

11/11

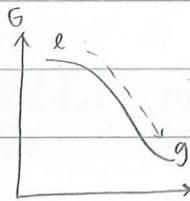
Kokpunkt :  $\Delta G_{vap} = 0 = \Delta H_{vap} - T\Delta S_{vap}$

$T_b = \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta S_{vap}}$

"Hej och hä  $\Delta H$   
What a mess  $\Delta S$   
Hur det blir  $\Delta G$ "

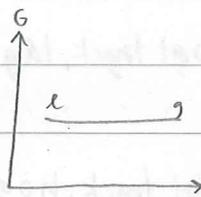
⇒ påverkas av intermolekylära krafter.

⇒ krävs att man tar  $\Delta S$  i beaktande.



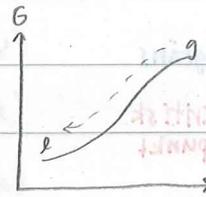
Höga T

$\Delta G_{vap} < 0$



Viss  $T = T_b$

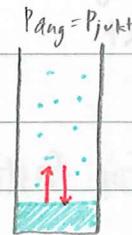
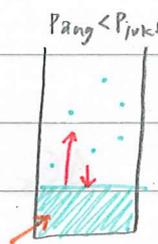
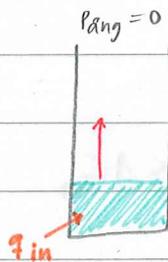
$\Delta G_{vap} = 0$



Låga T

$\Delta G_{vap} > 0$

Jämvikt:



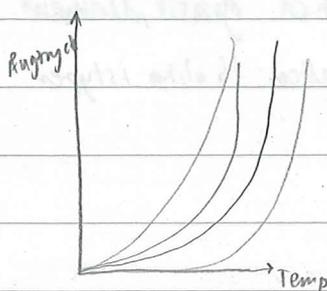
VATTEN :  $T = 100^\circ\text{C}$   $P_{jämvikt} = 1 \text{ atm}$

$T < 100^\circ\text{C}$   $P_{jämvikt} < 1 \text{ atm}$

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

$p_{ang} = \text{ångtrycket}$

Jämviktångtryck : ökar med ökande temperatur



Clausius - Clapeyron :

$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

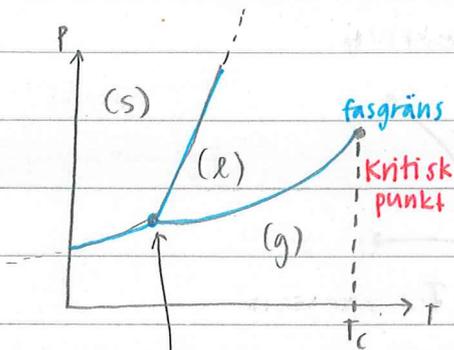
Förångning & kokning:  $P_{\text{ång}} = \text{omgivande lufttryck } P_{\text{ext}}$

→ KOKNING



Normal kokpunkt då  $P_{\text{ång}} = 1 \text{ atm}$

## FASDIAGRAM



(s) - högt tryck, låg temp

(l)

(g) - lågt tryck, hög temp

Trippelpunkt

- vid viss tryck & temp finns (s), (l) och (g) samtidigt i jämvikt.

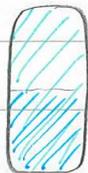
$\Delta G$  är minst för fasta fasen:  $\Delta G_s < \Delta G_l < \Delta G_g$

Överför kritiska punkten finns ingen gräns mellan vätska & gas

$T > T_c$  kallas fluid.



$T < T_c$



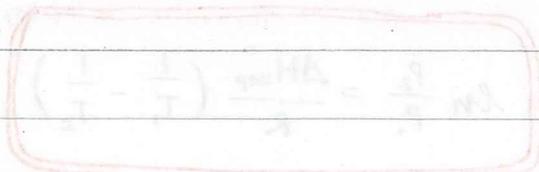
$T = T_c$



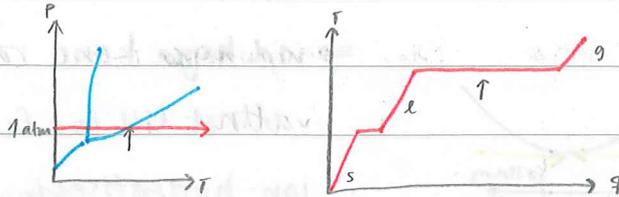
$T > T_c$

Finns ofta olika typer av fasta faser, t ex kol: grafit, diamant.

vatten: 16 olika istyper.



Vid visst tryck:



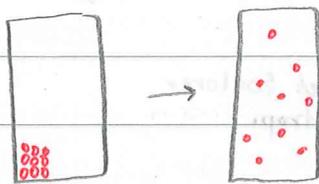
På fasgränslinjen är det JÄMVIKT

Ex) Koldioxid: trippelpunkt vid 5 atm

⇒ normalt tryck ger **SUBLIMERING**.

## UPPLÖSNING

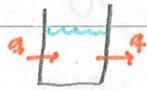
$$\Delta S_{sol} > 0$$



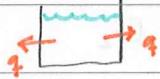
$\Delta H_{sol}$  både positiv & negativ

- byta bindningar
- bilda nya bindningar

NaCl:  $\Delta S_{sol} > 0$   $\Delta H_{sol} \approx 0$



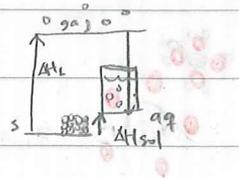
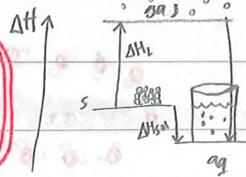
$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol} \approx -T\Delta S_{sol} < 0$$

LiCl:  **EXOTERM**:  $\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol} < 0$   $\Delta H_{sol} < 0$

⇒ omgivningens entropi ökar

NH4Cl:   $\Delta H_{sol} > 0$   $\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol} < 0$

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_{lattice} + \Delta H_{hydratation}$$



LiCl

NH4Cl

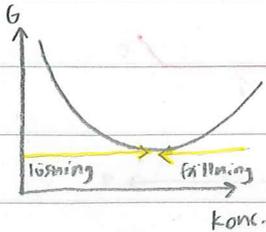
$\Delta H_{sol} < 0$

$\Delta H_{sol} > 0$

Exoterm

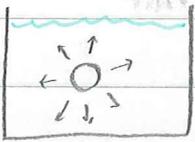
Endoterm

Mättnad:

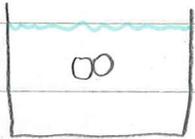


⇒ vid höga konc. räcker inte vattnet till för fullständig jon-hydratisering

Hydrofob effekt: opolärt ämne i polärt lösningsmedel.



⇒ vattnet behöver orientera sig för att kunna ha vätebindningar till andra vattenmolekyler.



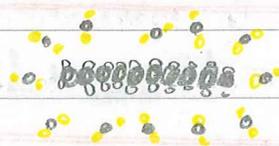
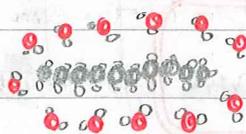
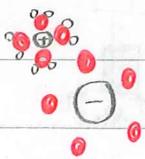
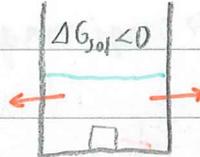
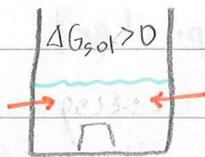
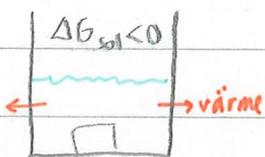
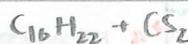
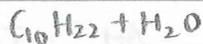
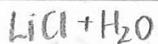
⇒ vattnet tjänar på att två ickepolära molekyler aggregerar.

vattnet förlorar entropi

$$\Delta S_{\text{sol}} = \Delta S_{\text{kolväte}} + \Delta S_{\text{vatten}}$$

$> 0$                        $< 0$

"Lika löser lika" grundas på hydrofob effekt



s: löslighet (mol/l)

P: partialtryck

$k_H$ : Henrys konstant - OBS! enheter

Henrys lag:

$$s = k_H P$$

# BIOKEMI 2 Biokemiska reaktioner & metabolism

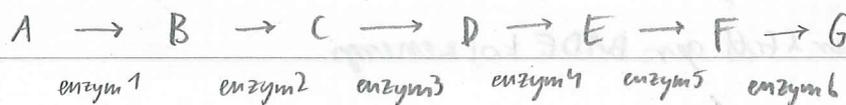
11/11

Vad är liv? - föröka sig  
- överföra information  
- energi från näring från omgivningen  
- anpassa sig till omgivningen  
⇒ behöver kunna kopiera och uttrycka den **genetiska koden** för att bygga upp rätt cellkomponenter.



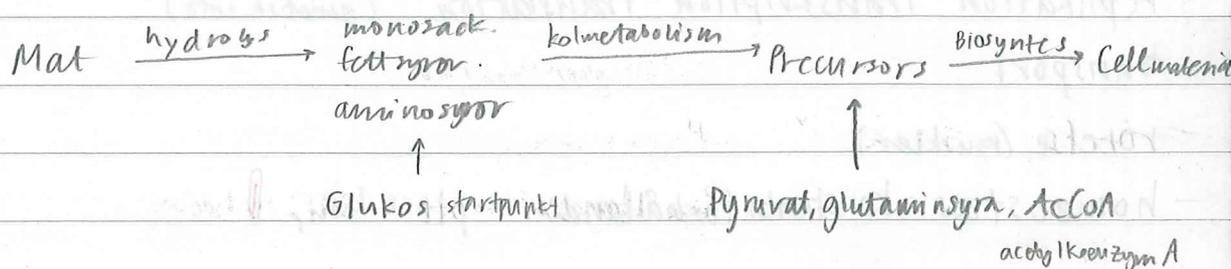
**METABOLISM**: kemiska reaktioner

- energiflöden: spontana reaktioner ⇒ styra & reglera
- omvandling av molekyler  $A + B \rightarrow C + D$
- metaboliter: intermediära molekyler = "mellansteg"
- enzymer katalyserar



**Kolmetabolism**: flöde av kol i cellen

- kolkälla utifrån
- omvandlas till lämpliga byggstenar (precursors)
- byggstenar används för att bygga upp cellmaterial

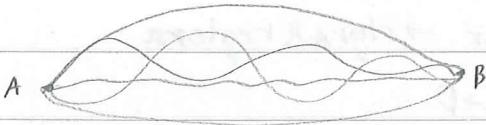


## Bioenergetik : driva metabolismen

- energikälla utifrån
- omvandla till energibärare
- tillgång & efterfrågan av eb. i balans  $\Rightarrow$  slutet system i cell
- kombinerade kol- & energikällor : socker & fett
- separat energikälla : ljus 
- energibärare "laddas" i kolmetabolismen

## Metabola nätverk

- Flera reaktionsvägar (pathways)
- Reaktionsväg = serie av reaktioner med specifik funktion → producera  
→ byta ner
- Tusentals metaboliter i cellen (precursors)



Katabolism = nedbrytning av föreningar för att få byggstenar

 och energibärare. **Oxidativa processer** : byta ut väte mot syre.  
Socker & fett ger BÅDE kol & energi.

Anabolism = uppbyggnad av cellmaterial (kostar energi)

 **Reduktiva processer**

Energibehov :

- biosyntes : uppbyggnad av cellmaterial
- replikation - transkription - translation → mest energi krävs  
(genetisk info)
- transport
- rörelse (muskler)
- homeostas : konstanta förhållanden : pH & temp 

Kemiska reaktioner:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

I celler: standardförhållanden och  $\text{pH} = 7$   
anges med  $\Delta G^{\circ'}$

Jämvikt:  $A + B \rightarrow C + D$

$$K'_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K'_{eq} < 0 \Rightarrow \text{spontan reaktion}$$

$\Rightarrow$  cellernas reaktioner kan inte vara i jämvikt för  
då sker ingen reaktion.

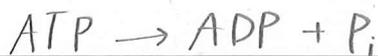
Kopplade reaktioner:

reaktion som kräver energi + reaktion som anger energi  $\rightarrow \Delta G < 0$

litet positivt värde

större negativt värde

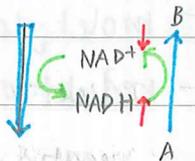
Energireaktioner:



kemisk energi



reducerande energi



$\Rightarrow$  ATP och NADH är energibärare i cellen



SLUTET SYSTEM  $\rightarrow$  balansera tillgång & efterfrågan  $\Delta$

# ATP

- adenintrifosfat
- nukleotid
- fosfoanhydridbindningarna är energirika
- hydrolysis frigör energi:  $ATP \xrightarrow{+H_2O} ADP + P_i + \text{energi} \text{ ⚡}$
- $\Delta G^\circ$  (hydrolysis) = -30,5 kJ/mol
- frigör fosfatgruppen ( $P_i$ ) eller överför den till en annan molekyl: **fosforylering** (organisk molekyl + fosfatgrupp)
- återbildning av ATP:  $ADP + P_i \rightarrow ATP$  (fosforylering)

koncentrationskvot

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J$$

Fosforylering:  $ADP + P_i \rightarrow ATP$

- substratnivåfosforylering - organiska molekyler
- oxidativ fosforylering - reducerande energibärare
- fotofosforylering - ljus

⇒ kräver energi

## Redoxreaktioner

- $A(\text{red}) \rightarrow e^- + A(\text{ox})$
- molekyler finns i båda formerna
- reduktionspotential:  $E^\circ$  = hur bra  $e^-$  tas emot  
negativt värde → bra på att GE  $e^-$ , t.ex.  $NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NADH + H^+$
- sker alltid två samtidigt

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

↑  
antal  $e^-$       Faradays konstant

Elektronbärare: molekyl i sin reducerade form.

• NADH och NADPH: dinukleotider

↑ fosfatgrupp

•  $\text{NAD(P)H} \rightarrow 2e^- + \text{NAD}^+ + \text{H}^+$

• verkar som  $e^-$ -donator till en kopplad reaktion

• samma  $e^-$ -bärare i flera reaktioner

• NADH - bilda ATP, glykolysen & citronsyracykeln

• NADPH - driva redoxreaktioner i biosyntes.

Katabolism  $\heartsuit H^+$

Anabolism  $\heartsuit H^+$

- nedbrytning av biomol.

- syntes av biomol.

- oxidativ process

- reduktiv process

bildas  $\text{NADH, NADPH, FADH}_2$

bildas  $\text{NAD}^+, \text{NADP}^+, \text{FAD}$

- frigör kemisk energi

- kräver tillförsel av energi (ATP)

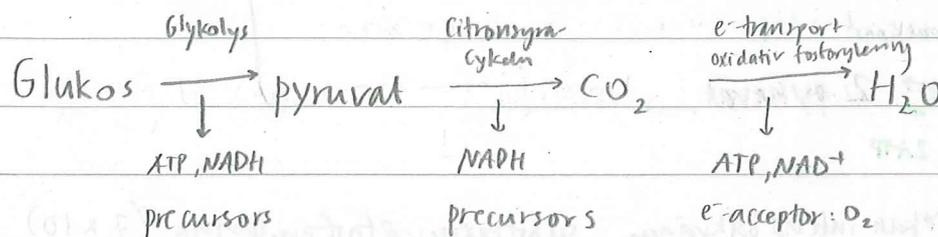
Reglering: justera flödet av kolmolekyler genom systemet.

- påverka metabolisk koncentrationer

- påverka enzymerna: mängd - bildning & nedbrytning  
aktivitet - effektorer, kor. modifiering,  
proteolytisk klyvning

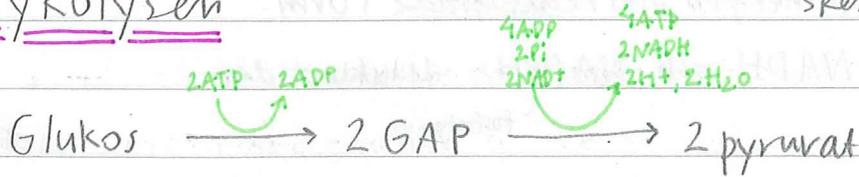
isoenzym - affinitet, specificitet, lokalisering,

olika effektorer.

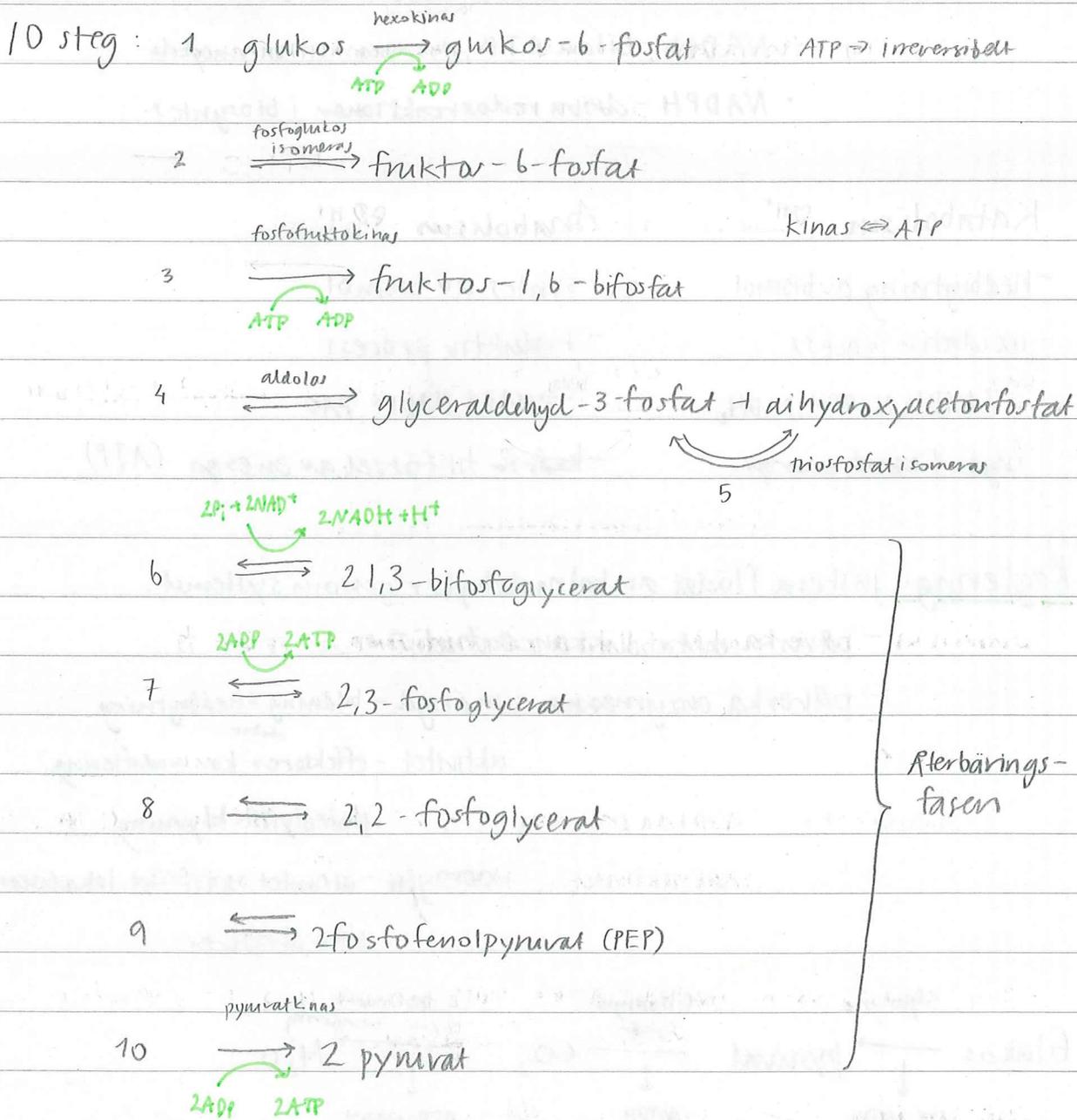


# Glykolysen

sker i cytoplasman



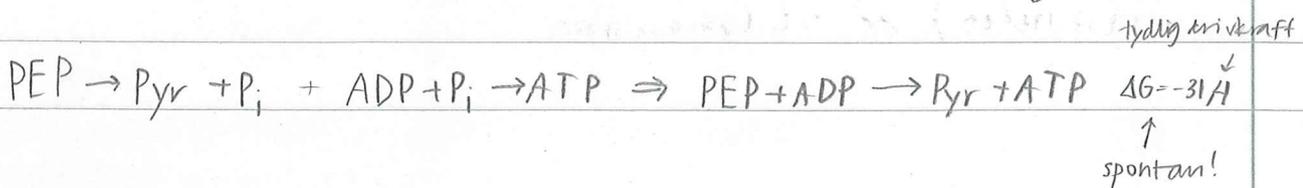
⇒ anaerob process → bildar mjölksyra om syresaknas



investering-  
fasen

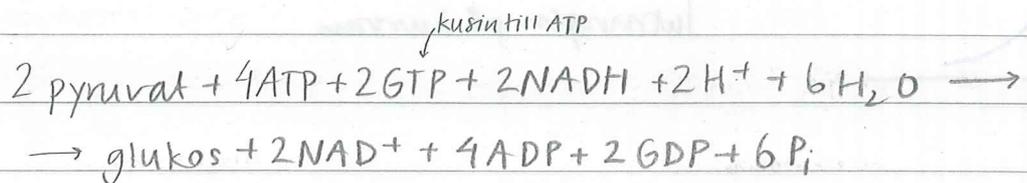
Aterbärings-  
fasen

↳ kan inte gå bakvägen: substratnivåfosforering (7 & 10)



## Glukoneogenes : uppbyggnad av glukos

- Bilda glukos från andra organiska molekyler (laktat, pyruvat, etc)
- Hålla blodsockerhalt konstant, bilda precursors som kommer från glykolysen, näringsupplagring (glykogen)
- Använda de reversibla reaktionerna i glykolysen och gå förbi de irreversibla stegen.
- Reglering motriktad, inte glykolys & glukoneogenes samtidigt.



18/11

Joakim Andréasson

## REAKTIONSKINETIK - Hur fort går kemiska reaktioner



- Jämvikt: lika snabbt i båda riktningarna  $A \rightleftharpoons B$ , ingen ändring i koncentrationer

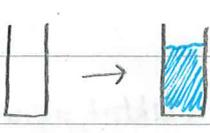
Långsamma : utbring av berg  
reaktioner radioaktivitet

Snabba : primärreaktion i synnerhet  
reaktioner

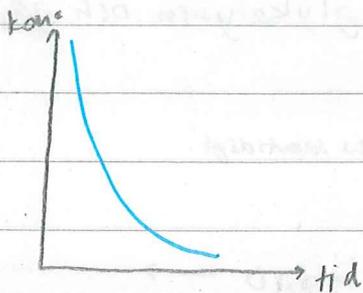
- Reaktionskinetik: makroskopiskt prov ställer in sig i jämvikt.   
många molekyler reagerar.

- Reaktionsdynamik varje enskild reaktion. 

$t(\text{kinetik}) \gg t(\text{dynamik})$

Ex)  Kinetik: tid innan hela provet är blött  
Dynamik: varje reaktion, pikosekunder.

Reaktionshastighet  $r$



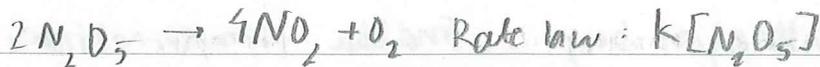
Reaktionshastigheten ges av lutningen på kurvan

Hastighetskonstanten  $k$  kan ha olika enheter

$$r = - \frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t^2$$

Ex)  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$  Rate law:  $k[H_2][I_2]$  Första ordningen  
 $2HI \rightarrow H_2 + I_2$  Rate law:  $k[HI]^2$  ← kollisioner Andra ordningen

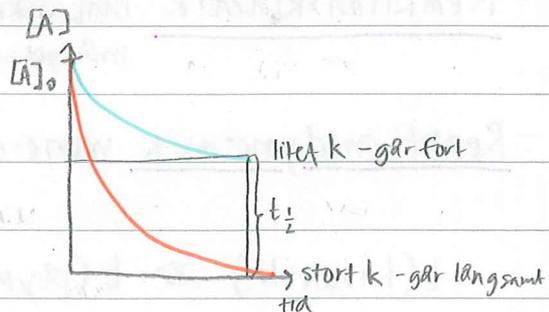
Ex) Dissociationsreaktion



- Reaktionsordning =  $x + y + \dots$  för  $r = k[X]^x[Y]^y \dots$

Första ordningens reaktion

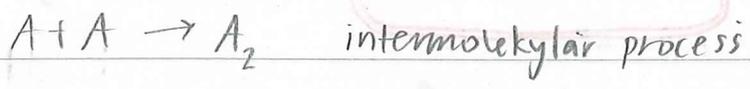
$r = - \frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t$



Integration av  $r$  ger  $c(t)$  :  $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt$

- Halveringstid:  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$

- Andra ordningens reaktion

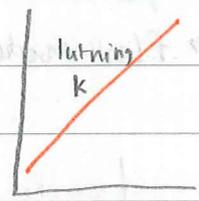


$r = -\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t^2$

Integrering av  $r$  ger  $C(t)$ :  $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$



1:a ordningen  
 $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$

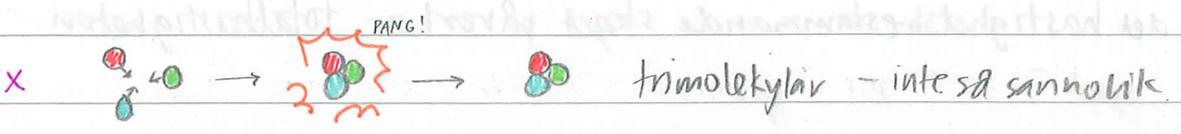
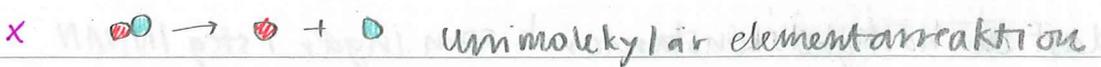
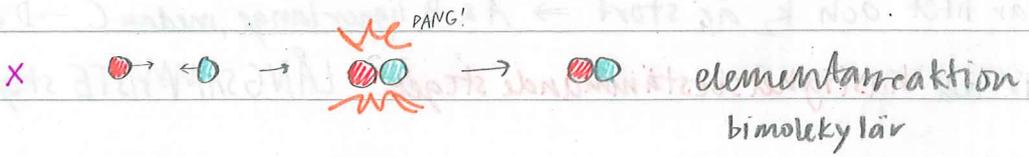


2:a ordningen  
 $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$

Tenta: få värden och kunna bestämma om 1:a eller 2:a ordningen och reaktionshastigheter

- Reaktionsmekanismer

- \* Hur reaktioner sker på molekylskala: elementarreaktioner
- \* Uni-, bi- och ibland trimolekylära er är möjliga
- \* De flesta kemiska reaktioner är komplexa, dvs. innehåller flera elementarsteg



- Temperaturberoende hos  $r$

Arrhenius ekvation:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$k$  = hastighetskonst.

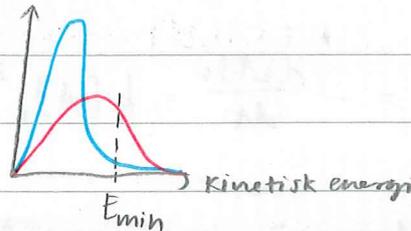
$A$  = frekvensfaktor

$E_a$  = aktiveringsenergi

Hög temp  $\rightarrow$  snabb reaktion

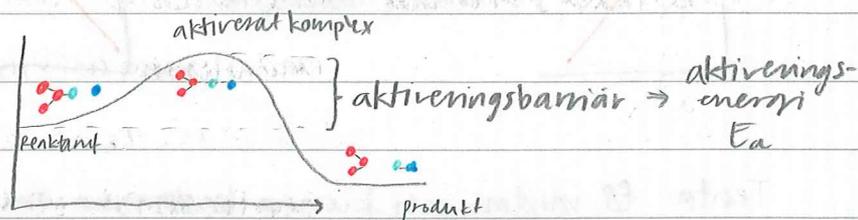
Låg temp  $\rightarrow$  långsam reaktion

Hög  $E_a$  påverkas STARKT av temp.



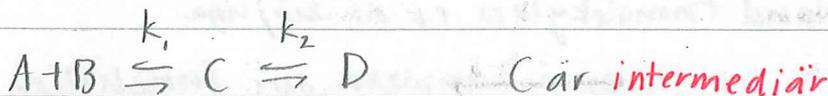
$\rightarrow$  Endast molekyler som har en viss minimumenergi kan reagera  $\Rightarrow$  fler molekyler vid hög temp.

Aktiveringsenergi:



Katalysator sänker aktiveringsenergin så reaktionen går snabbare  $\Rightarrow$  påverkar inte jämviktsläget eller  $\Delta G$ .

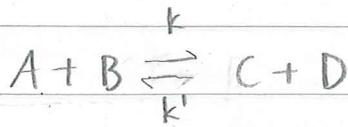
- Intermediärer reaktioner har mellansteg



Om  $k_1$  är litet och  $k_2$  är stort  $\Rightarrow$  A & B ligger länge, medan  $C \rightarrow D$  direkt  $\Rightarrow$   $k_1$  är det **hastighetsbestämmande steget** LÅNGSAMASTE steget

Endast de hastighetskonstanter  $k$  som ingår i steg INNAN det hastighetsbestämmande steget påverkar totalhastigheten.

## Jämviktsreaktioner



$$\rightarrow r_+ = k[A][B]$$

$$\leftarrow r_- = k'[C][D]$$

Vid JÄMVIKT:

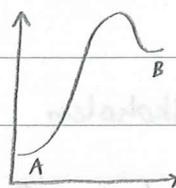
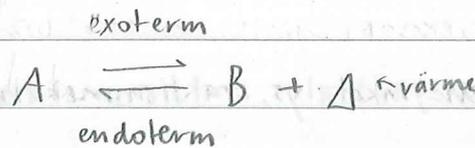
$$k[A][B] = k'[C][D]$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

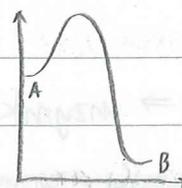
Jämviktskonstanten

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

- Le Chateliers princip: Ökad temp. driver reaktionen i endotermisk riktning.  
Minskad temp. driver reaktionen i exotermisk riktning.



endoterm



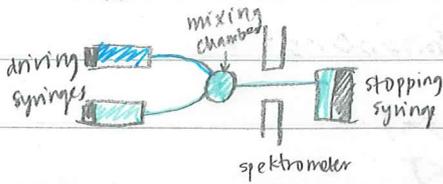
exoterm

## Mäta reaktionshastigheter

- Blanda & mät  $\Delta$  konc
- Stopped flow
- Temperatursteg
- Ljusinducerade reaktioner

$r$

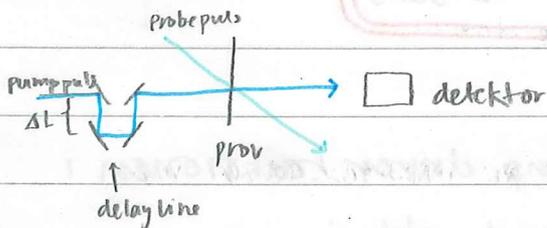
Stopped flow : ms



Temperatursteg :  $\mu$ s

störning av jämvikten & studie av relaxationen efter  
(hur lång tid det tar att komma tillbaka till jämvikt)

Ljusinducerade reaktioner : fs - ps

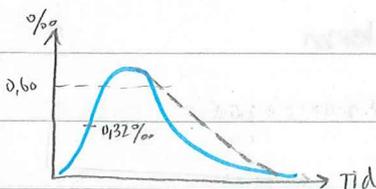


$\Delta t$  & ljushastigheten ger "försening" av  
pump pulsen  $\Rightarrow$  skillnad mellan probe och pump.

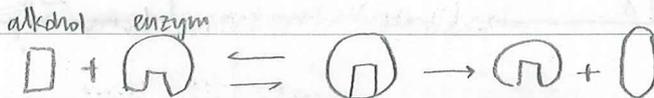
- Katalys : påverkar BARA hastigheten, inte jämviktsläget.

$\hookrightarrow$  Läs i boken  $\text{Katalys, enzymkatalys, reaktionsmekanismer}$

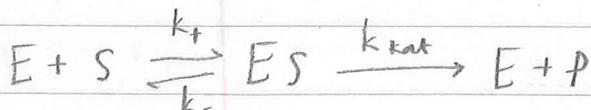
Ex) Promilleapp



$\Rightarrow$  enzymkatalys bryter ner alkoholen



- Enzymkatalys



$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_{kat} [E]_0 \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad \text{där} \quad K_m = \frac{k_+ + k_{kat}}{k_-}$$