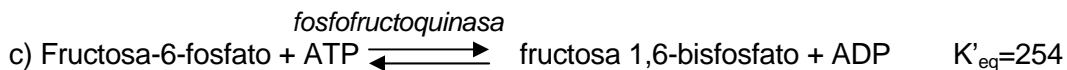
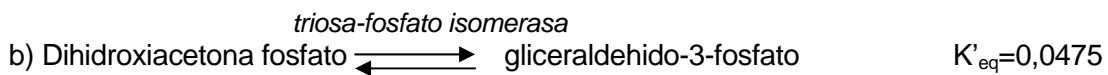
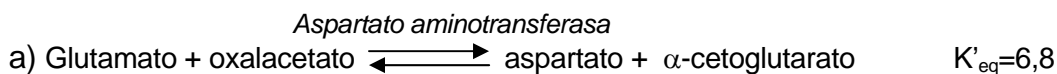
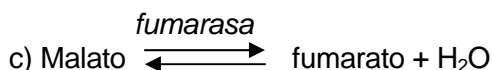
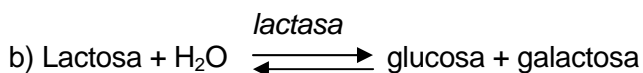
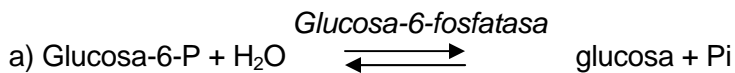


Tema 15. PROBLEMAS Y CUESTIONES DE BIOENERGÉTICA

1. Cálculo de ΔG° a partir de constantes de equilibrio. Calcular las variaciones de energía libre estándar de las siguientes reacciones catalizadas por enzimas metabólicamente importantes, a 25°C y pH 7, a partir de las constantes de equilibrio dadas.



2. Cálculo de la constante de equilibrio a partir de ΔG° . Calcular las constantes de equilibrio K'_{eq} para cada una de las siguientes reacciones a pH=7 y 25°C, utilizando los valores de ΔG° de la tabla 13-4:



3. Determinación experimental de ΔG° para la hidrólisis del ATP. La medida directa de la variación de energía libre estándar asociada con la hidrólisis del ATP es técnicamente complicada ya que la pequeña cantidad de ATP que resta en el equilibrio es difícil de medir con precisión. No obstante se puede calcular indirectamente el valor de ΔG° a partir de las constantes de equilibrio de otras dos reacciones que tienen constantes de equilibrio menos favorables:



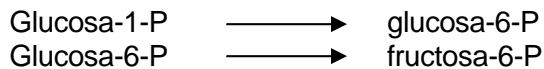
Utilizando esta información, calcular la energía libre estándar de hidrólisis del ATP. Suponer que la temperatura es de 25°C.

4. Diferencia entre ΔG° y ΔG . Considerar la interconversión siguiente, que tiene lugar en la glucólisis:

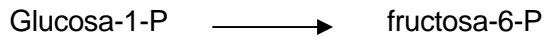


- ¿Cuál es la ΔG° para la reacción, a 25°C?
- Si en la célula la concentración de fructosa-6-fosfato es 1,5 M y la de glucosa-6-fosfato es 0,5 M ¿cuál es el valor de ΔG ? (suponer que la temperatura es 25°C)
- ¿Por qué ΔG° y ΔG son diferentes?.

5. ΔG° de reacciones acopladas. La glucosa-1-fosfato se convierte en fructosa-6-fosfato en dos reacciones sucesivas:



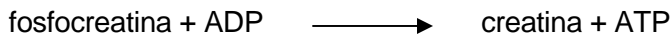
Utilizando los valores de ΔG° de la tabla 13-4, calcular la constante de equilibrio K'_{eq} de la suma de las dos reacciones a 25°C:



6. Cálculo de ΔG° de las reacciones acopladas al ATP. A partir de los datos de la tabla 13-6, calcular el valor de ΔG° de las reacciones:

- fosfocreatina + ADP \longrightarrow creatina + ATP
- ATP + fructosa \longrightarrow ADP + fructosa-6-P

7. Cálculo de a concentraciones fisiológicas. Calcular la ΔG real de la reacción:



a 25°C, tal como se da en el citosol de las neuronas en el que la fosfocreatina está presente a concentración 4,7 mM, la creatina a 1,0 mM, el ADP a 0,2 mM y el ATP a 2,6 mM.

8. La energía libre estandar de hidrólisis del ATP es de $\Delta G^{\circ} = -30,5$ kJ/mol. En la célula sin embargo las concentraciones de ATP, ADP y Pi no son iguales sino mucho menores que la concentración estandar de 1M. Así la ΔG real en condiciones intracelulares difiere mucho de la ΔG° en condiciones estandar.

- Calcular ΔG en los eritrocitos humanos donde las concentraciones de ATP, ADP y Pi son 2.25 mM, 0.25 mM y 1.65 mM, respectivamente (suponer que el pH es 7 y la temperatura 25° C).
- La reacción de hidrólisis del ATP intracelular es más o menos favorable que la realizada en condiciones estandar?
- ¿La ΔG en otro tipo celular será la misma que la obtenida en los eritrocitos?.

9. En relación con la ΔG estas afirmaciones son ciertas excepto una. ¿Cuál?
- una ΔG positiva o negativa nos dice en qué dirección transcurrirá la reacción
 - ΔG depende de la concentración de reactivos y productos
 - ΔG está afectada por la temperatura
 - ΔG es negativa en las reacciones endergónicas
 - ΔG es negativa en las reacciones que liberan energía
10. En relación con la ΔG° estas afirmaciones son ciertas excepto una. ¿Cuál?
- ΔG° es constante y característica de cada reacción
 - ΔG° es una expresión de la constante de equilibrio
 - Cuando ΔG° es negativa la reacción transcurre de R \rightarrow P
 - Cuando ΔG° es negativa la K_{eq}° es >1
 - ΔG° depende de de la concentración de reactivos y productos
11. Cual de las siguientes afirmaciones en relación con el ATP NO es cierta?
- El ATP es la moneda energética que enlaza procesos biológicos productores de energía (catabolismo) y consumidores de energía (anabolismo)
 - La variación de energía libre en la hidrólisis de ATP es grande y positiva ($\Delta G^\circ = 30 \text{ kJ/mol}$)
 - Otros compuestos con energía de hidrólisis elevada son: 1,3-bifosfoglicerato (1,3BPG); fosfoenol piruvato (PEP); tioésteres (acetil-CoA, succinil-CoA)
 - La transferencia de un grupo fosfato desde un compuesto de alta energía para sintetizar ATP se denomina fosforilación a nivel de sustrato
 - En la fosforilación oxidativa se produce la transferencia de electrones al O_2 acoplado a la biosíntesis de ATP en la membrana mitocondrial
12. Cual de las siguientes afirmaciones en relación con las reacciones Redox NO es cierta?
- En las reacciones de oxidación reducción hay pérdida de electrones por una especie química reducida (que se oxida) y ganancia de electrones por una especie química oxidada (que se reduce)
 - El Carbono presenta 5 estados de oxidación. El orden desde más reducido a más oxidado es: metilo $>$ alcohol $>$ aldehído (o cetona) $>$ ácido carboxílico $>$ CO_2
 - El NAD^+ y $NADP^+$ actúan con muchas deshidrogenasas como coenzimas solubles transportadores de electrones
 - El NAD^+ y $NADP^+$ constituyen los grupos prostéticos fuertemente unidos a muchas deshidrogenasas
 - El FAD constituye el grupo prostético de las flavoproteínas, a las que está fuertemente unido

Para la resolución de estos problemas se requieren tablas de constantes termodinámicas y de energías libres de distintas reacciones como las siguientes, obtenidas del "Lehninger Principios de Bioquímica", 4ª ed. Omega 2006

TABLA 13-1 Algunas constantes y unidades físicas utilizadas frecuentemente en termodinámica

Constante de Boltzmann, $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
 Número de Avogadro, $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Constante de Faraday, $\mathcal{F} = 96.480 \text{ J/V} \cdot \text{mol}$
 Constante de los gases, $R = 8,315 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$
 ($= 1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$)

Las unidades de ΔG y ΔH son J/mol (o cal/mol)
 Las unidades de ΔS son $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ (o $\text{cal/mol} \cdot \text{K}$)
 $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

Las unidades de temperatura absoluta, T , son grados Kelvin, K
 $25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$
 A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $RT = 2,479 \text{ kJ/mol}$
 ($= 0,592 \text{ kcal/mol}$)

TABLA 13-4 Variaciones de energía libre estándar de algunas reacciones químicas a pH 7,0 y 25 °C (298 K)

Tipo de reacción	ΔG°	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Reacciones de hidrólisis		
Anhídridos de ácido		
Anhídrido acético + H ₂ O → 2 acetato	-91,1	-21,8
ATP + H ₂ O → ADP + P _i	-30,5	-7,3
ATP + H ₂ O → AMP + PP _i	-45,6	-10,9
PP _i + H ₂ O → 2P _i	-19,2	-4,6
UDP-glucosa + H ₂ O → UMP + glucosa 1-fosfato	-43,0	-10,3
Ésteres		
Etil acetato + H ₂ O → etanol + acetato	-19,6	-4,7
Glucosa 6-fosfato + H ₂ O → glucosa + P _i	-13,8	-3,3
Amidas y péptidos		
Glutamina + H ₂ O → glutamato + NH ₄ ⁺	-14,2	-3,4
Glicilglicina + H ₂ O → 2 glicina	-9,2	-2,2
Glucósidos		
Maltosa + H ₂ O → 2 glucosa	-15,5	-3,7
Lactosa + H ₂ O → glucosa + galactosa	-15,9	-3,8
Reordenamientos		
Glucosa 1-fosfato → glucosa 6-fosfato	-7,3	-1,7
Fructosa 6-fosfato → glucosa 6-fosfato	-1,7	-0,4
Eliminación de agua		
Malato → fumarato + H ₂ O	3,1	0,8
Oxidaciones con oxígeno molecular		
Glucosa + 6O ₂ → 6CO ₂ + 6H ₂ O	-2840	-686
Palmitato + 23O ₂ → 16CO ₂ + 16H ₂ O	-9770	-2338

TABLA 13-6 Energías libres estándar de hidrólisis de algunos compuestos fosforilados y del acetyl-CoA (un tioéster)

	ΔG°	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Fosfoenolpiruvato	-61,9	-14,8
1,3-bisfosfoglicerato (→ 3-fosfoglicerato + P _i)	-49,3	-11,8
Fosfocreatina	-43,0	-10,3
ADP (→ AMP + P _i)	-32,8	-7,8
ATP (→ ADP + P _i)	-30,5	-7,3
ATP (→ AMP + PP _i)	-45,6	-10,9
AMP (→ adenosina + P _i)	-14,2	-3,4
PP _i (→ 2P _i)	-19,2	-4,0
Glucosa 1-fosfato	-20,9	-5,0
Fructosa 6-fosfato	-15,9	-3,8
Glucosa 6-fosfato	-13,8	-3,3
Glicerol 1-fosfato	-9,2	-2,2
Acetyl-CoA	-31,4	-7,5