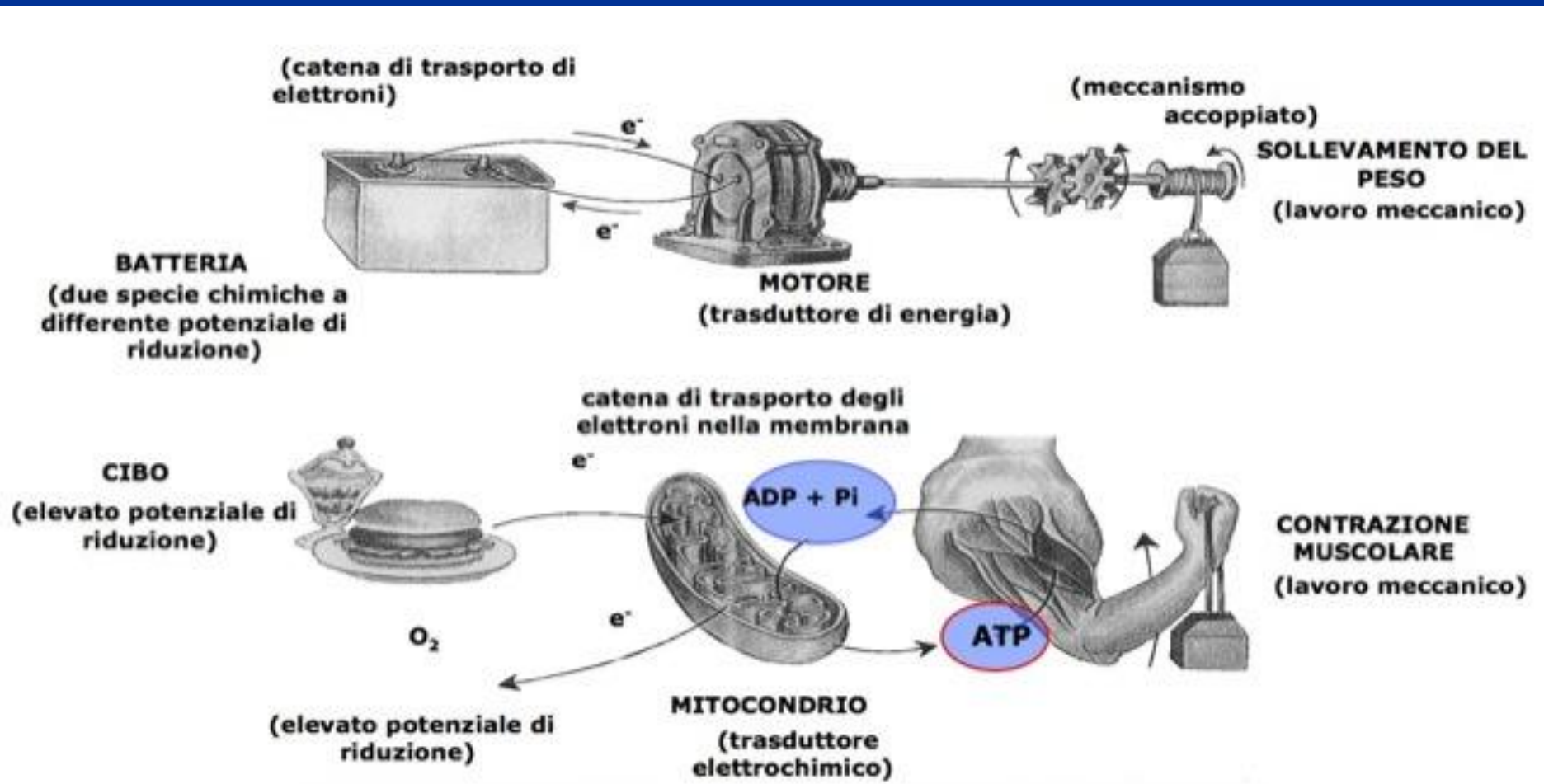
Basso
potenziale di
trasferimento
del gruppo P



Reazioni metaboliche di trasferimento degli elettroni

Il flusso di elettroni è responsabile di tutto il lavoro prodotto dagli organismi viventi, Le fonti di elettroni sono le sostanze nutrienti ridotte

Reazioni biologiche di ossidoriduzione: Reazioni di trasferimento degli elettroni



Tratto da: DL Nelson e MM Cox "I Principi di biochimica di Lehninger" ed. Zanichelli

Le ossidazioni biologiche avvengono spesso attraverso DEIDROGENAZIONI

Gli enzimi che catalizzano le deidrogenazioni sono detti DEIDROGENASI (**NADH e FADH₂** dipendenti)

Ossidasi: catalizzano reazioni in cui interviene l'ossigeno molecolare, che viene ridotto ad H₂O o H₂O₂

Idroperossidasi: hanno i perossidi come substrato e quindi svolgono funzioni protettive (*catalasi, perossidasi*)

Ossigenasi: catalizzano l'ossidazione di un substrato tramite l'incorporazione diretta di O₂ (l'atomo di O si riduce)

Metano	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	8
Etano (alcano)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	7
Etene (alchene)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} : : \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	6
Etanolo (alcol)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{O} : \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	5
Acetilene (alchino)	$\text{H} : \text{C} : : : \text{C} : \text{H}$	5
Formaldeide	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \text{C} : : : \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	4
Acetaldeide (aldeide)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	3
Acetone (chetone)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	2
Acido formico (acido carbossilico)	$\begin{array}{c} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} : \text{C} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	2
Monossido di carbonio	$: \text{C} : : : \text{O} :$	2
Acido acetico (acido carbossilico)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	1
Biossido di carbonio	$\text{O} : : : \text{C} : : : \text{O} :$	0

un singolo 1 elettrone che partecipa a una reazione di
Ossidoriduzione, senza considerare la sua forma, è detto
= EQUIVALENTE RIDUCENTE

Come si trasferiscono gli Equivalenti riducenti:

- Trasferiti direttamente come Elettroni: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
- Trasferiti come Atomi di idrogeno: $\text{AH}_2 \gg \text{A} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$
- Trasferiti come Ione idruro: $:\text{H}^-$

Variazione di energia libera nelle reazioni metaboliche
di ossidoriduzione

È ASSOCIATA AL FLUSSO DI ELETTRONI SCAMBIATI TRA
GLI INTERMEDI METABOLICI.

Il flusso di elettroni è “spontaneo” quando sono trasferiti da un donatore a **basso potenziale di riduzione** (bassa affinità per gli e^-) ad un accettore ad **alto potenziale di riduzione** (alta affinità per gli e^-), guidato da una forza proporzionale alla differenza di affinità (fem).

SE IL FLUSSO DI ELETTRONI E' SPONTANEO LA REAZIONE E'
ESOERGONICA

CALCOLO DEL $\Delta G^{0'}$ DI UNA REAZIONE DI OSSIDORIDUZIONE IN CONDIZIONI STANDARD

$$\Delta G^{0'} = - n F \Delta E^{0'}$$

n = n° di elettroni scambiati

F = costante di Farady (96.5 kJ/V·mole)

$\Delta E^{0'}$ = differenza fra i potenziali di riduzione standard delle coppie redox

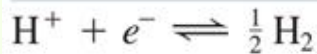
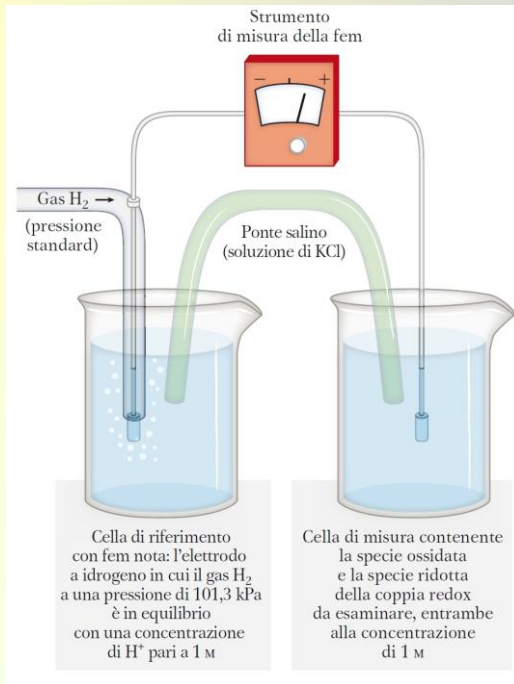
$$\Delta E^{0'} = E^{0'}_{\text{ossidante}} - E^{0'}_{\text{riducente}}$$

Specie che nella reazione
si riduce (accetta elettroni)

Specie che nella reazione
si ossida (dona elettroni)

POTENZIALE DI RIDUZIONE STANDARD

È una misura in Volt dell'affinità per gli elettroni determinato rispetto alla semireazione standard di riferimento



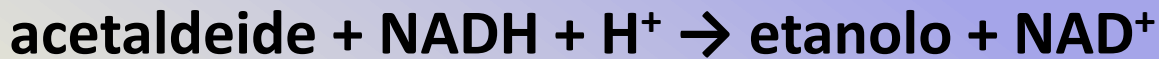
Il flusso di elettroni è "spontaneo" quando sono trasferiti da un donatore a basso potenziale di riduzione (bassa affinità per gli e^-) ad un accettore ad alto potenziale di riduzione (alta affinità per gli e^-).

SE IL FLUSSO DI ELETTRONI E' SPONTANEO ($\Delta E > 0$) LA REAZIONE E' ESOTHERMICA ($\Delta G < 0$)

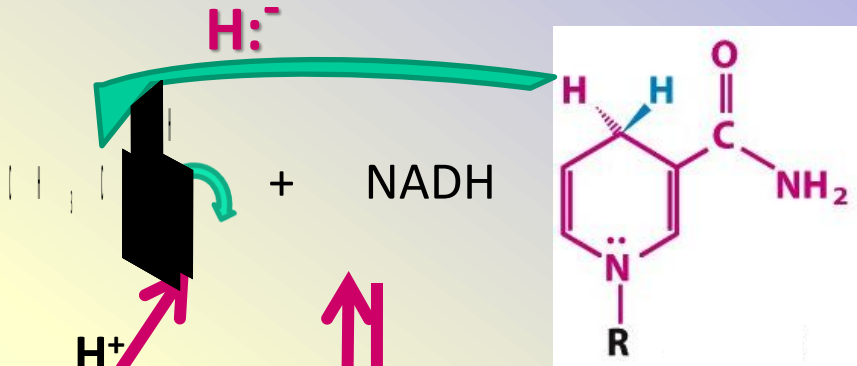
TABLE 14-4 Standard Reduction Potentials of Some Biochemically Important Half-Reactions

Half-Reaction	\mathcal{E}' (V)
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	0.815
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.42
$\text{Cytochrome } a_3 (\text{Fe}^{3+}) + e^- \rightleftharpoons \text{cytochrome } a_3 (\text{Fe}^{2+})$	0.385
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.295
$\text{Cytochrome } a (\text{Fe}^{3+}) + e^- \rightleftharpoons \text{cytochrome } a (\text{Fe}^{2+})$	0.29
$\text{Cytochrome } c (\text{Fe}^{3+}) + e^- \rightleftharpoons \text{cytochrome } c (\text{Fe}^{2+})$	0.235
$\text{Cytochrome } c_1 (\text{Fe}^{3+}) + e^- \rightleftharpoons \text{cytochrome } c_1 (\text{Fe}^{2+})$	0.22
$\text{Cytochrome } b (\text{Fe}^{3+}) + e^- \rightleftharpoons \text{cytochrome } b (\text{Fe}^{2+})$ (mitochondrial)	0.077
$\text{Ubiquinone} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{ubiquinol}$	0.045
$\text{Fumarate}^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{succinate}^-$	0.031
$\text{FAD} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{FADH}_2$ (in flavoproteins)	-0.040
$\text{Oxaloacetate}^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{malate}^-$	-0.166
$\text{Pyruvate}^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{lactate}^-$	-0.185
$\text{Acetaldehyde} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{ethanol}$	-0.197
$\text{FAD} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{FADH}_2$ (free coenzyme)	-0.219
$\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	-0.23
$\text{Lipoic acid} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{dihydrolipoic acid}$	-0.29
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{NADH}$	-0.315
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{NADPH}$	-0.320
$\text{Cysteine disulfide} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{cysteine}$	-0.340
$\text{Acetoacetate}^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \beta\text{-hydroxybutyrate}^-$	-0.346
$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.421
$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.515
$\text{Acetate}^- + 3 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{acetaldehyde} + \text{H}_2\text{O}$	-0.581

Source: Mostly from Loach, P.A., in Fasman, G.D. (Ed.), *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology* (3rd ed.), Physical and Chemical Data, Vol. I, pp. 123-130, CRC Press (1976).



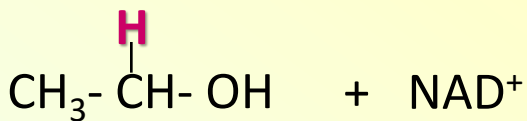
Acetaldeide (forma ossidata) >> si deve ridurre ad etanolo



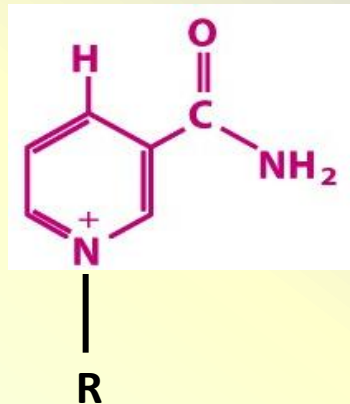
NADH (forma ridotta) >>
si deve ossidare

L'ossigeno acquista
un protone (1H⁺) dal
mezzo

Il NADH cede 2 e⁻ e 1H⁺ (ione idruro H:-)
al C carbonilico dell'acetaldeide,



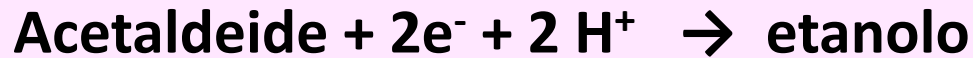
Etanolo (forma ridotta)



NAD⁺, forma ossidata

La reazione è reversibile, l'etanolo può essere ossidato nuovamente
ad acetaldeide e il NAD⁺ può essere ridotto nuovamente a NADH

Per calcolarmi il $\Delta E^{0'}$ considero le due semireazioni di riduzione e i relativi potenziali di riduzione standard delle due coppie redox:



$$E^{0'} = -0.197 \text{ V}$$



$$E^{0'} = -0.320 \text{ V}$$

$$\Delta E^{0'} = E^{0'}_{\text{ossidante}} - E^{0'}_{\text{riducente}}$$

Accettore di e^- nella
reazione da noi
considerata
RIDOTTO

$$\begin{aligned}\Delta E^{0'} &= E^{0'} (\text{Acet/Etan}) - E^{0'} (\text{NAD}^+/\text{NADH}) \\ &= -0.197 - (-0.320) \\ &= -0.197 + 0.320 \\ &= +0.123 \text{ V}\end{aligned}$$

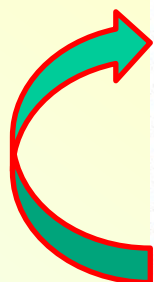
Donatore di e^-
nella reazione
da noi
considerata
OSSIDATO

$$\begin{aligned}\Delta G^{0'} &= -n F \Delta E^{0'} \\ &= -2 \times (96.5 \text{ Kj/V} \cdot \text{mole}) \times (+0.123 \text{ V}) \\ &= -23.7 \text{ Kj/mole}\end{aligned}$$

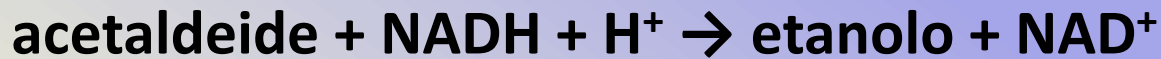
In condizioni standard la reazione redox considerata è favorita dal punto di vista energetico: stiamo trasferendo elettroni da una coppia redox a più basso potenziale di riduzione (NAD^+/NADH) ad una a più alto potenziale di riduzione (Acetaldeide/etanolo).

TABLE 14-4 Standard Reduction Potentials of Some Biochemically Important Half-Reactions

Half-Reaction	\mathcal{E}' (V)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	0.815
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.42
Cytochrome a_3 (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome a_3 (Fe^{2+})	0.385
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.295
Cytochrome a (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome a (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome c (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome c (Fe^{2+})	0.235
Cytochrome c_1 (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome c_1 (Fe^{2+})	0.22
Cytochrome b (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome b (Fe^{2+}) (<i>mitochondrial</i>)	0.077
Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ ubiquinol	0.045
Fumarate $^-$ + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ succinate $^-$	0.031
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{FADH}_2$ (<i>in flavoproteins</i>)	-0.040
Oxaloacetate $^-$ + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ malate $^-$	-0.166
Pyruvate $^-$ + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ lactate $^-$	-0.185
Acetaldehyde + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ ethanol	-0.197
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{FADH}_2$ (<i>free coenzyme</i>)	-0.219
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	-0.23
Lipoic acid + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ dihydrolipoic acid	-0.29
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NADH}$	-0.315
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NADPH}$	-0.320
Cysteine disulfide + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 cysteine	-0.340
Acetoacetate $^-$ + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ β -hydroxybutyrate $^-$	-0.346
$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	-0.421
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.515
Acetate $^-$ + $3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ acetaldehyde + H_2O	-0.581



Source: Mostly from Loach, P.A., in Fasman, G.D. (Ed.), *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology* (3rd ed.), Physical and Chemical Data, Vol. I, pp. 123–130, CRC Press (1976).



Come calcolo la variazione reale di energia libera standard se [acetaldeide] e [NADH] sono 1 M e [etanolo] e [NAD⁺] sono 0.1 M ?

$$\Delta G'_{\text{reaz}} = \Delta G^{0'}_{\text{reaz}} + RT \ln \frac{[\text{etanolo}] [\text{NAD}]}{[\text{acetaldeide}] [\text{NADH}]}$$

$$\Delta G'_{\text{reaz}} = - 23.7 \text{ Kj/mole} + (8,315 \text{ J/mol K})(298 \text{ K}) \ln \frac{(0.1 \text{ M}) (0.1 \text{ M})}{(1 \text{ M}) (1 \text{ M})}$$

$$\begin{aligned} \Delta G'_{\text{reaz}} &= - 23.7 \text{ Kj/mole} + (2,48 \text{ J/mol}) \ln 0.01 \\ &= -35.1 \text{ Kj/mole} \end{aligned}$$

FINE