

Redoxprocessernes energiforhold

Dette link uddyber energiforholdene i redoxprocesser. Stofskiftet handler jo netop om at der bindes energi i de organiske stoffer ved de anaboliske processer, og energien frigøres igen som arbejde eller varme ved de kataboliske processer.

I det følgende introduceres begreberne redoxpar, reduktionspotentialer og Gibbs' energi.

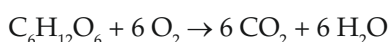
Linket uddyber Bioteknologi 2, side 30 og inddrager side 31-44.

Redoxpar

Som forklaret i bogen indebærer en redoxreaktion at der overføres elektroner fra en elektrondonor, som derved oxideres, til en elektronacceptor, som derved reduceres. Et stofs oxiderede og reducerede udgave kaldes tilsammen et *redox-par*.

Redoxreaktionen kan derfor deles op i halvreaktioner der angiver hvad der sker med hvert af redoxparrene.

Respirationens nettoreaktionsskema er:



Sammenlign med figur 38 i Bioteknologi 2 og tæl sammen på vandmolekylerne. Egentligt er reaktionen:



Nettoreaktionsskemaet for respirationen kan deles op i to delreaktioner:



Redoxparrene i respirationen er derfor: CO_2 / glucose og O_2 / H_2O , idet man placerer det oxiderede molekyle til venstre. Man skriver altså altid parret op ud fra det generelle reaktionsskema:



hvor z = antallet af elektroner. Andre redoxpar kan findes i en databog. I nettoreaktionsskemaet skal antallet af overførte elektroner afstemmes. Det er netop det man gør, når man angiver OT og afstemmer redoxreaktioner, se Bioteknologi 2, side 28-30.

Opgave

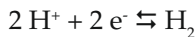
1. På figur 52, side 44 i Bioteknologi 2 er reaktionsligningerne vist for tre typer af anaerob respiration. Find redoxparrene i disse reaktioner.
2. Flere af respirationens delprocesser er redoxprocesser. Det vil typisk være $\text{H}^+ + \text{e}^-$ der flyttes mellem molekyler. Find eksempler på redoxprocesser på side 31-44 og find redoxparrene.

Reduktionspotentialer

Et stofs villighed til at afgive elektroner og blive oxideret måles som redoxparrets reduktionspotentialer.

Det kan måles som den spændingsforskel denne delreaktion kan give i forhold til en standard-elektrode. Reaktionen ved standardelektroden er altså i dette tilfælde den ene halvreaktion, mens den reaktion man måler på, er den anden.

Som standardelektrode anvender man en platinelektrode anbragt i en syre. Ved standardelektroden vil følgende delreaktion foregå:



Redoxparret H^+/H_2 har pr. definition et reduktionspotential på 0 V, og de andre delreaktioner måles i forhold til dette. Målingen foretages ved en koncentration på 1 M, ved et tryk på 1 atm og en temperatur på 25 °C. Det kaldes standardbetingelserne, og man kalder derfor reduktionspotentialet for et standard-reduktionspotential, E° .

E° for $\text{CO}_2/\text{glucose}$ og $\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ er fx henholdsvis -0,43 V og +0,82 V. Andre standardreduktionspotentialer kan findes i en databog.

Et negativt reduktionspotential betyder at parret er en elektrondonor, som leverer elektroner til H^+ , eller til molekyler som har et mindre negativt reduktionspotential.

Et positivt reduktionspotential betyder at det er en elektronacceptor, som kan optage elektroner fra H_2 , eller et molekyle med et lavere reduktionspotential.

Jo større forskel der er på værdierne, jo mere energi kan der frigøres ved reaktionen.

Redoxpotentialer

I Bioteknologi 2, side 44-45 er måling af redoxpotentialer omtalt. Redoxpotentialet i en cellekultur, det kan være fra en fermentor eller fra slam, angiver det samlede forhold mellem elektronacceptorer og elektrondonorer i prøven. Igen måler man med en standardelektrode som reference. Sammenlign forklaringen i bogen om redoxpotentialet med forklaringerne ovenfor.

Opgaver

3. Hvordan kan det passe at en aerob bakteriekultur, som man gennembobler, vil have et positivt redoxpotential?
4. Hvad sker der når man slukker for pumpen, og kulturen ikke tilføres nyt oxygen?

Gibbs' energi

Den energi som frigives eller forbruges ved en proces, kan beregnes ved at beregne hvor meget energi der frigives eller forbruges ved processens delreaktioner.

Til det bruger man en standardangivelse for molekylernes samlede energitilstand, den molære standard-Gibbs-energi, G° . Da G° er afhængig af temperaturen, angives den normalt ved 25 °C, 298 K. Gibbs' energi omtales også Gibbs' fri energi eller bare fri energi.

$G_M^\circ = 0$ kJ/mol for grundstoffer i deres mest stabile tilstand. Værdierne for andre molekyler og ioner kan findes i en databog.

G_M° for forskellige molekyler angiver altså deres energitilstand, og ud fra en reaktionsligning kan man derfor beregne hvor meget energi der eksempelvis frigøres eller forbruges ved en reaktion. Energifrigørelsen ved reaktionen beregnes som den samlede ændring i Gibbs' energi, ΔG° .

I Bioteknologi 3 vil disse energiberegninger blive uddybet.

G_M° er direkte proportionalt med reduktionspotentialet og antallet af elektroner som overføres. Det betyder at når man eksempelvis oxiderer glucose med O_2 , vil forskellen i redoxpotentialer mellem de to redoxpar kunne omregnes til hvor meget energi processen frigiver pr. elektron.

Figur 1 viser elektrontårnet. Det er en grafisk afbildning af forskellige redoxpars reduktionspotentialer. Figuren viser også hvor meget energi der kan frigøres ved en redoxreaktion mellem to redoxpar.

Som man kan se, er der stor forskel på reduktionspotentialer mellem $\text{CO}_2/\text{glucose}$ og $\frac{1}{2} \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Dvs. at der kan frigøres en stor energimængde ved denne redoxproces.

Energiindholdet er angivet ud fra hvor mange elektroner der overføres ved processen. Det skal man være opmærksom på når man sammenligner med afstemte reaktioner eller fx gør energifrigørelsen i respirationens delprocesser op.

Nogle af stofskiftets molekyler er særligt interessante fordi de viser hvad der sker i respirationens og gæringens delprocesser. Nogle af disse er også gengivet i elektrontårnet. Det uddybes i det følgende.

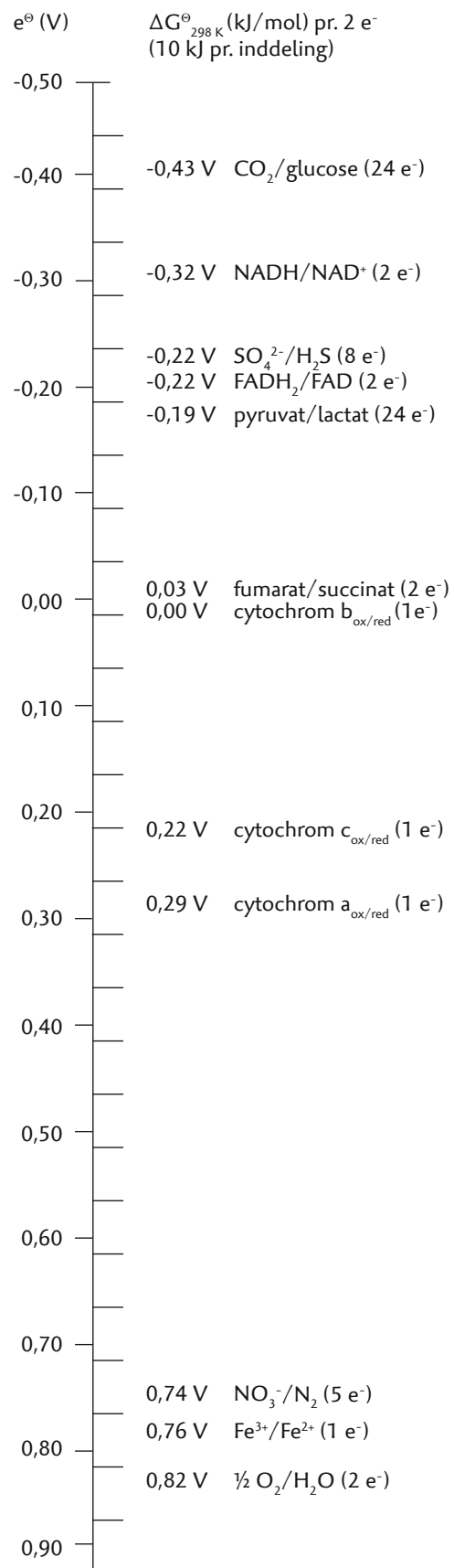
Opgaver

5. Fordel redoxparrene i elektrontårnet imellem jer, og find dem på side 31-44 i Bioteknologi 2.
6. Forklar deres rolle i respirationsprocessen/gæringen.
7. Forklar hvordan de bliver oxideret og reduceret.

Figur 52, side 44 viser de overordnede reaktionsligninger for anaerob respiration med glucose og forskellige elektronacceptorer.

8. Angiv redoxparrene.
9. Find dem i elektrontårnet.
10. Sæt elektronacceptorerne i rækkefølge efter hvor meget energi der frigives ved respiration af glucose.
11. Hvordan kan man ud fra dette forklare at mange bakterier, fx *E. coli* vælger at lave aerob respiration, hvis der er O_2 til stede, mens de kun laver anaerob respiration, hvis det ikke er tilfældet?

Reaktionerne i Bioteknologi 2, figur 52, side 44 viser anaerob respiration med glucose som substrat. Bakterierne lever imidlertid oftest af andre organiske molekyler, fx forskellige carboxylsyrer. Der hvor de forekommer i naturlige økosystemer, fx i slam og tarmsystemer, vil forskellige bakterietyper leve af hinandens affaldsstoffer. Resultatet er et kompliceret netværk af stofskifteprocesser.



Figur 1. Elektrontårn.

ATP-regnskabet

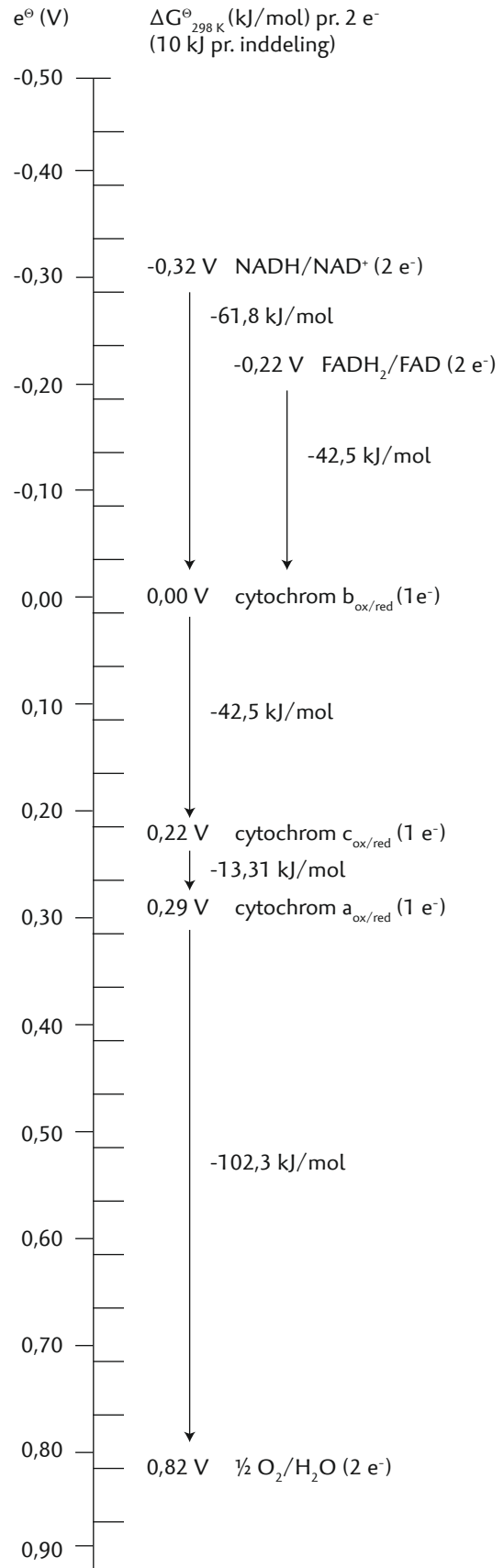
I stofskiftet spiller ATP den helt centrale rolle som energivaluta. Det handler først og fremmest om reaktioner hvor fosfat bindes til ADP eller hvor der fraspaltes ATP. Phosphodiesterbindingen mellem fosfatmolekylerne i ATP og ADP har en G°_M på 30,55 kJ/mol. Det kan man fx bruge til at beregne hvilke redoxreaktioner i stofskiftet der frigiver tilstrækkelig energi til dannelsen af ATP.

Figur 2 viser reduktionspotentialer for coenzymerne i de enzymesystemer som findes i elektrontransportkæden. Pilene angiver den energimængde der frigives for hver to elektroner der overføres, når elektronerne transporteres fra coenzym til coenzym.

Energien i et glucosemolekyle kan også frigøres på en gang hvis det antændes og forbrænder. Figuren understreger imidlertid den pointe at respirationen foregår gennem en række trin, som hver for sig frigør lidt energi. Det er vigtigt fordi cellen på den måde kan kontrollere energifrigivelsen, og det kan ske ved lav temperatur, fx kropstemperatur.

Opgaver

- Sammenlign figur 2, med figur 50 side 42 i Bioteknologi 2.
- Find ud af hvilke enzymkomplekser coenzymerne hører hjemme i.
- Beregn hvor mange ATP-molekyler der teoretisk kan dannes ved hver af processerne, ud fra oplysningen om at det kræver 30,55 kJ/mol at danne et.
- Hvor mange NADH-molekyler og $FADH_2$ -molekyler tilføres der til elektrontransportkæden for hvert glucosemolekyle?
- Hvor mange ATP kan der så teoretisk dannes?
- Hvordan stemmer det overens med ATP-regnskabet på side 44?
- Hvorfor dannes der færre ATP-molekyler end beregnet? Hvor bliver den resterende energi af?



Figur 2. Reduktionspotentialer for coenzymer i elektrontransportkæden.

Noter

Sammenhængen mellem $\Delta G^\ominus$ og $e^\ominus$ angives ved ligningen:

$$-\Delta G^\ominus = z \cdot F \cdot e^\ominus$$

hvor F = Faradays konstant = $96,5 \cdot 10^3$ C/mol. Indsættes $e^\ominus$ i volt, får man værdien for $-\Delta G^\ominus$ i kJ/mol.

Denne omregning kan bruges til at regne om mellem skalaerne i figurerne.

Kilder

Andersen, E. Strandgaard m.fl.: Databog fysik kemi, 11. udgave, F&K Forlaget, 2009.

Brock, T.D. og Madigan, M.T.: Biology of microorganisms, 5. udgave, Prentice-Hall International Editions, 1988.

Mygind, H.: Kemi 2000, A-niveau 1, Haase, 1999.

Bremer, J.: Biokemi og molekylærbiologi, 2. udgave, Nucleus Forlag 2000.