

BIOENERGETIKA

BIOENERGETICS

TOMÁŠ KUČERA

2012

Tisková verze



Print version



Prezentace



Presentation



BIOENERGETIKA

BIOENERGETIKA

- jak organismy
 - získávají,
 - přeměňují,
 - ukládají
 - a využívají energii

TERMODYNAMIKA

TERMODYNAMIKA

- vzájemné přeměny různých druhů energie
- směřování fyzikálních a chemických pochodů
měřítko samovolnosti (uskutečnitelnosti dějů)
- rovnovážné stavy

TERMODYNAMIKA

- vzájemné přeměny různých druhů energie
- směřování fyzikálních a chemických pochodů
měřítko samovolnosti (uskutečnitelnosti dějů)
- rovnovážné stavy

ZÁKLADNÍ POJMY

TERMODYNAMIKA

- vzájemné přeměny různých druhů energie
- směřování fyzikálních a chemických pochodů
měřítko samovolnosti (uskutečnitelnosti dějů)
- rovnovážné stavy

ZÁKLADNÍ POJMY

- **system (soustava)** – libovolná část prostoru uvažovaná odděleně od okolí

TERMODYNAMIKA

- vzájemné přeměny různých druhů energie
- směřování fyzikálních a chemických pochodů
měřítko samovolnosti (uskutečnitelnosti dějů)
- rovnovážné stavy

ZÁKLADNÍ POJMY

- **system (soustava)** – libovolná část prostoru uvažovaná odděleně od okolí
 - **izolovaný** – nevyměňuje s okolím hmotu ani energii
 - **uzavřený** – vyměňuje s okolím jen energii, nikoli hmotu
 - **otevřený** – vyměňuje s okolím hmotu i energii

TERMODYNAMIKA

- vzájemné přeměny různých druhů energie
- směřování fyzikálních a chemických pochodů měřítko samovolnosti (uskutečnitelnosti dějů)
- rovnovážné stavy

ZÁKLADNÍ POJMY

- **system (soustava)** – libovolná část prostoru uvažovaná odděleně od okolí
 - **izolovaný** – nevyměňuje s okolím hmotu ani energii
 - **uzavřený** – vyměňuje s okolím jen energii, nikoli hmotu
 - **otevřený** – vyměňuje s okolím hmotu i energii

ŽIVÉ SYSTÉMY JSOU VŽDY OTEVŘENÉ!

TERMODYNAMIKA

- vzájemné přeměny různých druhů energie
- směřování fyzikálních a chemických pochodů měřítko samovolnosti (uskutečnitelnosti dějů)
- rovnovážné stavy

ZÁKLADNÍ POJMY

- **system (soustava)** – libovolná část prostoru uvažovaná odděleně od okolí
 - **izolovaný** – nevyměňuje s okolím hmotu ani energii
 - **uzavřený** – vyměňuje s okolím jen energii, nikoli hmotu
 - **otevřený** – vyměňuje s okolím hmotu i energii

ŽIVÉ SYSTÉMY JSOU VŽDY OTEVŘENÉ!

- **okolí** – zbytek vesmíru

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMIKY

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMIKY

- **Energii nelze vytvořit ani zničit.**

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMIKY

- **Energii nelze vytvořit ani zničit.**

$$\Delta U = U_{\text{konečná}} - U_{\text{počáteční}} = Q - W$$

U — vnitřní energie soustavy

Q — teplo přijaté soustavou od okolí

W — práce vykonaná soustavou na okolí

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMIKY

- **Energii nelze vytvořit ani zničit.**

$$\Delta U = U_{\text{konečná}} - U_{\text{počáteční}} = Q - W$$

U — vnitřní energie soustavy

Q — teplo přijaté soustavou od okolí

W — práce vykonaná soustavou na okolí

- izobarický děj ($p = \text{konst.}$)

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMIKY

- **Energii nelze vytvořit ani zničit.**

$$\Delta U = U_{\text{konečná}} - U_{\text{počáteční}} = Q - W$$

U — vnitřní energie soustavy

Q — teplo přijaté soustavou od okolí

W — práce vykonaná soustavou na okolí

- izobarický děj ($p = \text{konst.}$)

$$\Delta U = Q_p - \Delta(pV)$$

$$U + pV = H$$



$$\Delta H = \Delta(U + pV) = Q_p$$

p — tlak, V — objem, H — enthalpie

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

- Nelze sestrojit periodicky pracující tepelný stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru.

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

- Nelze sestrojit periodicky pracující tepelný stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru.
- Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

- Nelze sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru.
- Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

- Nelze sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru.
- Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropie**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

- Nelze sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru.
- Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropie**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = k \cdot \ln P$$

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

- Nelze sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru.
- Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropie**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = k \cdot \ln P$$

- ukazatel samovolnosti děje v adiabaticky izolovaných soustavách

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

- Nelze sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru.
- Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropie**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = k \cdot \ln P$$

- ukazatel samovolnosti děje v adiabaticky izolovaných soustavách

$$\Delta S_{\text{soustava}} + \Delta S_{\text{okolí}} = \Delta S_{\text{vesmír}} > 0$$

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- koná-li systém práci, je $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- koná-li systém práci, je $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- v biol. systému objemová práce zanedbatelná $\Rightarrow \Delta G = \text{max. práce}$

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- koná-li systém práci, je $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- v biol. systému objemová práce zanedbatelná $\Rightarrow \Delta G = \text{max. práce}$
- reálný děj není nikdy reversibilní $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$

Práci vloženou do systému nelze celou získat zpět.

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- koná-li systém práci, je $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- v biol. systému objemová práce zanedbatelná $\Rightarrow \Delta G = \text{max. práce}$
- reálný děj není nikdy reversibilní $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$

Práci vloženou do systému nelze celou získat zpět.

- Úbytek G je roven maximální práci, kterou může systém odevzdat při izotermicko-izobarickém ději do okolí.

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- koná-li systém práci, je $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- v biol. systému objemová práce zanedbatelná $\Rightarrow \Delta G = \text{max. práce}$
- reálný děj není nikdy reversibilní $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$

Práci vloženou do systému nelze celou získat zpět.

- Úbytek G je roven **maximální práci**, kterou může systém odevzdat při izotermicko-izobarickém ději do okolí.
 - rovnováha: $\Delta G = 0$

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- koná-li systém práci, je $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- v biol. systému objemová práce zanedbatelná $\Rightarrow \Delta G = \text{max. práce}$
- reálný děj není nikdy reversibilní $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$

Práci vloženou do systému nelze celou získat zpět.

- Úbytek G je roven **maximální práci**, kterou může systém odevzdat při izotermicko-izobarickém ději do okolí.
 - rovnováha: $\Delta G = 0$
 - samovolný (exergonický) děj: $\Delta G < 0$ (může konat práci)

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- koná-li systém práci, je $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- v biol. systému objemová práce zanedbatelná $\Rightarrow \Delta G = \text{max. práce}$
- reálný děj není nikdy reversibilní $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$

Práci vloženou do systému nelze celou získat zpět.

- Úbytek G je roven **maximální práci**, kterou může systém odevzdat při izotermicko-izobarickém ději do okolí.
 - rovnováha: $\Delta G = 0$
 - samovolný (exergonický) děj: $\Delta G < 0$ (může konat práci)
 - endergonický děj: $\Delta G > 0$

GIBBSOVA ENERGIE

- jeden z tzv. termodynamických potenciálů

GIBBSOVA ENERGIE

- jeden z tzv. termodynamických potenciálů
 - žádná informace o rychlosti – ta dána mechanismem

GIBBSOVA ENERGIE

- jeden z tzv. termodynamických potenciálů
 - žádná informace o rychlosti – ta dána mechanismem
 - (ne)možnost děje dána jen počátečním a konečným stavem

GIBBSOVA ENERGIE

- jeden z tzv. termodynamických potenciálů
 - žádná informace o rychlosti – ta dána mechanismem
 - (ne)možnost děje dána jen počátečním a konečným stavem
 - katalyzátor (enzym) může urychlit dosažení rovnováhy, ale ne změnit její stav

GIBBSOVA ENERGIE

- jeden z tzv. termodynamických potenciálů
 - žádná informace o rychlosti – ta dána mechanismem
 - (ne)možnost děje dána jen počátečním a konečným stavem
 - katalyzátor (enzym) může urychlit dosažení rovnováhy, ale ne změnit její stav
 - \Rightarrow možnost spřažení

GIBBSOVA ENERGIE

- jeden z tzv. termodynamických potenciálů
 - žádná informace o rychlosti – ta dána mechanismem
 - (ne)možnost děje dána jen počátečním a konečným stavem
 - katalyzátor (enzym) může urychlit dosažení rovnováhy, ale ne změnit její stav
 - \Rightarrow možnost spřažení
- závisí na teplotě: rovnováha: $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

GIBBSOVA ENERGIE

- jeden z tzv. termodynamických potenciálů
 - žádná informace o rychlosti – ta dána mechanismem
 - (ne)možnost děje dána jen počátečním a konečným stavem
 - katalyzátor (enzym) může urychlit dosažení rovnováhy, ale ne změnit její stav
 - \Rightarrow možnost spřažení
- závisí na teplotě: rovnováha: $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
–	+	The reaction is both enthalpically favored (exothermic) and entropically favored. It is spontaneous (exergonic) at all temperatures.
–	–	The reaction is enthalpically favored but entropically opposed. It is spontaneous only at temperatures <i>below</i> $T = \Delta H/\Delta S$.
+	+	The reaction is enthalpically opposed (endothermic) but entropically favored. It is spontaneous only at temperatures <i>above</i> $T = \Delta H/\Delta S$.
+	–	The reaction is both enthalpically and entropically opposed. It is <i>unspontaneous</i> (endergonic) at all temperatures.

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

- pro reakci $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standardní změna G dané reakce

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

- pro reakci $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standardní změna G dané reakce

- konstantní člen – závisí jen na konkrétní reakci

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

- pro reakci $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standardní změna G dané reakce

- konstantní člen – závisí jen na konkrétní reakci
- proměnný člen – závisí na teplotě a koncentracích reaktantů a produktů

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

- pro reakci $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standardní změna G dané reakce

- konstantní člen – závisí jen na konkrétní reakci
- proměnný člen – závisí na teplotě a koncentracích reaktantů a produktů
- rovnováha: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

- pro reakci $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standardní změna G dané reakce

- konstantní člen – závisí jen na konkrétní reakci
- proměnný člen – závisí na teplotě a koncentracích reaktantů a produktů
- rovnováha: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

- ΔG^0 a K_{eq} v přímém vztahu

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

- pro reakci $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standardní změna G dané reakce

- konstantní člen – závisí jen na konkrétní reakci
- proměnný člen – závisí na teplotě a koncentracích reaktantů a produktů
- rovnováha: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

- ΔG^0 a K_{eq} v přímém vztahu
- 10násobná změna K_{eq} změní ΔG^0 o 5.7 kJ/mol

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{products}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactants})$$

ΔG_f^0 ... ΔG^0 syntézy z prvků

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{products}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactants})$$

$\Delta G_f^0 \dots \Delta G^0$ syntézy z prvků

Compound	$-\Delta G_f^0$ (kJ · mol ⁻¹)
Acetaldehyde	139.7
Acetate	369.2
Acetyl-CoA	374.1 ^a
cis-Aconitate ²⁻	920.9
CO ₂ (g)	394.4
CO ₂ (aq)	386.2
HCO ₃ ⁻	587.1
Citrate ²⁻	1166.6
Dihydroxyacetone ²⁻	1293.2
Ethanol	181.5
Fructose	915.4
Fructose-6-phosphate ²⁻	1758.3
Fructose-1,6-bisphosphate ⁴⁻	2600.8
Fumarate ²⁻	604.2
α-D-Glucose	917.2
Glucose-6-phosphate ²⁻	1760.3
Glyceraldehyde-3-phosphate ²⁻	1285.6
H ⁺	0.0

H ₂ (g)	0.0
H ₂ O(l)	237.2
Isocitrate ²⁻	1160.0
α-Ketoglutarate ²⁻	798.0
Lactate ⁻	516.6
L-Malate ²⁻	845.1
OH ⁻	157.3
Oxaloacetate ²⁻	797.2
Phosphoenolpyruvate ²⁻	1269.5
2-Phosphoglycerate ²⁻	1285.6
3-Phosphoglycerate ²⁻	1515.7
Pyruvate ⁻	474.5
Succinate ²⁻	690.2
Succinyl-CoA	686.7 ^a

^aFor formation from free elements + free CoA (coenzyme A).

Source: Metzler, D.E., *Biochemistry, The Chemical Reactions of Living Cells* (2nd ed.), pp. 290-291, Harcourt/Academic Press (2001).

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav
 - aktivita 1 mol/l

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav
 - aktivita 1 mol/l
 - 25 °C

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav
 - aktivita 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav
 - aktivita 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemický standardní stav

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav
 - aktivita 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemický standardní stav
 - aktivita vody = 1

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav
 - aktivita 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemický standardní stav
 - aktivita vody = 1
 - pH = 7

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav
 - aktivita 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemický standardní stav
 - aktivita vody = 1
 - pH = 7
 - látky podléhající acidobazické disociaci: c = celková c všech forem při pH = 7

SPŘAŽENÉ REAKCE

SPŘAŽENÉ REAKCE



SPŘAŽENÉ REAKCE



SPŘAŽENÉ REAKCE



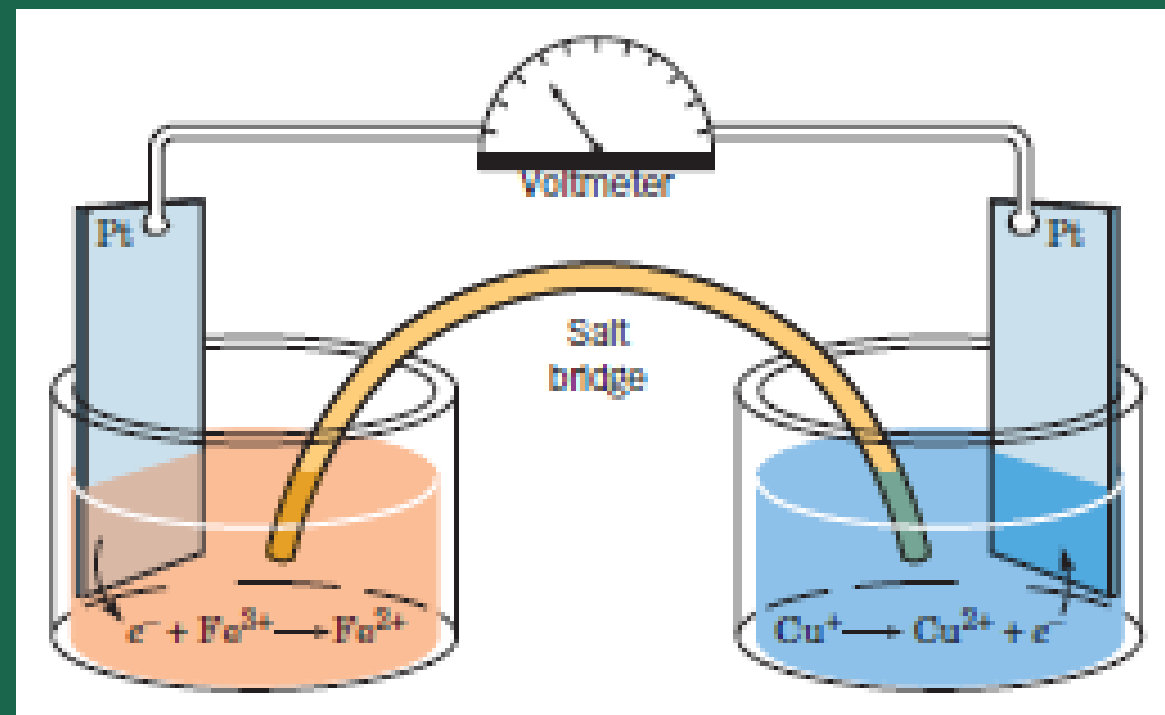
			$\Delta G^{0'} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
Endergonická reakce:	glukosa + P _i	\rightleftharpoons glukosa-6-fosfát + H ₂ O	+13,8
Exergonická reakce:	ATP + H ₂ O	\rightleftharpoons ADP + P _i	−30,5
<hr/>			
Spřažená reakce:	glukosa + ATP	\rightleftharpoons glukosa-6-fosfát + ADP	−16,7

REDOXNÍ POTENCIÁL

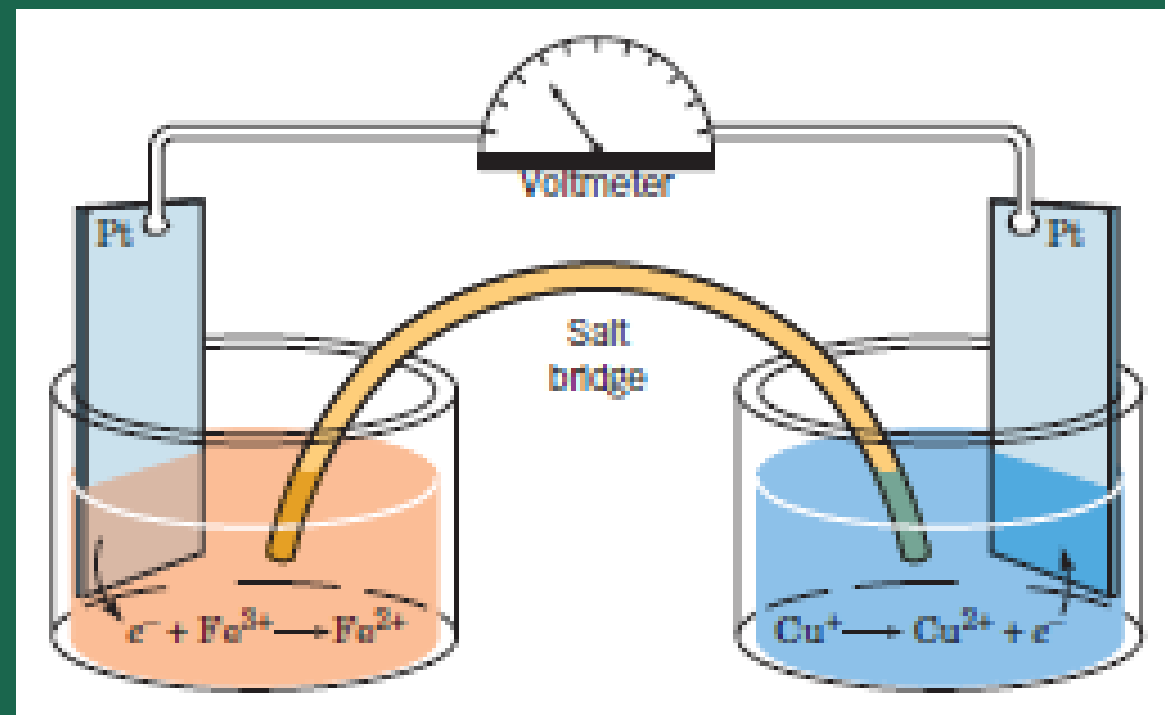
REDOXNÍ POTENCIÁL



REDOXNÍ POTENCIÁL

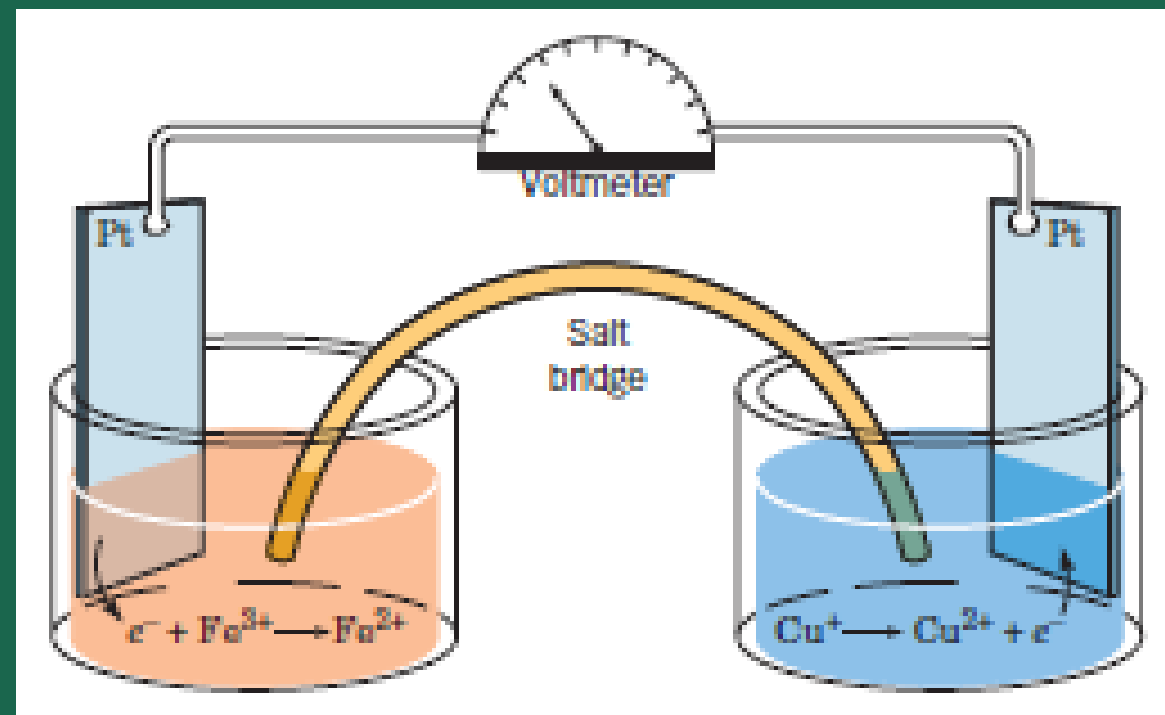


REDOXNÍ POTENCIÁL



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

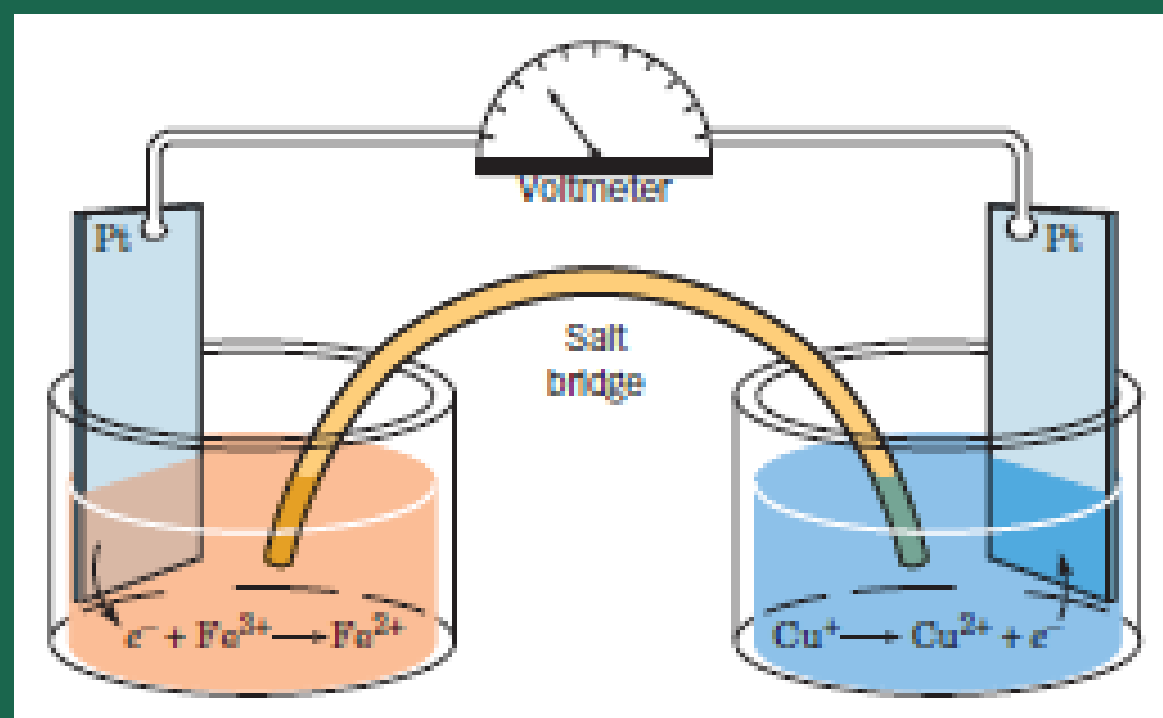
REDOXNÍ POTENCIÁL



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

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

REDOXNÍ POTENCIÁL



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

REDOXNÍ POTENCIÁL

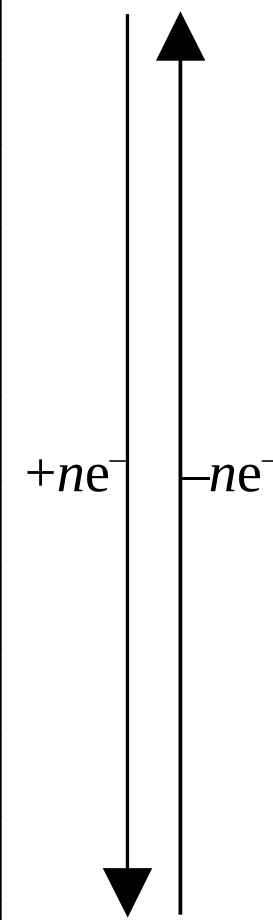
- E jako energetická škála

REDOXNÍ POTENCIÁL

• *E* jako energetická škála

Redukovaná forma	Oxidovaná forma	$E^{0'} (V)$	$\Delta G^{0'}$	
acetaldehyd	acetát	-0,60	vyšší	exergonický děj
H ₂	2H ⁺	-0,42		
isocitrát	2-oxoglutarát + CO ₂	-0,38		
glutathion-SH	glutathion-SS	-0,34		
NADH + H ⁺	NAD ⁺	-0,32		
glyceraldehyd-3-fosfát + H ₃ PO ₄	1,3-bisfosfoglycerát	-0,28		
FADH ₂	FAD	-0,20		
laktát	pyruvát	-0,19		
malát	oxalacetát	-0,17		
cytochrom b (Fe ²⁺)	cytochrom b (Fe ³⁺)	0,00		
sukcinát	fumarát	+0,03	nižší	endergonický děj
dihydroubichinon	ubichinon	+0,10		
cytochrom c (Fe ²⁺)	cytochrom c (Fe ³⁺)	+0,26		
H ₂ O ₂	O ₂	+0,29		
H ₂ O	½ O ₂	+0,82		

– hodnoty
(reduktans)



+ hodnoty
(oxidans)

exergonický děj
endergonický děj

REDOXNÍ POTENCIÁL

- $E^0 = 0V$ pro standardní vodíkový poločlánek (elektrodu)

REDOXNÍ POTENCIÁL

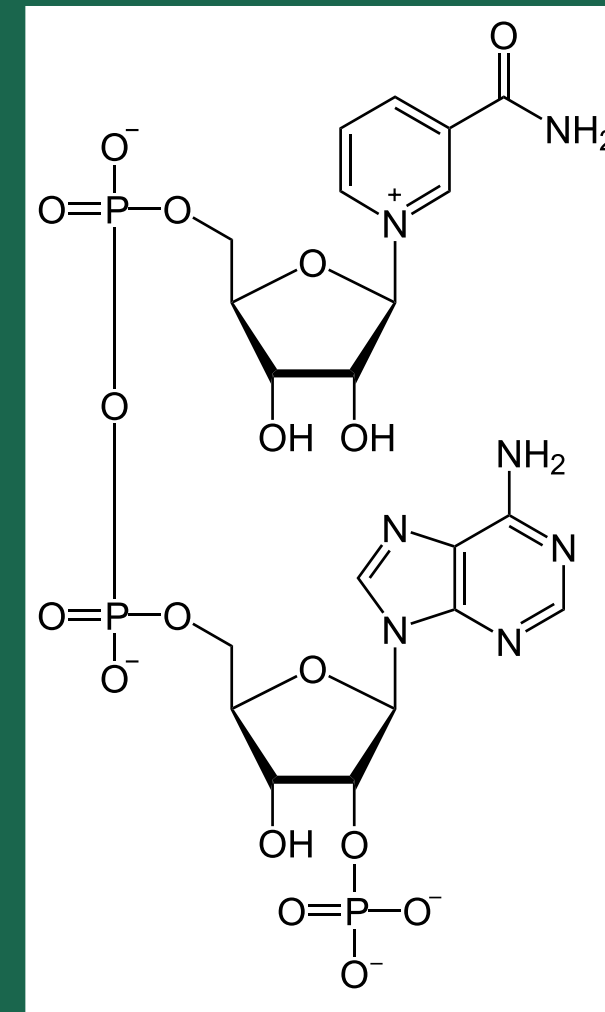
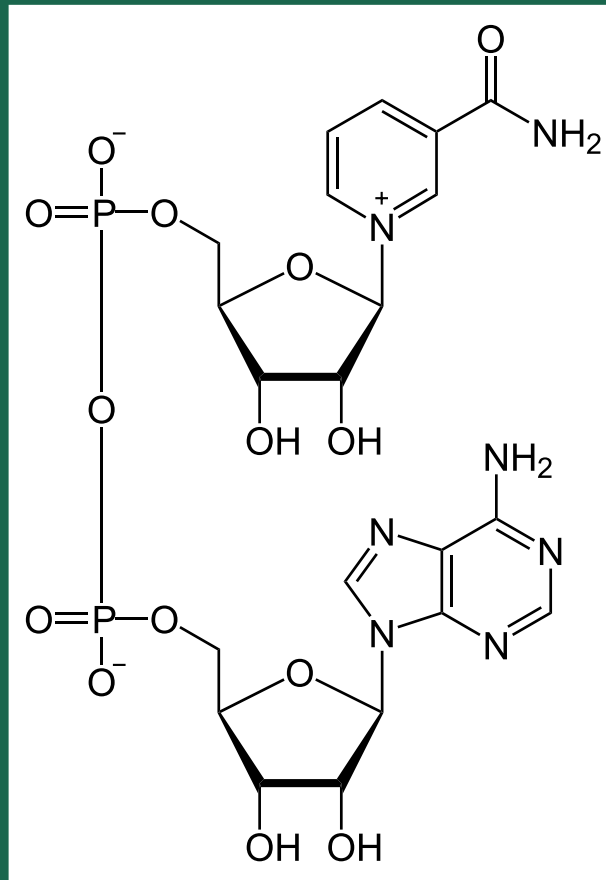
- $E^0 = 0V$ pro standardní vodíkový poločlánek (elektrodu)
 - H^+ při pH 0, 25 °C, 1 atm v rovnováze s elektrodou z Pt černi sycenou H_2

REDOXNÍ POTENCIÁL

- $E^0 = 0V$ pro standardní vodíkový poločlánek (elektrodu)
 - H^+ při pH 0, 25 °C, 1 atm v rovnováze s elektrodou z Pt černi sycenou H_2
 - $pH = 7 \Rightarrow E^{0'} = -0.421V$

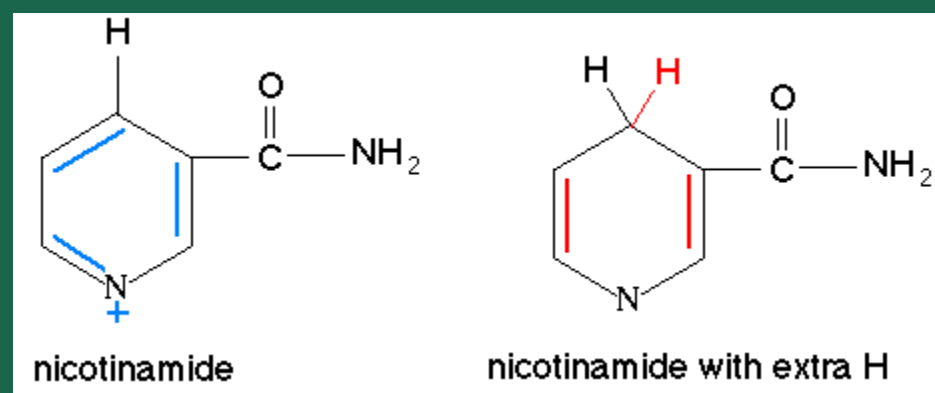
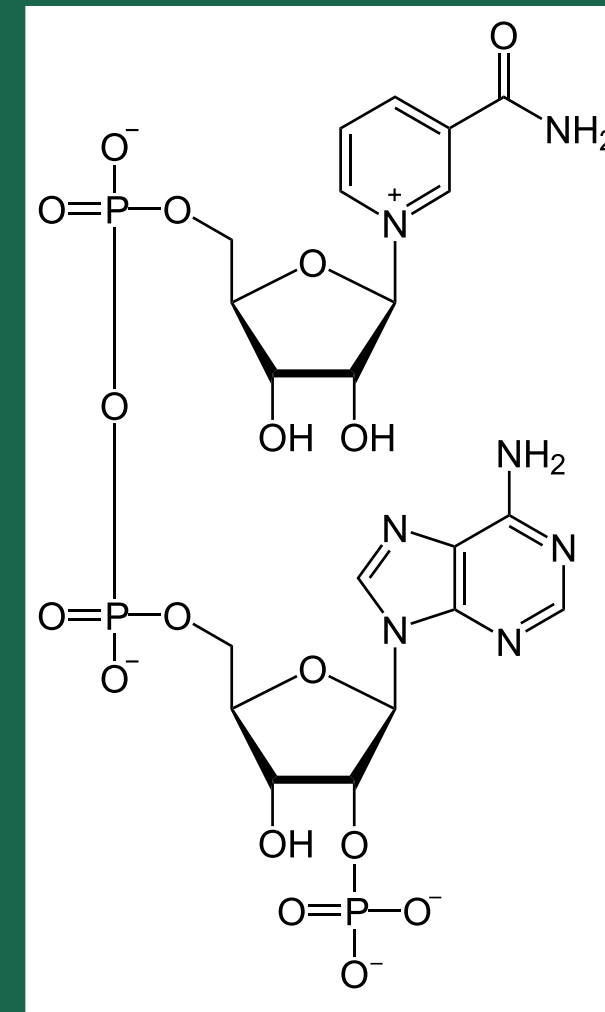
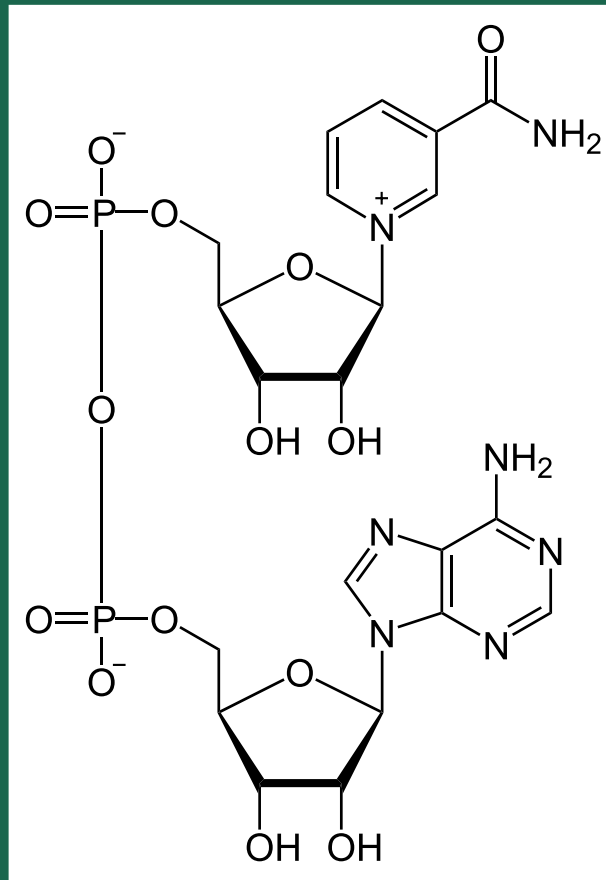
NAD(P)⁺

NIKOTINAMIDADENINDINUKLEOTID(FOSFÁT)



NAD(P)⁺

NIKOTINAMIDADENINDINUKLEOTID(FOSFÁT)



MAKROERGICKÉ SLOUČENINY

- jejich hydrolýza pohání endergonické reakce

MAKROERGICKÉ SLOUČENINY

- jejich hydrolýza pohání endergonické reakce
- obsahují „makroergickou vazbu“

MAKROERGICKÉ SLOUČENINY

- jejich hydrolýza pohání endergonické reakce
- obsahují „makroergickou vazbu“

ATP

- centrální role (univerzální „energetická měna“ buňky)

MAKROERGICKÉ SLOUČENINY

- jejich hydrolýza pohání endergonické reakce
- obsahují „makroergickou vazbu“

ATP

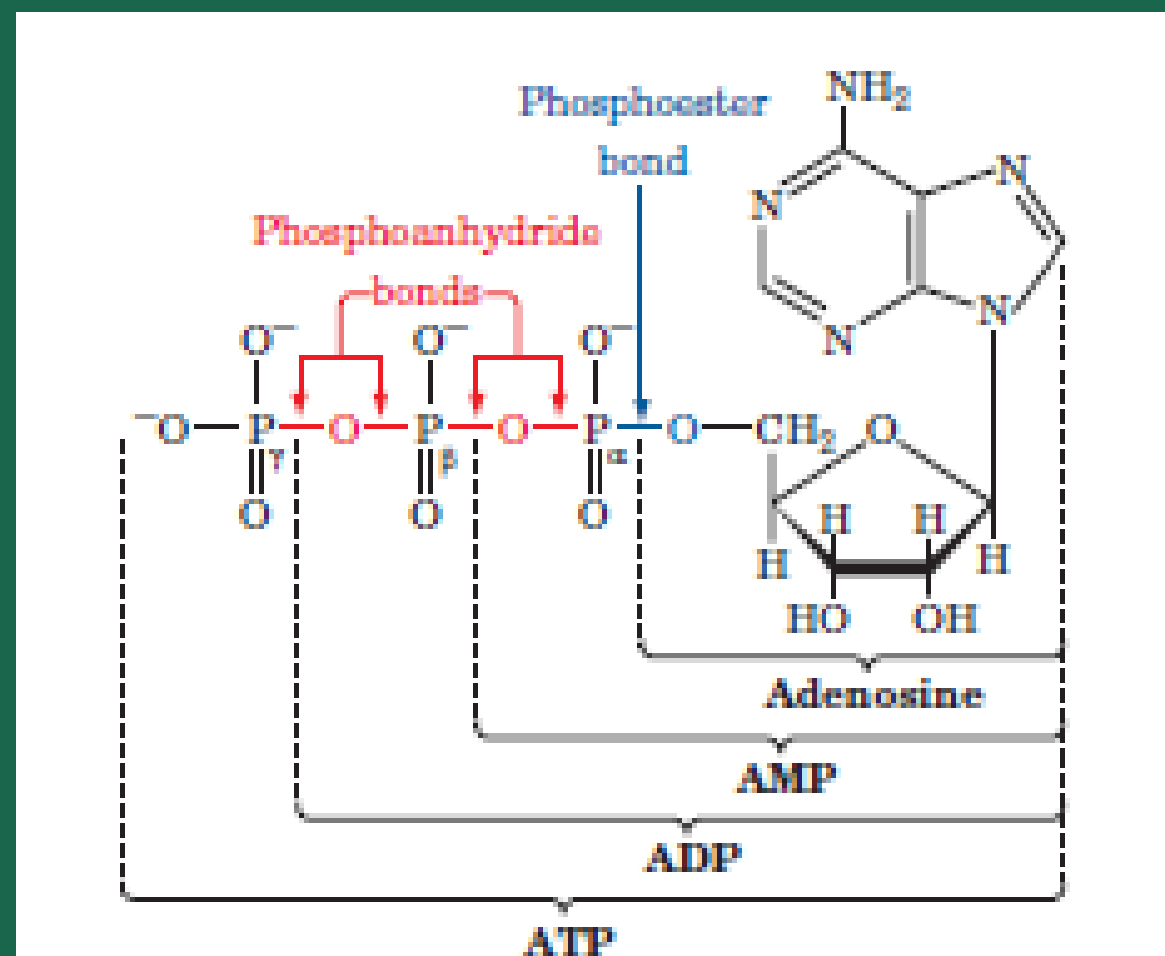
- centrální role (univerzální „energetická měna“ buňky)
- 3 fosfátové skupiny vázané 1 fosfoesterovou a 2 fosfoanhydridovými vazbami

MAKROERGICKÉ SLOUČENINY

- jejich hydrolýza pohání endergonické reakce
- obsahují „makroergickou vazbu“

ATP

- centrální role (univerzální „energetická měna“ buňky)
- 3 fosfátové skupiny vázané 1 fosfoesterovou a 2 fosfoanhydridovými vazbami



ATP



reakce přenosu fosforýlu – obrovský metabolický význam

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
reakce přenosu fosforýlu – obrovský metabolický význam
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
reakce přenosu fosforýlu – obrovský metabolický význam
- $ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $ATP + H_2O \longrightarrow AMP + PP_i$
 $PP_i + H_2O \longrightarrow 2 P_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
reakce přenosu fosforýlu – obrovský metabolický význam
- $ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $ATP + H_2O \longrightarrow AMP + PP_i$
 $PP_i + H_2O \longrightarrow 2 P_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- kinetická stabilita, termodynamická nestabilita (vysoké ΔG^0)

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
reakce přenosu fosforýlu – obrovský metabolický význam
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$
 $\text{PP}_i + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- kinetická stabilita, termodynamická nestabilita (vysoké ΔG^0)
- energetický náboj buňky (obvykle 0,8–0,95)

$$\frac{[\text{ATP}] + \frac{1}{2}[\text{ADP}]}{[\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}]}$$

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
reakce přenosu fosforýlu – obrovský metabolický význam
- $ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $ATP + H_2O \longrightarrow AMP + PP_i$
 $PP_i + H_2O \longrightarrow 2 P_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- kinetická stabilita, termodynamická nestabilita (vysoké ΔG^0)
- energetický náboj buňky (obvykle 0,8–0,95)
$$\frac{[ATP] + \frac{1}{2}[ADP]}{[ATP] + [ADP] + [AMP]}$$
- adenylátkinasa
 $ATP + AMP \rightleftharpoons 2 ADP$

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
reakce přenosu fosforýlu – obrovský metabolický význam
- $ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $ATP + H_2O \longrightarrow AMP + PP_i$
 $PP_i + H_2O \longrightarrow 2 P_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- kinetická stabilita, termodynamická nestabilita (vysoké ΔG^0)
- energetický náboj buňky (obvykle 0,8–0,95)
$$\frac{[ATP] + \frac{1}{2}[ADP]}{[ATP] + [ADP] + [AMP]}$$
- adenylátkinasa
 $ATP + AMP \rightleftharpoons 2 ADP$
- ATP se obnovuje za pomoci ještě exergoničtějších reakcí

SPŘAŽENÉ REAKCE



$$\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$$

SPŘAŽENÉ REAKCE



$$\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1,36}} = 1,15 \times 10^{-3}$$

SPŘAŽENÉ REAKCE

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1,36}} = 1,15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3,3 \text{ kcal/mol}$

SPŘAŽENÉ REAKCE

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1,36}} = 1,15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3,3 \text{ kcal/mol}$

-

$$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2,67 \times 10^2$$

SPŘAŽENÉ REAKCE

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1,36}} = 1,15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3,3 \text{ kcal/mol}$

-

$$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2,67 \times 10^2$$

- v rovnováze:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

SPŘAŽENÉ REAKCE

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1,36}} = 1,15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3,3 \text{ kcal/mol}$

-

$$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2,67 \times 10^2$$

- v rovnováze:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

-

$$\frac{[B]}{[A]} = 2,67 \times 10^2 \times 500 = 1,34 \times 10^5$$

SPŘAŽENÉ REAKCE

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1,36}} = 1,15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3,3 \text{ kcal/mol}$

- $$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2,67 \times 10^2$$

- v rovnováze:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

- $$\frac{[B]}{[A]} = 2,67 \times 10^2 \times 500 = 1,34 \times 10^5$$

- rovnovážný poměr B/A je 10^8 krát vyšší!

SPŘAŽENÉ REAKCE

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1,36}} = 1,15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3,3 \text{ kcal/mol}$

- $$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2,67 \times 10^2$$

- v rovnováze:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

- $$\frac{[B]}{[A]} = 2,67 \times 10^2 \times 500 = 1,34 \times 10^5$$

- rovnovážný poměr B/A je 10^8 krát vyšší!
- hydrolýza n molekul ATP – poměr 10^{n8} krát vyšší!

SPOTŘEBA ATP

SPOTŘEBA ATP

- „nízkoenergetické“ fosforylované sloučeniny

SPOTŘEBA ATP

- „nízkoenergetické“ fosforylované sloučeniny
- vzájemné přeměny NTP
 - tvorba CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP

SPOTŘEBA ATP

- „nízkoenergetické“ fosforylované sloučeniny
- vzájemné přeměny NTP
 - tvorba CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nukleosiddifosfátkinasa
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$

SPOTŘEBA ATP

- „nízkoenergetické“ fosforylované sloučeniny
- vzájemné přeměny NTP
 - tvorba CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nukleosiddifosfátkinasa
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- děje založené na konformačních změnách proteinů

SPOTŘEBA ATP

- „nízkoenergetické“ fosforylované sloučeniny
- vzájemné přeměny NTP
 - tvorba CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nukleosiddifosfátkinasa
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- děje založené na konformačních změnách proteinů
 - skládání (*folding*) proteinů

SPOTŘEBA ATP

- „nízkoenergetické“ fosforylované sloučeniny
- vzájemné přeměny NTP
 - tvorba CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nukleosiddifosfátkinasa
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- děje založené na konformačních změnách proteinů
 - skládání (*folding*) proteinů
 - aktivní transport

SPOTŘEBA ATP

- „nízkoenergetické“ fosforylované sloučeniny
- vzájemné přeměny NTP
 - tvorba CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nukleosiddifosfátkinasa
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- děje založené na konformačních změnách proteinů
 - skládání (*folding*) proteinů
 - aktivní transport
 - pohyby

VZNIK ATP

VZNIK ATP

- substrátová fosforylace

VZNIK ATP

- substrátová fosforylace
- oxidační fosforylace (foto-fosforylace)

VZNIK ATP

- substrátová fosforylace
- oxidační fosforylace (foto-fosforylace)
- adenylátkinasová reakce

VZNIK ATP

- substrátová fosforylace
- oxidační fosforylace (foto-fosforylace)
- adenylátkinasová reakce
- fosfageny

VZNIK ATP

- substrátová fosforylace
- oxidační fosforylace (foto-fosforylace)
- adenylátkinasová reakce
- fosfageny

METABOLICKÝ OBRAT ATP

VZNIK ATP

- substrátová fosforylace
- oxidační fosforylace (foto-fosforylace)
- adenylátkinasová reakce
- fosfageny

METABOLICKÝ OBRAT ATP

- průměrný dospělý jedinec v klidu
kolem 3 mol/h (1,5 kg/h), tj. kolem 40 kg/den

VZNIK ATP

- substrátová fosforylace
- oxidační fosforylace (foto-fosforylace)
- adenylátkinasová reakce
- fosfageny

METABOLICKÝ OBRAT ATP

- průměrný dospělý jedinec v klidu
kolem 3 mol/h (1,5 kg/h), tj. kolem 40 kg/den
- intenzivní námaha – až 0,5 kg/min

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

- fosfoanhydridy

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

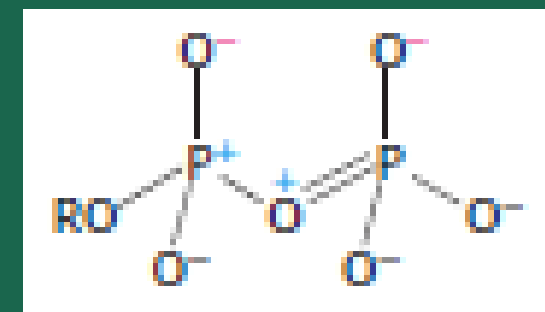
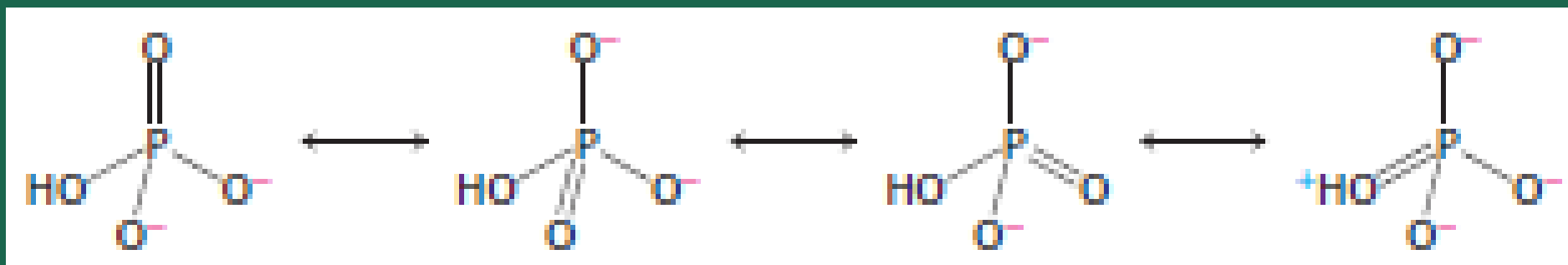
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze

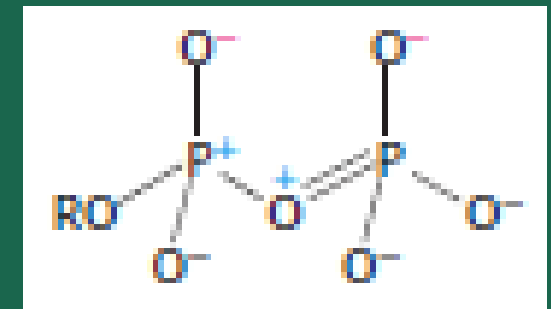
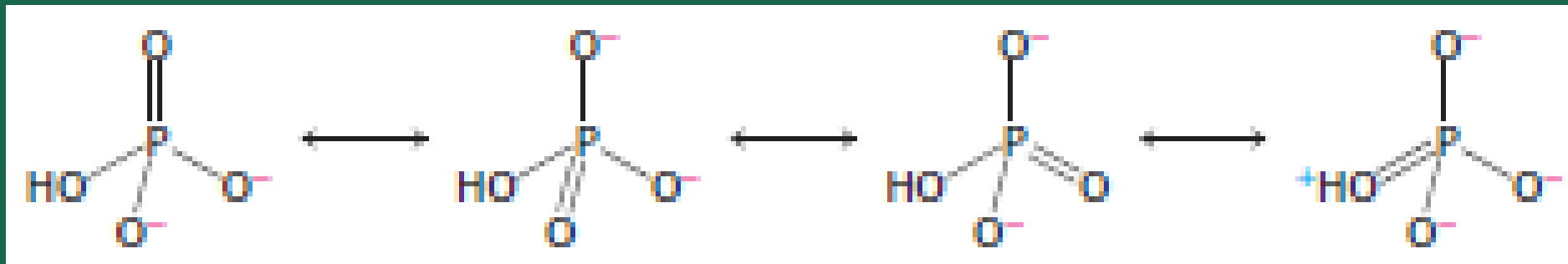
„MAKROERGICKÁ VAZBA“

- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



„MAKROERGICKÁ VAZBA“

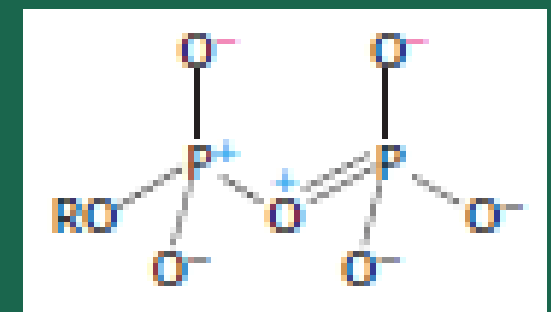
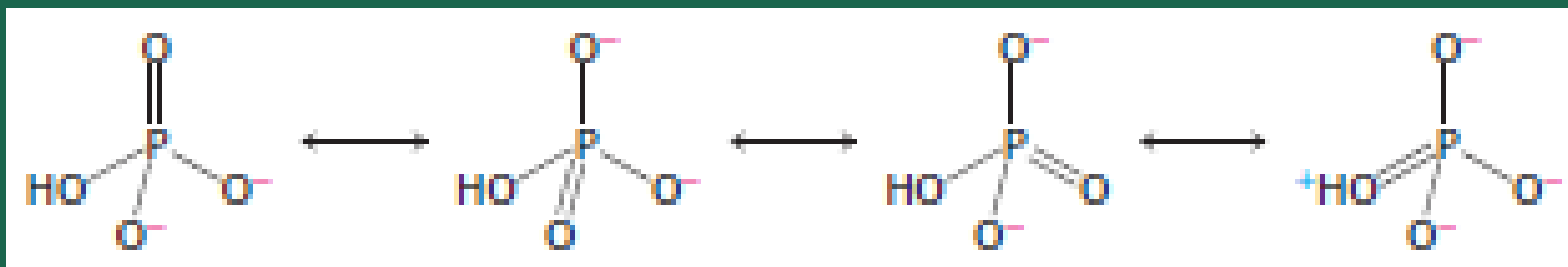
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

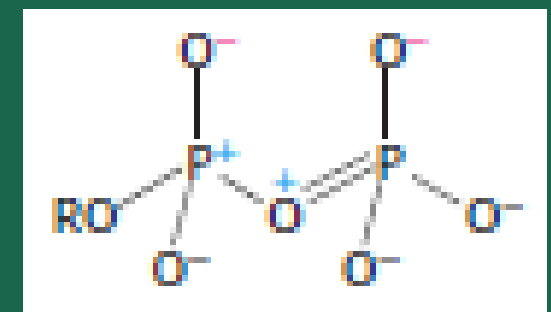
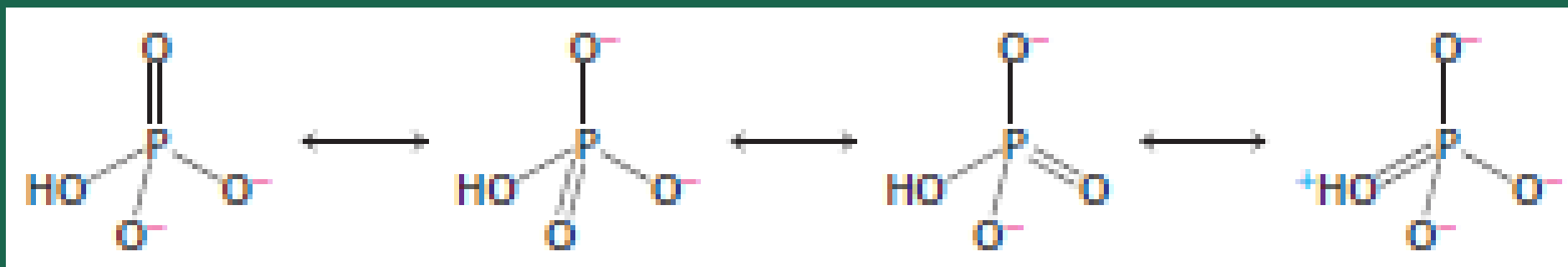
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

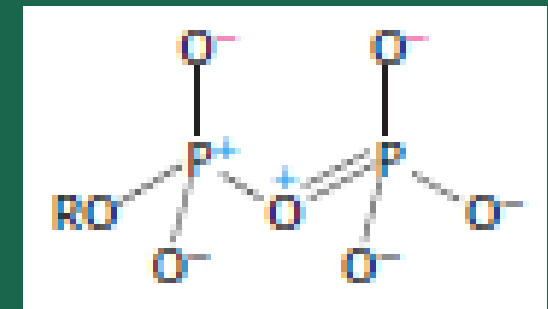
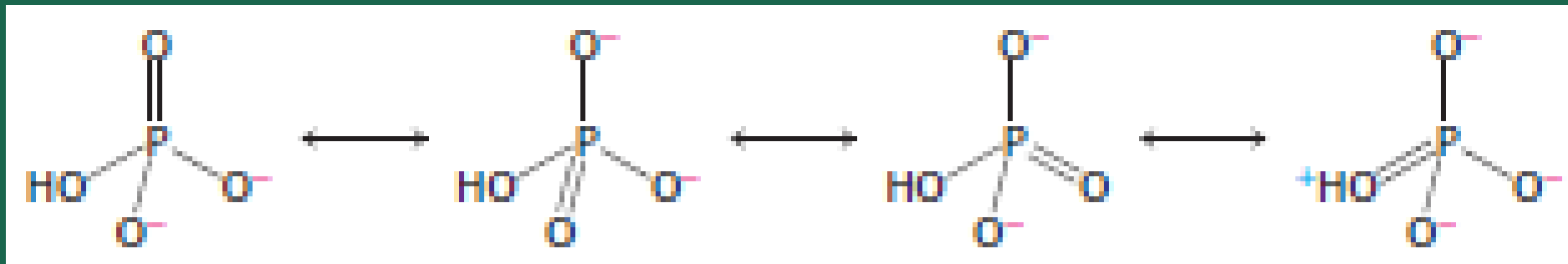
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy
 - fosfosulfáty, acylfosfáty

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

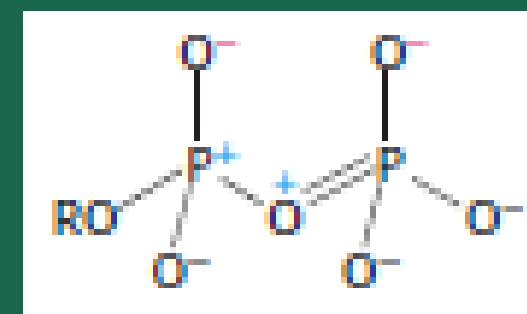
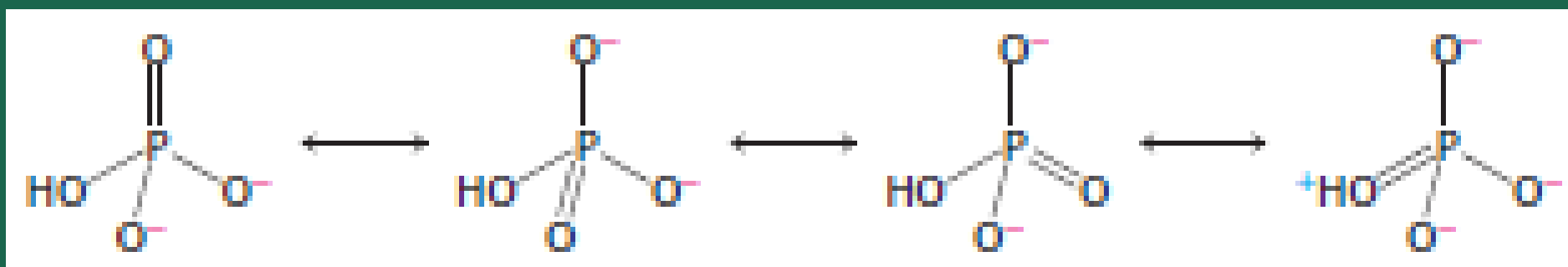
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy
 - fosfosulfáty, acylfosfáty
 - karbamoylfosfát

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

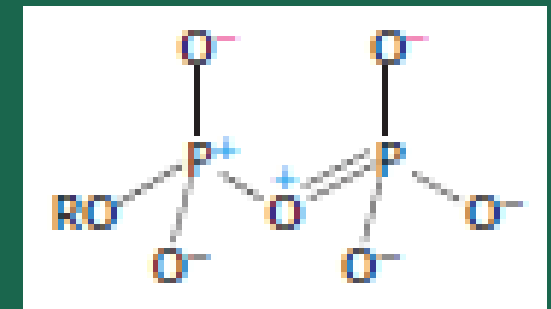
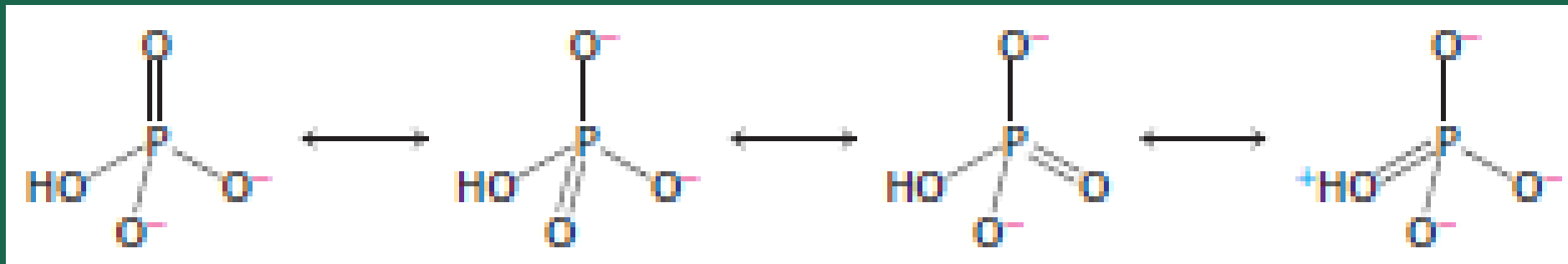
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy
 - fosfosulfáty, acylfosfáty
 - karbamoylfosfát
- fosfoguanidiny (fosfageny – fosfokreatin, fosfoarginin)

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

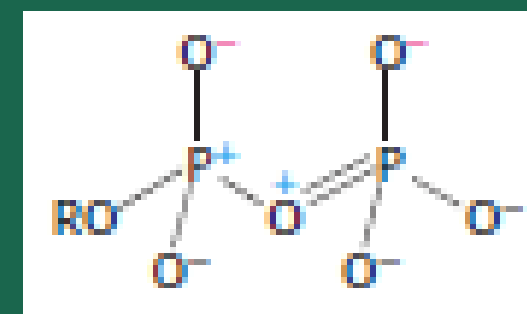
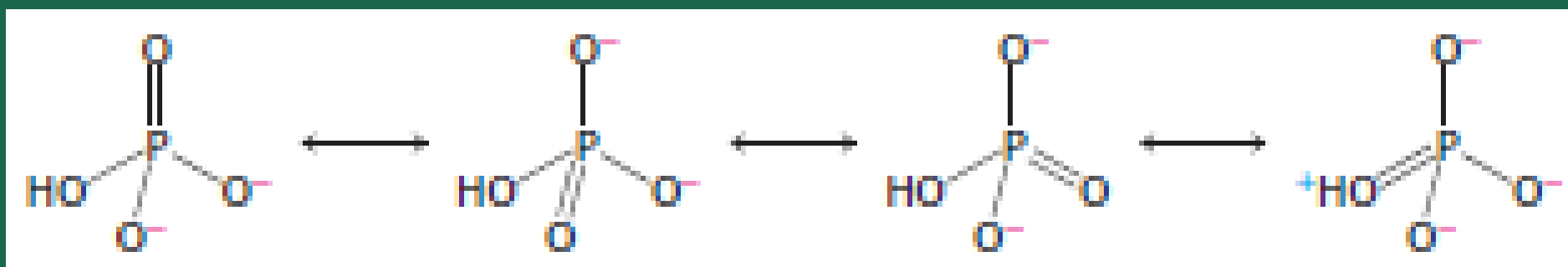
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



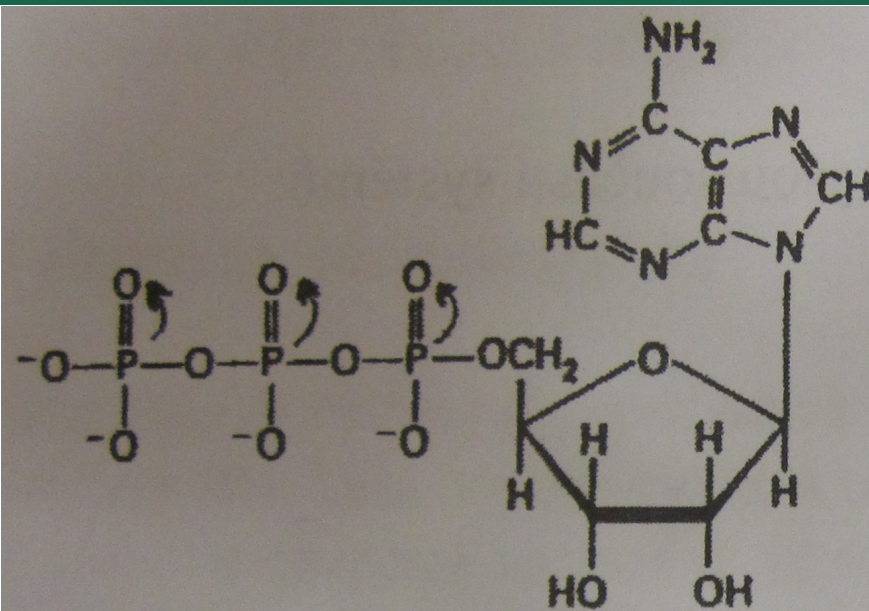
- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy
 - fosfosulfáty, acylfosfáty
 - karbamoylfosfát
- fosfoguanidiny (fosfageny – fosfokreatin, fosfoarginin)
- enolfosfáty

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

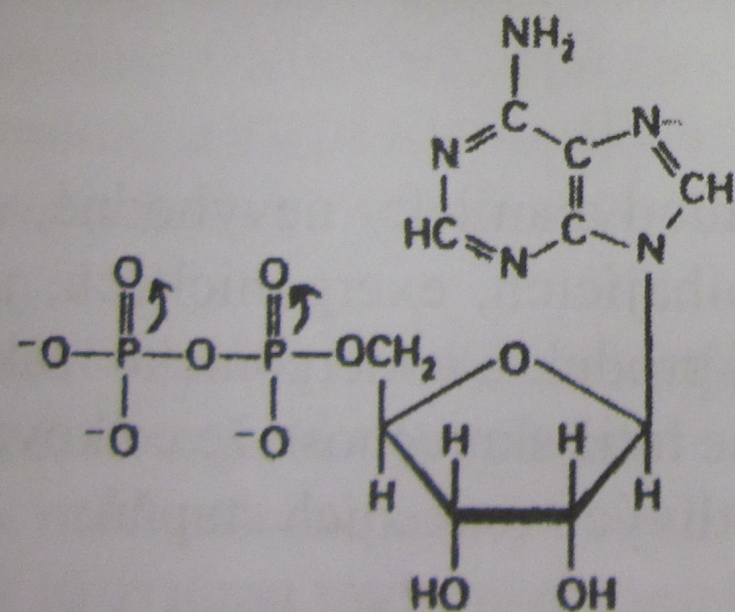
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



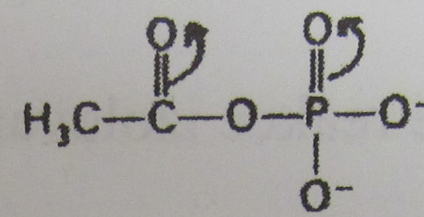
- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy
 - fosfosulfáty, acylfosfáty
 - karbamoylfosfát
- fosfoguanidiny (fosfageny – fosfokreatin, fosfoarginin)
- enolfosfáty
- thioestery



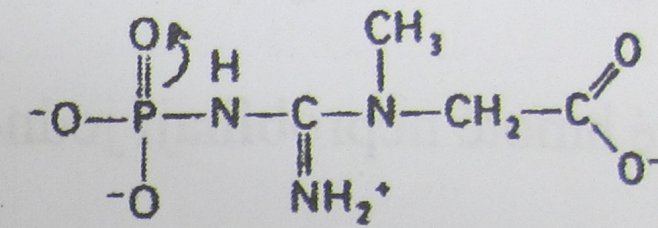
Adenosintrifosfát (ATP)



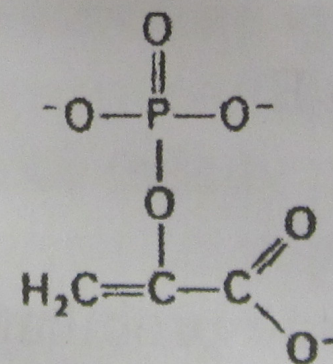
Adenosindifosfát (ADP)



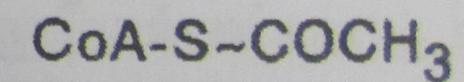
Acetylfosfát
(Acylfosfáty)



Fosfokreatin
(Fosfamidy)



Fosfoenolpyruvát
(Enolfosfáty)

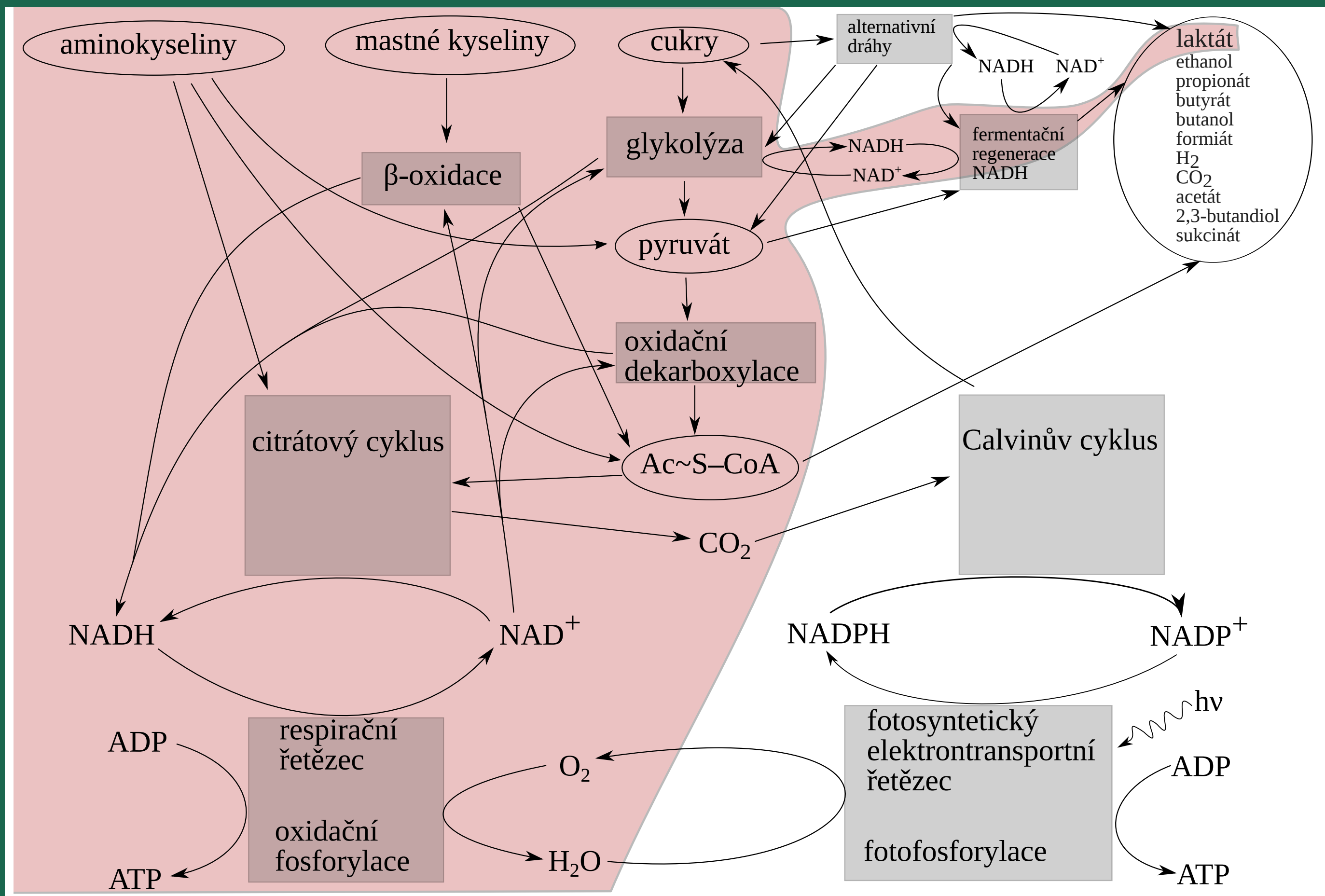


Acetylkoenzym A
(Thioestery)

Rozdělení organismů podle způsobu výživy (trofičky)

Zdroj energie	Zdroj uhlíku	
	CO₂	Organické látky
Světlo	FOTOLITOTROFNÍ zelené a purpurové sirné bakterie, řasy, sinice, zelené rostliny	FOTOORGANOTROFNÍ purpurové nesirné bakterie, autotrofní prvoci (krásnoočko)
Oxidace substrátů	CHEMOLITOTROFNÍ (anorganické substráty) sirné, železité, nitrifikační bakterie	CHEMOORGANOTROFNÍ (organické substráty) bakterie, houby, prvoci, živočichové

SCHÉMA ENERGETICKÉHO METABOLISMU



KONEC

BIOENERGETIKA

TOMÁŠ KUČERA

2012

BIOENERGETIKA

- jak organismy
 - získávají,
 - přeměňují,
 - ukládají
 - a využívají energii

TERMODYNAMIKA

- vzájemné přeměny různých druhů energie
- směřování fyzikálních a chemických pochodů
měřítko samovolnosti (uskutečnitelnosti dějů)
- rovnovážné stavy

ZÁKLADNÍ POJMY

- systém (soustava) – libovolná část prostoru uvažovaná odděleně od okolí
 - izolovaný – nevyměňuje s okolím hmotu ani energii
 - uzavřený – vyměňuje s okolím jen energii, nikoli hmotu
 - otevřený – vyměňuje s okolím hmotu i energii

ŽIVÉ SYSTÉMY JSOU VŽDY OTEVŘENÉ!

- okolí – zbytek vesmíru

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMIKY

- **Energii nelze vytvořit ani zničit.**

$$\Delta U = U_{\text{konečná}} - U_{\text{počáteční}} = Q - W$$

U — vnitřní energie soustavy

Q — teplo přijaté soustavou od okolí

W — práce vykonaná soustavou na okolí

- izobarický děj ($p = \text{konst.}$)

$$\Delta U = Q_p - \Delta(pV)$$

$$U + pV = H$$



$$\Delta H = \Delta(U + pV) = Q_p$$

p — tlak, V — objem, H — enthalpie

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

- Nelze sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru.
- Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropie**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = k \cdot \ln P$$

- ukazatel samovolnosti děje v adiabaticky izolovaných soustavách

$$\Delta S_{\text{soustava}} + \Delta S_{\text{okolí}} = \Delta S_{\text{vesmír}} > 0$$

GIBBSOVA (VOLNÁ) ENERGIE

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- koná-li systém práci, je $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- v biol. systému objemová práce zanedbatelná $\Rightarrow \Delta G = \text{max. práce}$
- reálný děj není nikdy reversibilní $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$

Práci vloženou do systému nelze celou získat zpět.

- Úbytek G je roven maximální práci, kterou může systém odevzdat při izotermicko-izobarickém ději do okolí.
 - rovnováha: $\Delta G = 0$
 - samovolný (exergonický) děj: $\Delta G < 0$ (může konat práci)
 - endergonický děj: $\Delta G > 0$

GIBBSOVA ENERGIE

- jeden z tzv. termodynamických potenciálů
 - žádná informace o rychlosti – ta dána mechanismem
 - (ne)možnost děje dána jen počátečním a konečným stavem
 - katalyzátor (enzym) může urychlit dosažení rovnováhy, ale ne změnit její stav
 - \Rightarrow možnost spřažení
- závisí na teplotě: rovnováha: $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
–	+	The reaction is both enthalpically favored (exothermic) and entropically favored. It is spontaneous (exergonic) at all temperatures.
–	–	The reaction is enthalpically favored but entropically opposed. It is spontaneous only at temperatures <i>below</i> $T = \Delta H/\Delta S$.
+	+	The reaction is enthalpically opposed (endothermic) but entropically favored. It is spontaneous only at temperatures <i>above</i> $T = \Delta H/\Delta S$.
+	–	The reaction is both enthalpically and entropically opposed. It is <i>unspontaneous</i> (endergonic) at all temperatures.

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

- pro reakci $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standardní změna G dané reakce

- konstantní člen – závisí jen na konkrétní reakci
- proměnný člen – závisí na teplotě a koncentracích reaktantů a produktů
- rovnováha: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

- ΔG^0 a K_{eq} v přímém vztahu
- 10násobná změna K_{eq} změní ΔG^0 o 5.7 kJ/mol

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{products}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactants})$$

$\Delta G_f^0 \dots \Delta G^0$ syntézy z prvků

Compound	$-\Delta G_f^0$ (kJ · mol ⁻¹)
Acetaldehyde	139.7
Acetate	369.2
Acetyl-CoA	374.1 ^a
cis-Aconitate ²⁻	920.9
CO ₂ (g)	394.4
CO ₂ (aq)	386.2
HCO ₃ ⁻	587.1
Citrate ²⁻	1166.6
Dihydroxyacetone ²⁻	1293.2
Ethanol	181.5
Fructose	915.4
Fructose-6-phosphate ²⁻	1758.3
Fructose-1,6-bisphosphate ⁴⁻	2600.8
Fumarate ²⁻	604.2
α-D-Glucose	917.2
Glucose-6-phosphate ²⁻	1760.3
Glyceraldehyde-3-phosphate ²⁻	1285.6
H ⁺	0.0

H ₂ (g)	0.0
H ₂ O(l)	237.2
Isocitrate ²⁻	1160.0
α-Ketoglutarate ²⁻	798.0
Lactate ⁻	516.6
L-Malate ²⁻	845.1
OH ⁻	157.3
Oxaloacetate ²⁻	797.2
Phosphoenolpyruvate ²⁻	1269.5
2-Phosphoglycerate ²⁻	1285.6
3-Phosphoglycerate ²⁻	1515.7
Pyruvate ⁻	474.5
Succinate ²⁻	690.2
Succinyl-CoA	686.7 ^a

^aFor formation from free elements + free CoA (coenzyme A).

Source: Metzler, D.E., *Biochemistry, The Chemical Reactions of Living Cells* (2nd ed.), pp. 290–291, Harcourt/Academic Press (2001).

ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

- standardní stav
 - aktivita 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemický standardní stav
 - aktivita vody = 1
 - pH = 7
 - látky podléhající acidobazické disociaci: c = celková c všech forem při pH = 7

SPŘAŽENÉ REAKCE



$$\Delta G_1$$



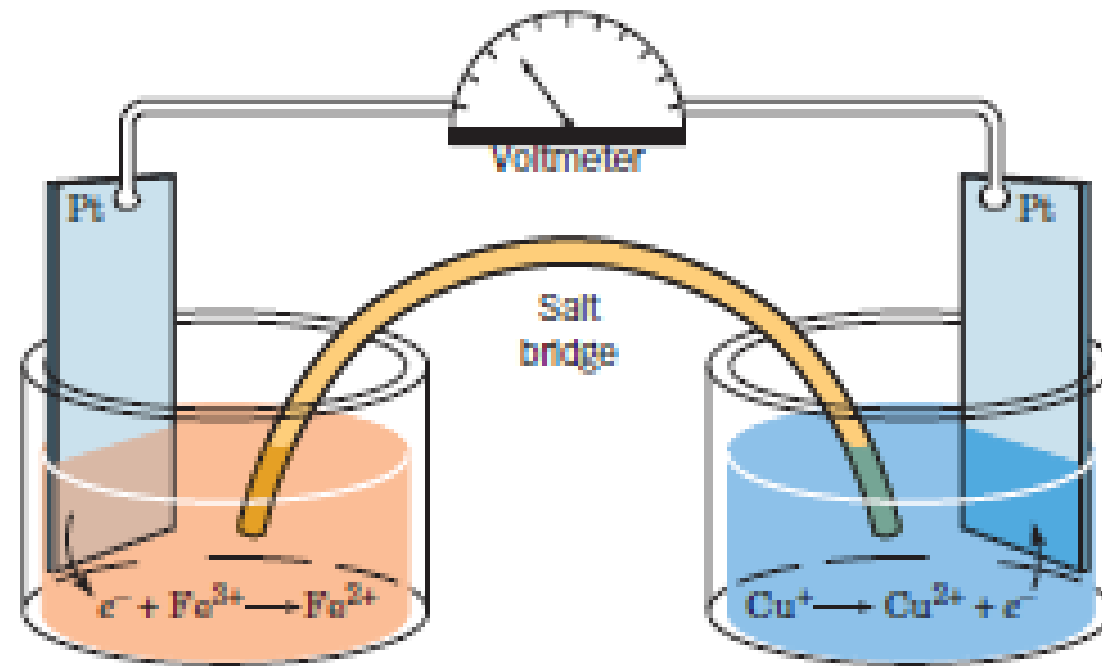
$$\Delta G_2$$



$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$$

			$\Delta G^{0'} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
Endergonická reakce:	glukosa + P _i	\rightleftharpoons glukosa-6-fosfát + H ₂ O	+13,8
Exergonická reakce:	ATP + H ₂ O	\rightleftharpoons ADP + P _i	−30,5
<hr/>			
Spřažená reakce:	glukosa + ATP	\rightleftharpoons glukosa-6-fosfát + ADP	−16,7

REDOXNÍ POTENCIÁL



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

- E jako energetická škála

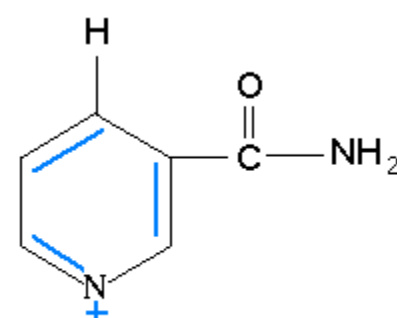
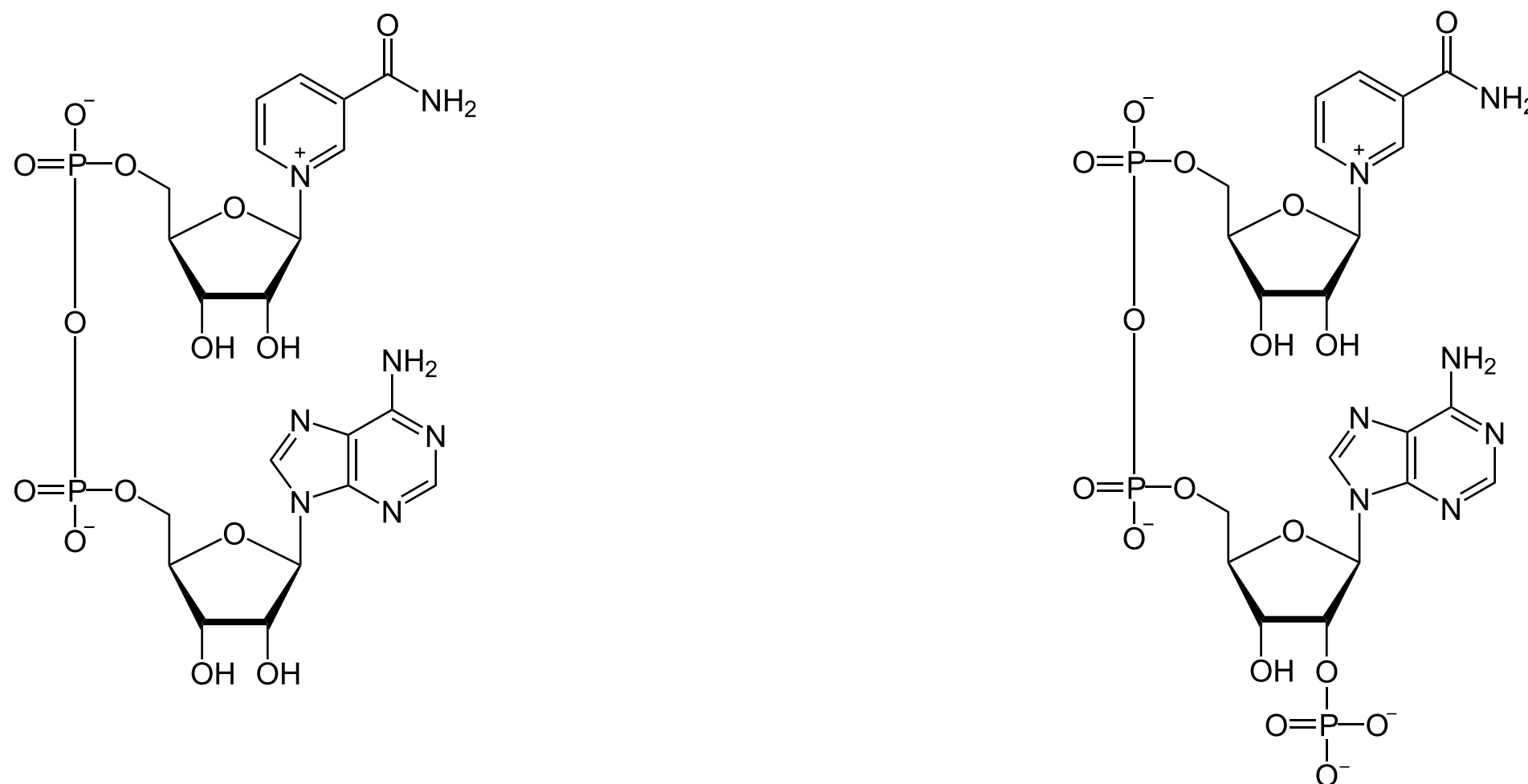
Redukovaná forma	Oxidovaná forma	E ^{0'} (V)		ΔG ^{0'}	
acetaldehyd	acetát	-0,60	– hodnoty (reduktans) +ne ⁻ -ne ⁻ ↓ ↑	vyšší	exergonický děj ↑ ↓ ↑ endergonický děj
H ₂	2H ⁺	-0,42			
isocitrát	2-oxoglutarát + CO ₂	-0,38			
glutathion-SH	glutathion-SS	-0,34			
NADH + H ⁺	NAD ⁺	-0,32			
glyceraldehyd-3-fosfát + H ₃ P0 ₄	1,3-bisfosfoglycerát	-0,28			
FADH ₂	FAD	-0,20			
laktát	pyruvát	-0,19			
malát	oxalacetát	-0,17			
cytochrom b (Fe ²⁺)	cytochrom b (Fe ³⁺)	0,00			
sukcinát	fumarát	+0,03			
dihydroubichinon	ubichinon	+0,10			
cytochrom c (Fe ²⁺)	cytochrom c (Fe ³⁺)	+0,26			
H ₂ O ₂	O ₂	+0,29	+ hodnoty (oxidans)		
H ₂ O	½ O ₂	+0,82		nižší	

REDOXNÍ POTENCIÁL

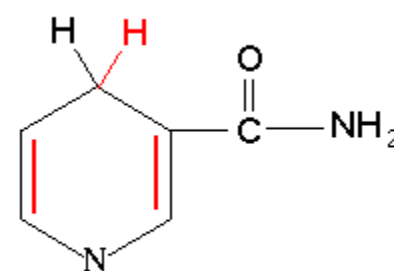
- $E^0 = 0V$ pro standardní vodíkový poločlánek (elektrodu)
 - H^+ při pH 0, 25 °C, 1 atm v rovnováze s elektrodou z Pt černi sycenou H_2
 - $pH = 7 \Rightarrow E^{0'} = -0.421V$

NAD(P)⁺

NIKOTINAMIDADENIN DINUKLEOTID(FOSFÁT)



nicotinamide



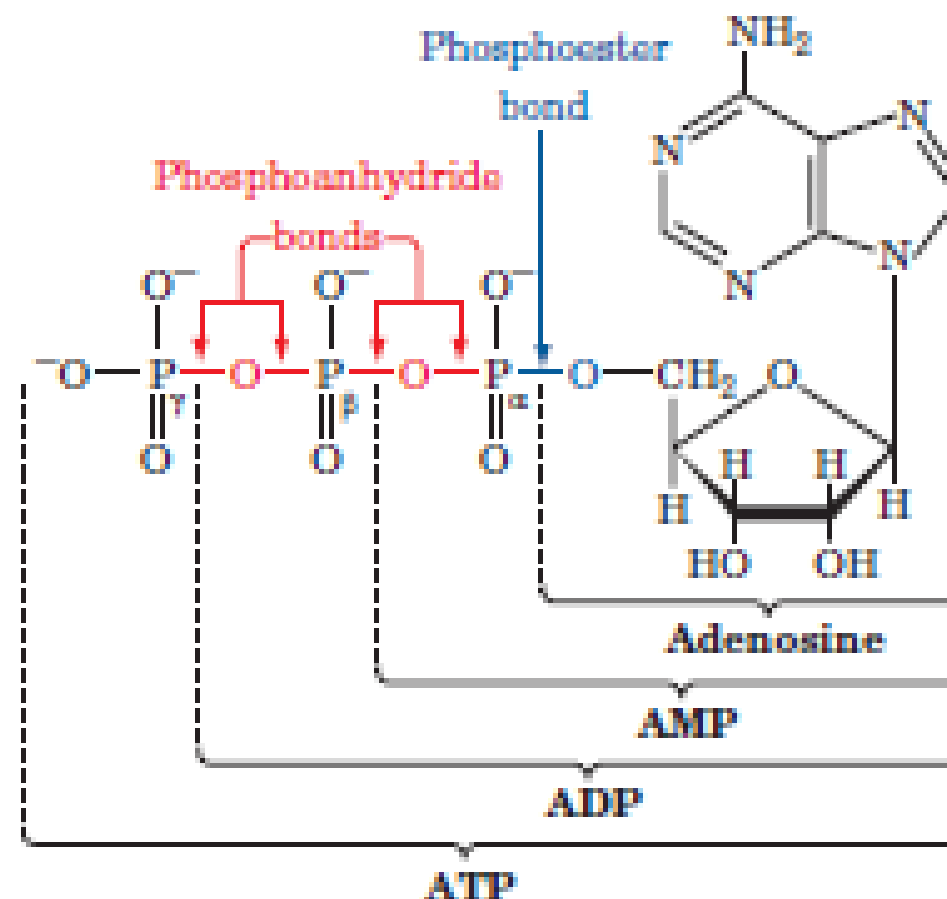
nicotinamide with extra H

MAKROERGICKÉ SLOUČENINY

- jejich hydrolýza pohání endergonické reakce
- obsahují „makroergickou vazbu“

ATP

- centrální role (univerzální „energetická měna“ buňky)
- 3 fosfátové skupiny vázané 1 fosfoesterovou a 2 fosfoanhydridovými vazbami



ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
reakce přenosu fosforýlu – obrovský metabolický význam
- $ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $ATP + H_2O \longrightarrow AMP + PP_i$
 $PP_i + H_2O \longrightarrow 2 P_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- kinetická stabilita, termodynamická nestabilita (vysoké ΔG^0)
- energetický náboj buňky (obvykle 0,8–0,95)
$$\frac{[ATP] + \frac{1}{2}[ADP]}{[ATP] + [ADP] + [AMP]}$$
- adenylátkinasa
 $ATP + AMP \rightleftharpoons 2 ADP$
- ATP se obnovuje za pomoci ještě exergoničtějších reakcí

SPŘAŽENÉ REAKCE

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1,36}} = 1,15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$
 $\Delta G^{0'} = -3,3 \text{ kcal/mol}$

-

$$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2,67 \times 10^2$$

- v rovnováze:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

-

$$\frac{[B]}{[A]} = 2,67 \times 10^2 \times 500 = 1,34 \times 10^5$$

- rovnovážný poměr B/A je 10^8 krát vyšší!
- hydrolýza n molekul ATP – poměr 10^n krát vyšší!

SPOTŘEBA ATP

- „nízkoenergetické“ fosforylované sloučeniny
- vzájemné přeměny NTP
 - tvorba CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nukleosiddifosfátkinasa
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- děje založené na konformačních změnách proteinů
 - skládání (*folding*) proteinů
 - aktivní transport
 - pohyby

VZNIK ATP

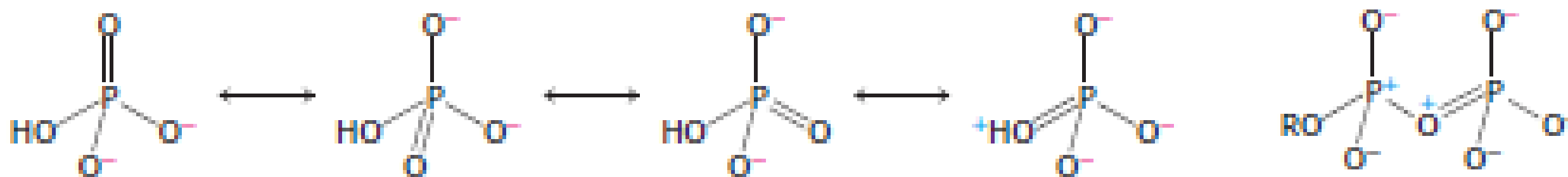
- substrátová fosforylace
- oxidační fosforylace (foto-fosforylace)
- adenylátkinasová reakce
- fosfageny

METABOLICKÝ OBRAT ATP

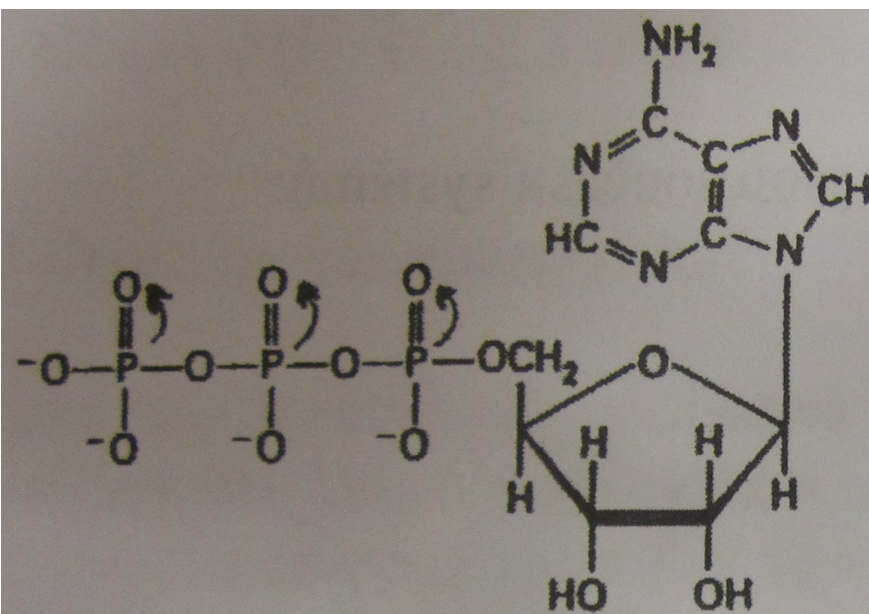
- průměrný dospělý jedinec v klidu
kolem 3 mol/h (1,5 kg/h), tj. kolem 40 kg/den
- intenzivní námaha – až 0,5 kg/min

„MAKROERGICKÁ VAZBA“

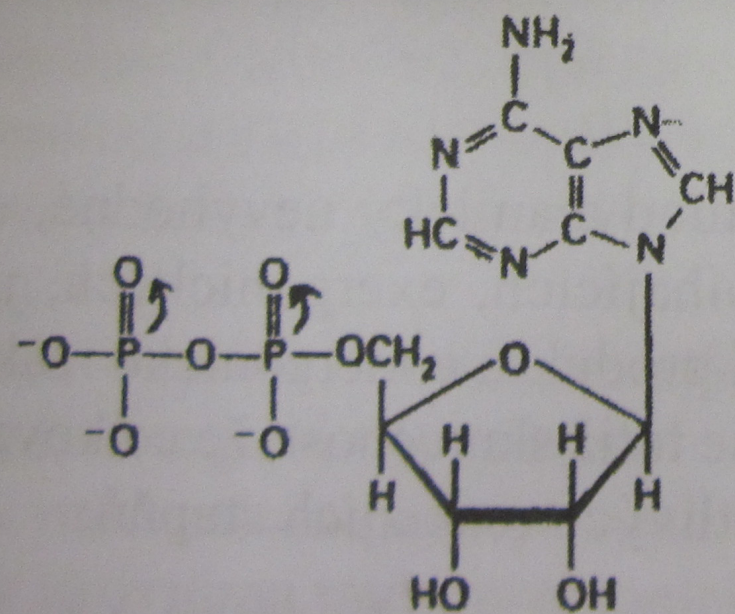
- fosfoanhydridy
 - rezonanční stabilizace
 - elektrostatická repulze



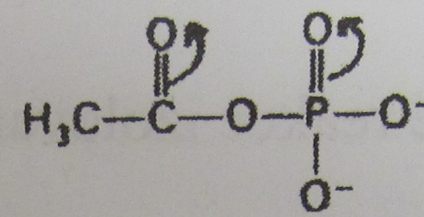
- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy
 - fosfosulfáty, acylfosfáty
 - karbamoylfosfát
- fosfoguanidiny (fosfageny – fosfokreatin, fosfoarginin)
- enolfosfáty
- thioestery



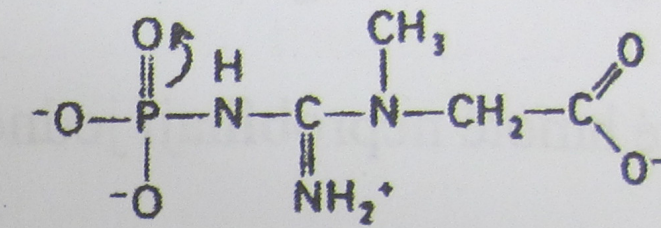
Adenosintrifosfát (ATP)



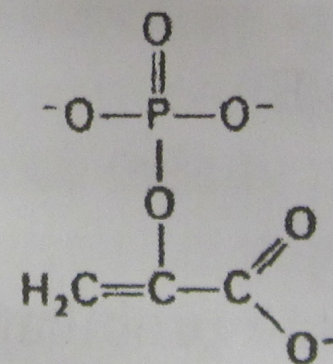
Adenosindifosfát (ADP)



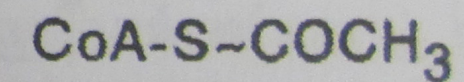
Acetylfosfát
(Acylfosfáty)



Fosfokreatin
(Fosfamidy)



Fosfoenolpyruvát
(Enolfosfáty)

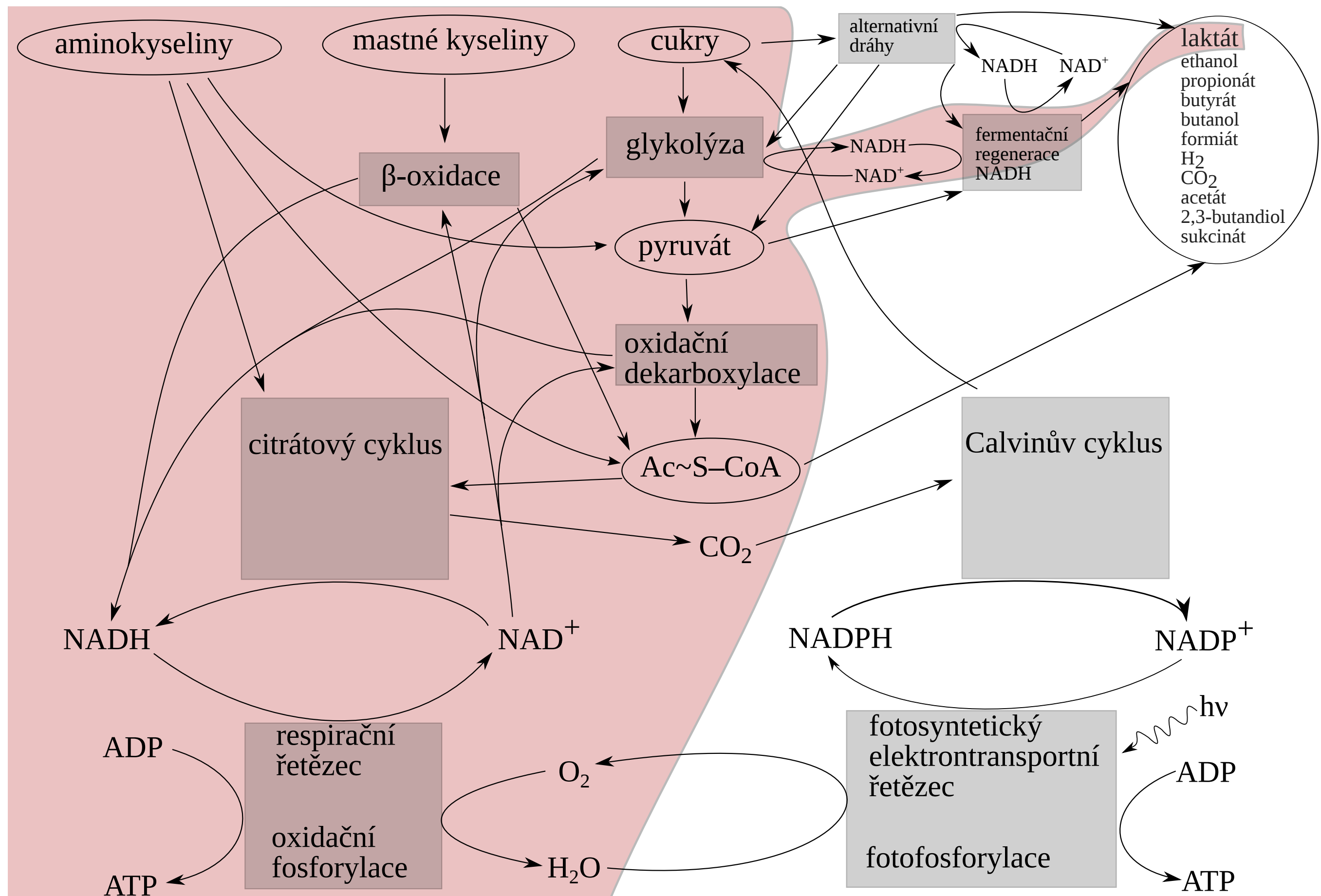


Acetylkoenzym A
(Thioestery)

Rozdělení organismů podle způsobu výživy (trofičky)

Zdroj energie	Zdroj uhlíku	
	CO₂	Organické látky
Světlo	FOTOLITOTROFNÍ zelené a purpurové sirné bakterie, řasy, sinice, zelené rostliny	FOTOORGANOTROFNÍ purpurové nesirné bakterie, autotrofní prvoci (krásnoočko)
Oxidace substrátů	CHEMOLITOTROFNÍ (anorganické substráty) sirné, železité, nitrifikační bakterie	CHEMOORGANOTROFNÍ (organické substráty) bakterie, houby, prvoci, živočichové

SCHÉMA ENERGETICKÉHO METABOLISMU



KONEC

BIOENERGETICS

BIOENERGETICS

- how organisms
 - gain,
 - transform,
 - store
 - and utilize energy

THERMODYNAMICS

THERMODYNAMICS

- mutual conversions of different energy types
- directions of physical and chemical processes
measure of spontaneity (possibility) of processes
- equilibrium states

THERMODYNAMICS

- mutual conversions of different energy types
- directions of physical and chemical processes
measure of spontaneity (possibility) of processes
- equilibrium states

BASIC CONCEPTS

THERMODYNAMICS

- mutual conversions of different energy types
- directions of physical and chemical processes
measure of spontaneity (possibility) of processes
- equilibrium states

BASIC CONCEPTS

- **system** – an arbitrary part of space considered apart of its surroundings

THERMODYNAMICS

- mutual conversions of different energy types
- directions of physical and chemical processes
measure of spontaneity (possibility) of processes
- equilibrium states

BASIC CONCEPTS

- **system** – an arbitrary part of space considered apart of its surroundings
 - **isolated** – cannot exchange neither matter nor energy with the surroundings
 - **closed** – exchanges only energy, not matter
 - **isolated** – exchanges both energy and matter

THERMODYNAMICS

- mutual conversions of different energy types
- directions of physical and chemical processes
measure of spontaneity (possibility) of processes
- equilibrium states

BASIC CONCEPTS

- **system** – an arbitrary part of space considered apart of its surroundings
 - **isolated** – cannot exchange neither matter nor energy with the surroundings
 - **closed** – exchanges only energy, not matter
 - **isolated** – exchanges both energy and matter

LIVING SYSTEMS ARE ALWAYS OPEN!

THERMODYNAMICS

- mutual conversions of different energy types
- directions of physical and chemical processes
measure of spontaneity (possibility) of processes
- equilibrium states

BASIC CONCEPTS

- **system** – an arbitrary part of space considered apart of its surroundings
 - **isolated** – cannot exchange neither matter nor energy with the surroundings
 - **closed** – exchanges only energy, not matter
 - **isolated** – exchanges both energy and matter

LIVING SYSTEMS ARE ALWAYS OPEN!

- **surroundings** – the rest of the universe

FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

- Energy can neither be created nor destroyed.

FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

- Energy can neither be created nor destroyed.

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = Q - W$$

U — the system energy

Q — the heat absorbed by the system from the surroundings

W — work done by the system on the surroundings

FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

- Energy can neither be created nor destroyed.

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = Q - W$$

U — the system energy

Q — the heat absorbed by the system from the surroundings

W — work done by the system on the surroundings

- isobaric process ($p = \text{const.}$)

FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

- Energy can neither be created nor destroyed.

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = Q - W$$

U — the system energy

Q — the heat absorbed by the system from the surroundings

W — work done by the system on the surroundings

- isobaric process ($p = \text{const.}$)

$$\Delta U = Q_p - \Delta(pV)$$

$$U + pV = H$$



$$\Delta H = \Delta(U + pV) = Q_p$$

p — pressure, V — volume, H — enthalpy

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.
- No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a body of lower temperature to a body of higher temperature.

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.
- No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a body of lower temperature to a body of higher temperature.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.
- No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a body of lower temperature to a body of higher temperature.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropy**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.
- No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a body of lower temperature to a body of higher temperature.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropy**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = k \cdot \ln P$$

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.
- No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a body of lower temperature to a body of higher temperature.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropy**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = k \cdot \ln P$$

- an indicator of process spontaneity only in adiabatically isolated systems

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.
- No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a body of lower temperature to a body of higher temperature.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropy**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = k \cdot \ln P$$

- an indicator of process spontaneity only in adiabatically isolated systems

$$\Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} = \Delta S_{\text{universe}} > 0$$

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- the system does a work, then $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- the system does a work, then $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- in a biol. system, pV -work unimportant $\Rightarrow \Delta G = \text{max. work}$

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- the system does a work, then $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$

$$T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$$

- in a biol. system, pV -work unimportant $\Rightarrow \Delta G = \text{max. work}$
- a real process is never reversible $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$ The work put into any system can never be fully recovered

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- the system does a work, then $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$
 $T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$
 - in a biol. system, pV -work unimportant $\Rightarrow \Delta G = \text{max. work}$
 - a real process is never reversible $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$ **The work put into any system can never be fully recovered**
- G decrease in a biological process represents its **maximum recoverable work**.

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- the system does a work, then $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$
 $T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$
 - in a biol. system, pV -work unimportant $\Rightarrow \Delta G = \text{max. work}$
 - a real process is never reversible $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$ **The work put into any system can never be fully recovered**
- G decrease in a biological process represents its **maximum recoverable work**.
 - equilibrium: $\Delta G = 0$

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- the system does a work, then $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$
 $T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$
 - in a biol. system, pV -work unimportant $\Rightarrow \Delta G = \text{max. work}$
 - a real process is never reversible $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$ **The work put into any system can never be fully recovered**
- G decrease in a biological process represents its **maximum recoverable work**.
 - equilibrium: $\Delta G = 0$
 - spontaneous (exergonic) process: $\Delta G < 0$ (it can do work)

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- the system does a work, then $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$
 $T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$
 - in a biol. system, pV -work unimportant $\Rightarrow \Delta G = \text{max. work}$
 - a real process is never reversible $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$ **The work put into any system can never be fully recovered**
- G decrease in a biological process represents its **maximum recoverable work**.
 - equilibrium: $\Delta G = 0$
 - spontaneous (exergonic) process: $\Delta G < 0$ (it can do work)
 - endergonic process: $\Delta G > 0$

FREE ENERGY

- one of the “thermodynamic potentials”

FREE ENERGY

- one of the "thermodynamic potentials"
 - no information about the rate – it is given by the mechanism

FREE ENERGY

- one of the "thermodynamic potentials"
 - no information about the rate – it is given by the mechanism
 - (non-)possibility of a process given only by the initial and final states

FREE ENERGY

- one of the "thermodynamic potentials"
 - no information about the rate – it is given by the mechanism
 - (non-)possibility of a process given only by the initial and final states
 - a catalyst (enzyme) can only accelerate equilibrium attainment, not change its state

FREE ENERGY

- one of the "thermodynamic potentials"
 - no information about the rate – it is given by the mechanism
 - (non-)possibility of a process given only by the initial and final states
 - a catalyst (enzyme) can only accelerate equilibrium attainment, not change its state
 - \Rightarrow coupling is possible

FREE ENERGY

- one of the "thermodynamic potentials"
 - no information about the rate – it is given by the mechanism
 - (non-)possibility of a process given only by the initial and final states
 - a catalyst (enzyme) can only accelerate equilibrium attainment, not change its state
 - \Rightarrow coupling is possible
- depends on temperature: equilibrium: $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

FREE ENERGY

- one of the "thermodynamic potentials"
 - no information about the rate – it is given by the mechanism
 - (non-)possibility of a process given only by the initial and final states
 - a catalyst (enzyme) can only accelerate equilibrium attainment, not change its state
 - \Rightarrow coupling is possible
- depends on temperature: equilibrium: $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
–	+	The reaction is both enthalpically favored (exothermic) and entropically favored. It is spontaneous (exergonic) at all temperatures.
–	–	The reaction is enthalpically favored but entropically opposed. It is spontaneous only at temperatures <i>below</i> $T = \Delta H / \Delta S$.
+	+	The reaction is enthalpically opposed (endothermic) but entropically favored. It is spontaneous only at temperatures <i>above</i> $T = \Delta H / \Delta S$.
+	–	The reaction is both enthalpically and entropically opposed. It is <i>unspontaneous</i> (endergonic) at all temperatures.

CHEMICAL EQUILIBRIA

- for a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standard G change of the reaction

CHEMICAL EQUILIBRIA

- for a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standard G change of the reaction

- constant term — depends only on the reaction

CHEMICAL EQUILIBRIA

- for a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standard G change of the reaction

- constant term — depends only on the reaction
- variable term — depends on temperature and concentrations of reactants and products

CHEMICAL EQUILIBRIA

- for a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standard G change of the reaction

- constant term — depends only on the reaction
- variable term — depends on temperature and concentrations of reactants and products
- equilibrium: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

CHEMICAL EQUILIBRIA

- for a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standard G change of the reaction

- constant term — depends only on the reaction
- variable term — depends on temperature and concentrations of reactants and products
- equilibrium: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

- ΔG^0 and K_{eq} directly related

CHEMICAL EQUILIBRIA

- for a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standard G change of the reaction

- constant term — depends only on the reaction
- variable term — depends on temperature and concentrations of reactants and products
- equilibrium: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

- ΔG^0 and K_{eq} directly related
- 10-fold change in K_{eq} changes ΔG^0 by 5.7 kJ/mol

FREE ENERGY CHANGES

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{products}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactants})$$

ΔG_f^0 ... ΔG^0 of formation

FREE ENERGY CHANGES

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{products}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactants})$$

ΔG_f^0 ... ΔG^0 of formation

Compound	$-\Delta G_f^0$ (kJ · mol ⁻¹)
Acetaldehyde	139.7
Acetate	369.2
Acetyl-CoA	374.1 ^a
cis-Aconitate ²⁻	920.9
CO ₂ (g)	394.4
CO ₂ (aq)	386.2
HCO ₃ ⁻	587.1
Citrate ²⁻	1166.6
Dihydroxyacetone ²⁻	1293.2
Ethanol	181.5
Fructose	915.4
Fructose-6-phosphate ²⁻	1758.3
Fructose-1,6-bisphosphate ⁴⁻	2600.8
Fumarate ²⁻	604.2
α-D-Glucose	917.2
Glucose-6-phosphate ²⁻	1760.3
Glyceraldehyde-3-phosphate ²⁻	1285.6
H ⁺	0.0

H ₂ (g)	0.0
H ₂ O(l)	237.2
Isocitrate ²⁻	1160.0
α-Ketoglutarate ²⁻	798.0
Lactate ⁻	516.6
L-Malate ²⁻	845.1
OH ⁻	157.3
Oxaloacetate ²⁻	797.2
Phosphoenolpyruvate ²⁻	1269.5
2-Phosphoglycerate ²⁻	1285.6
3-Phosphoglycerate ²⁻	1515.7
Pyruvate ⁻	474.5
Succinate ²⁻	690.2
Succinyl-CoA	686.7 ^a

^aFor formation from free elements + free CoA (coenzyme A).

Source: Metzler, D.E., *Biochemistry, The Chemical Reactions of Living Cells* (2nd ed.), pp. 290–291, Harcourt/Academic Press (2001).

FREE ENERGY CHANGES

- standard state

FREE ENERGY CHANGES

- standard state
 - activity 1 mol/l

FREE ENERGY CHANGES

- standard state
 - activity 1 mol/l
 - 25 °C

FREE ENERGY CHANGES

- standard state
 - activity 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm

FREE ENERGY CHANGES

- standard state
 - activity 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemical standard state

FREE ENERGY CHANGES

- standard state
 - activity 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemical standard state
 - water activity = 1

FREE ENERGY CHANGES

- standard state
 - activity 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemical standard state
 - water activity = 1
 - pH = 7

FREE ENERGY CHANGES

- standard state
 - activity 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemical standard state
 - water activity = 1
 - pH = 7
 - substances undergoing acidobasic dissociation: c = total c of all species at pH = 7

COUPLED REACTIONS

COUPLED REACTIONS



COUPLED REACTIONS



COUPLED REACTIONS



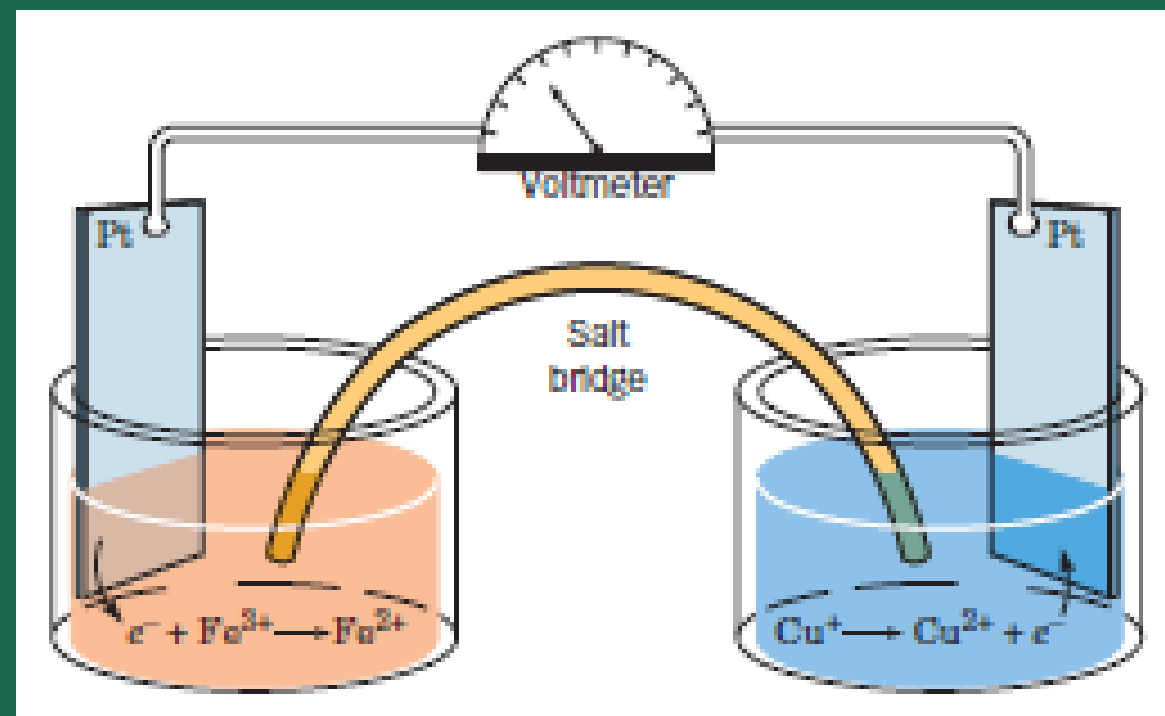
			$\Delta G^{0'} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
Endergonic reaction:	glucose + P _i	\rightleftharpoons glucose-6-phosphate + H ₂ O	+13,8
Exergonic reaction:	ATP + H ₂ O	\rightleftharpoons ADP + P _i	-30,5
<hr/>			
Coupled reaction:	glucose + ATP	\rightleftharpoons glucose-6-phosphate + ADP	-16,7

REDOX POTENTIAL

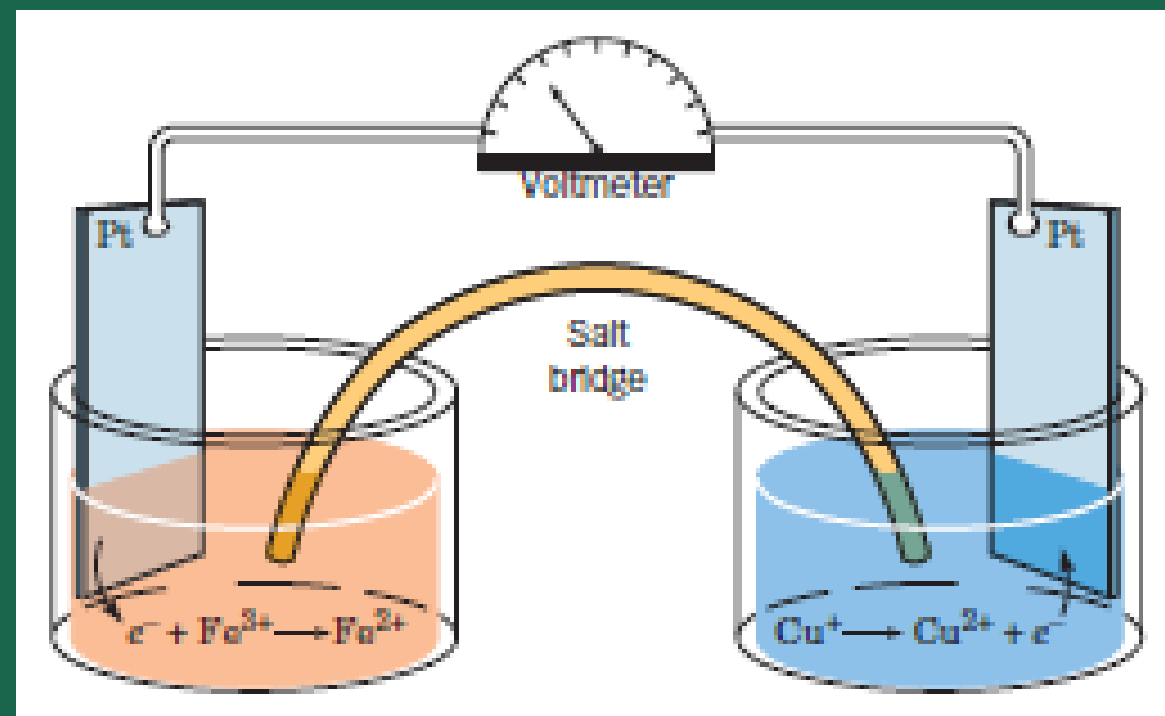
REDOX POTENTIAL



REDOX POTENTIAL

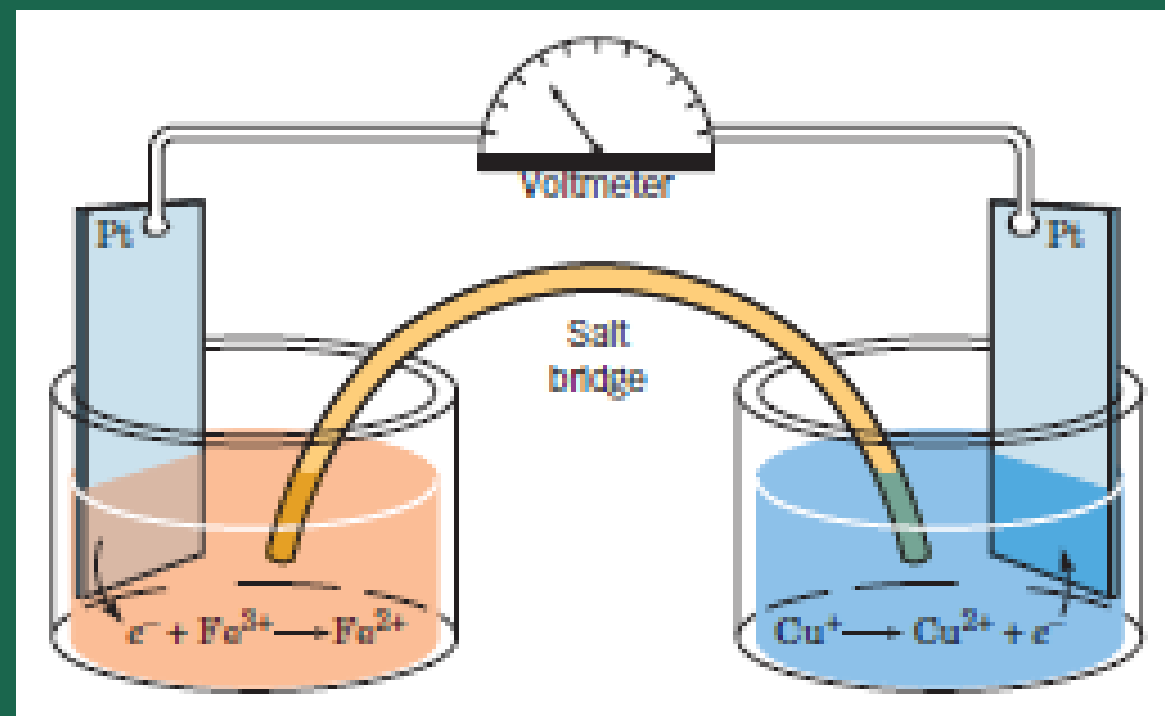


REDOX POTENTIAL



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

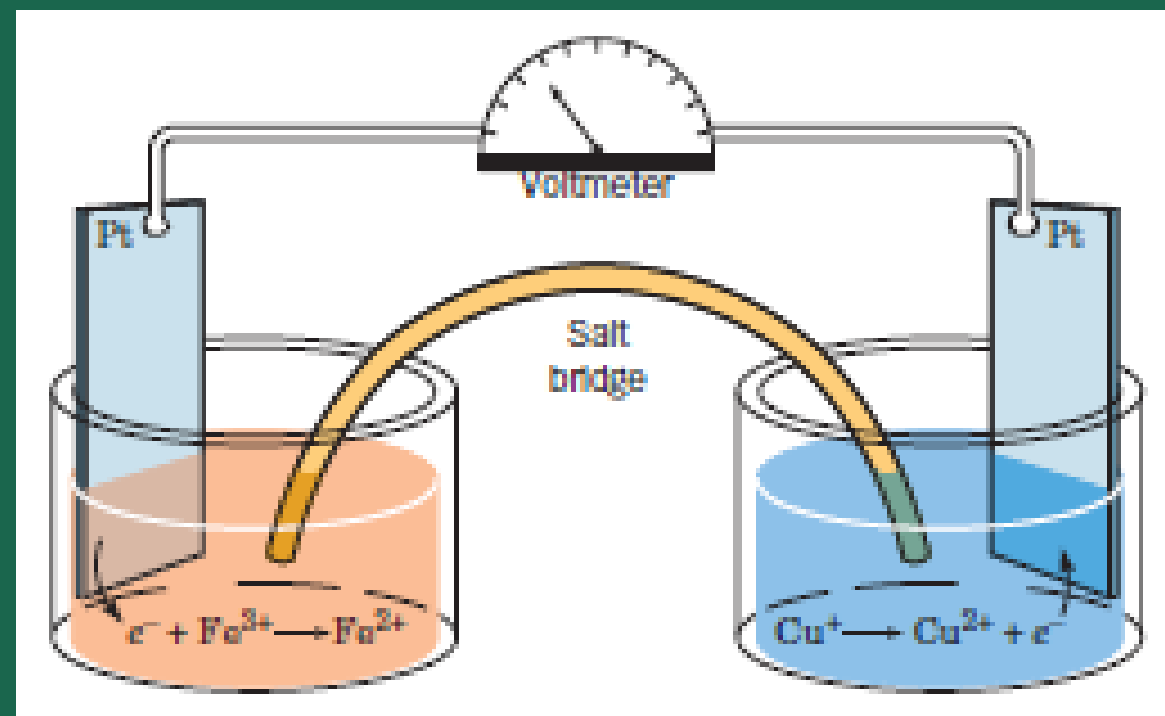
REDOX POTENTIAL



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

$$\Delta G = -W' = -W_{\text{el}} = -nF \Delta E$$

REDOX POTENTIAL



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

$$\Delta G = -W' = -W_{\text{el}} = -nF \Delta E$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

REDOX POTENTIAL

- E as an energy scale

REDOX POTENTIAL

- E as an energy scale

Reduced form	Oxidized form	E ^{0'} (V)		ΔG ^{0'}	
acetaldehyde	acetate	-0,60	<div><div>– values (reductant)</div><div><div>↑</div><div>↓</div></div><div><div>+ne[–]</div><div>–ne[–]</div></div><div><div>+ values (oxidant)</div></div></div>	higher	<div><div>exergonic reaction</div><div>endergonic reaction</div></div>
H ₂	2H ⁺	-0,42			
isocitrate	2-oxoglutarate + CO ₂	-0,38			
glutathione-SH	glutathione-SS	-0,34			
NADH + H ⁺	NAD ⁺	-0,32			
glyceraldehyde-3-phosphate + H ₃ PO ₄	1,3-bisphosphoglycerate	-0,28			
FADH ₂	FAD	-0,20			
lactate	pyruvate	-0,19			
malate	oxalacetate	-0,17			
cytochrome b (Fe ²⁺)	cytochrome b (Fe ³⁺)	0,00			
succinate	fumarate	+0,03			
dihydroubiquinone	ubiquinone	+0,10			
cytochrome c (Fe ²⁺)	cytochrome c (Fe ³⁺)	+0,26			
H ₂ O ₂	O ₂	+0,29			
H ₂ O	½ O ₂	+0,82		lower	

REDOX POTENTIAL

- $E^0 = 0V$ for standard hydrogen half-reaction (electrode)

REDOX POTENTIAL

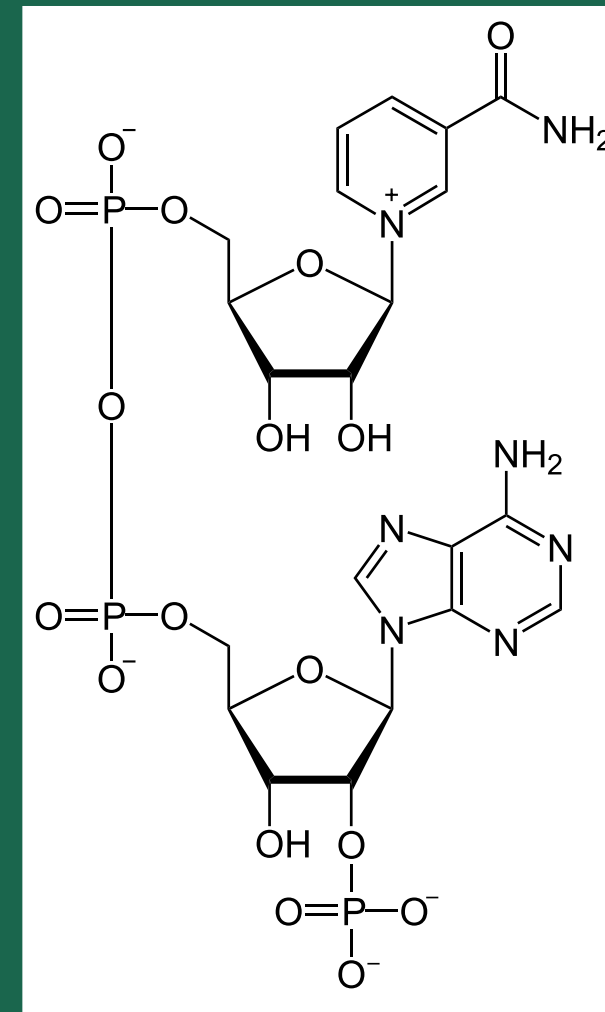
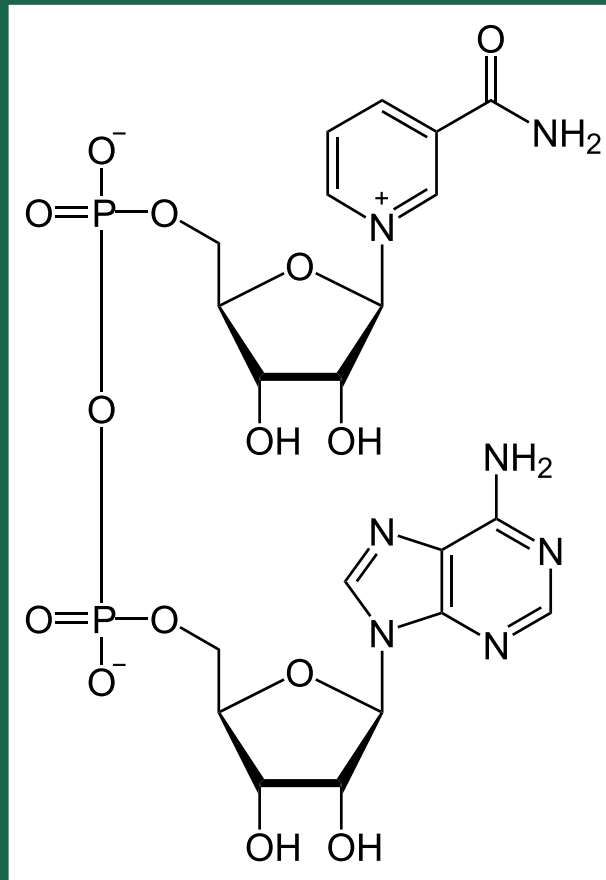
- $E^0 = 0V$ for standard hydrogen half-reaction (electrode)
 - H^+ at pH 0, 25 °C, 1 atm in equilibrium with Pt-black electrode saturated with H_2

REDOX POTENTIAL

- $E^0 = 0V$ for standard hydrogen half-reaction (electrode)
 - H^+ at pH 0, 25 °C, 1 atm in equilibrium with Pt-black electrode saturated with H_2
 - $pH = 7 \Rightarrow E^{0'} = -0.421V$

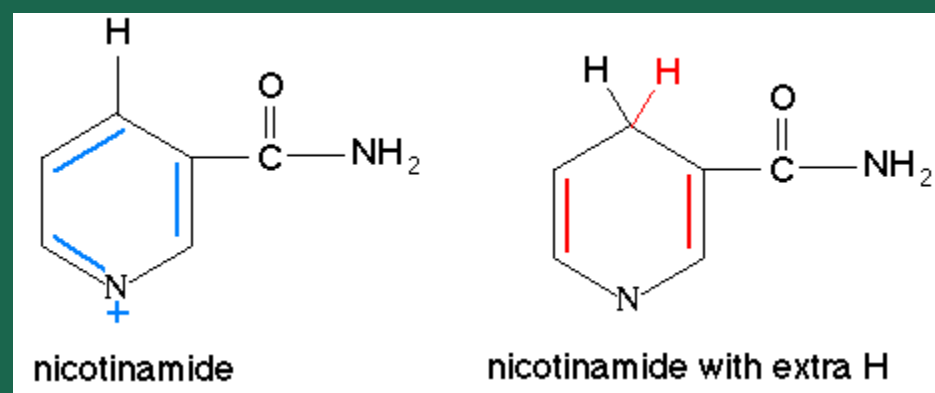
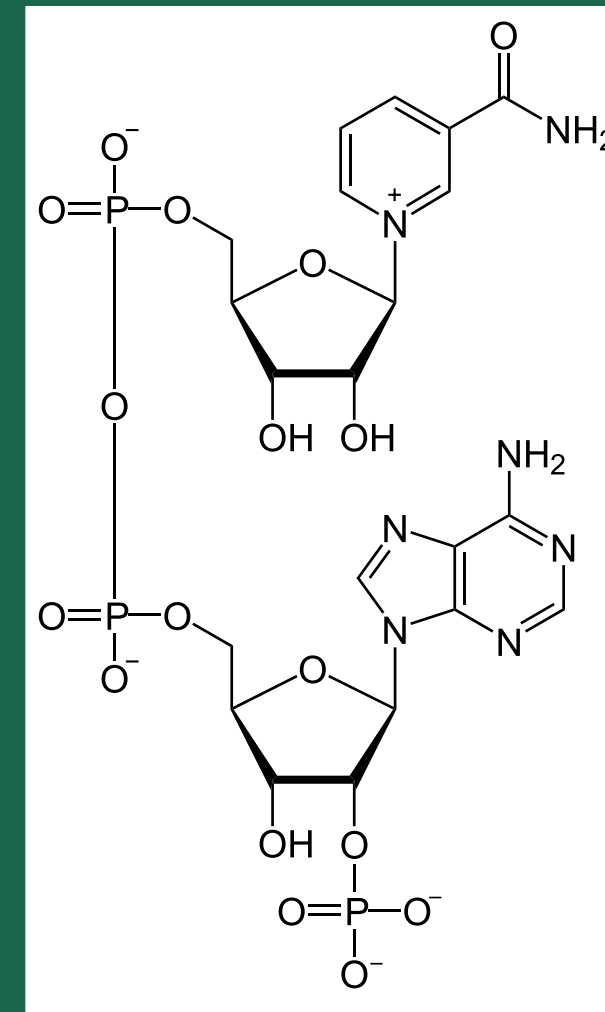
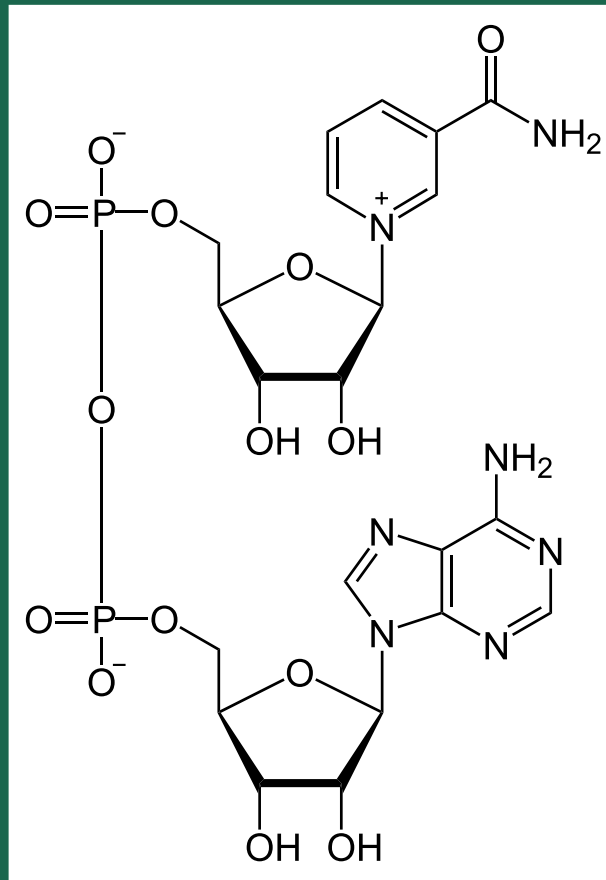
NAD(P)⁺

NICOTINAMIDE ADENINE DINUCLEOTIDE (PHOSPHATE)



NAD(P)⁺

NICOTINAMIDE ADENINE DINUCLEOTIDE (PHOSPHATE)



HIGH-ENERGY COMPOUNDS

- hydrolyzed to drive endergonic reactions

HIGH-ENERGY COMPOUNDS

- hydrolyzed to drive endergonic reactions
- contain “high-energy bond”

HIGH-ENERGY COMPOUNDS

- hydrolyzed to drive endergonic reactions
- contain “high-energy bond”

ATP

- a central role (universal “energy currency” of the cell)

HIGH-ENERGY COMPOUNDS

- hydrolyzed to drive endergonic reactions
- contain “high-energy bond”

ATP

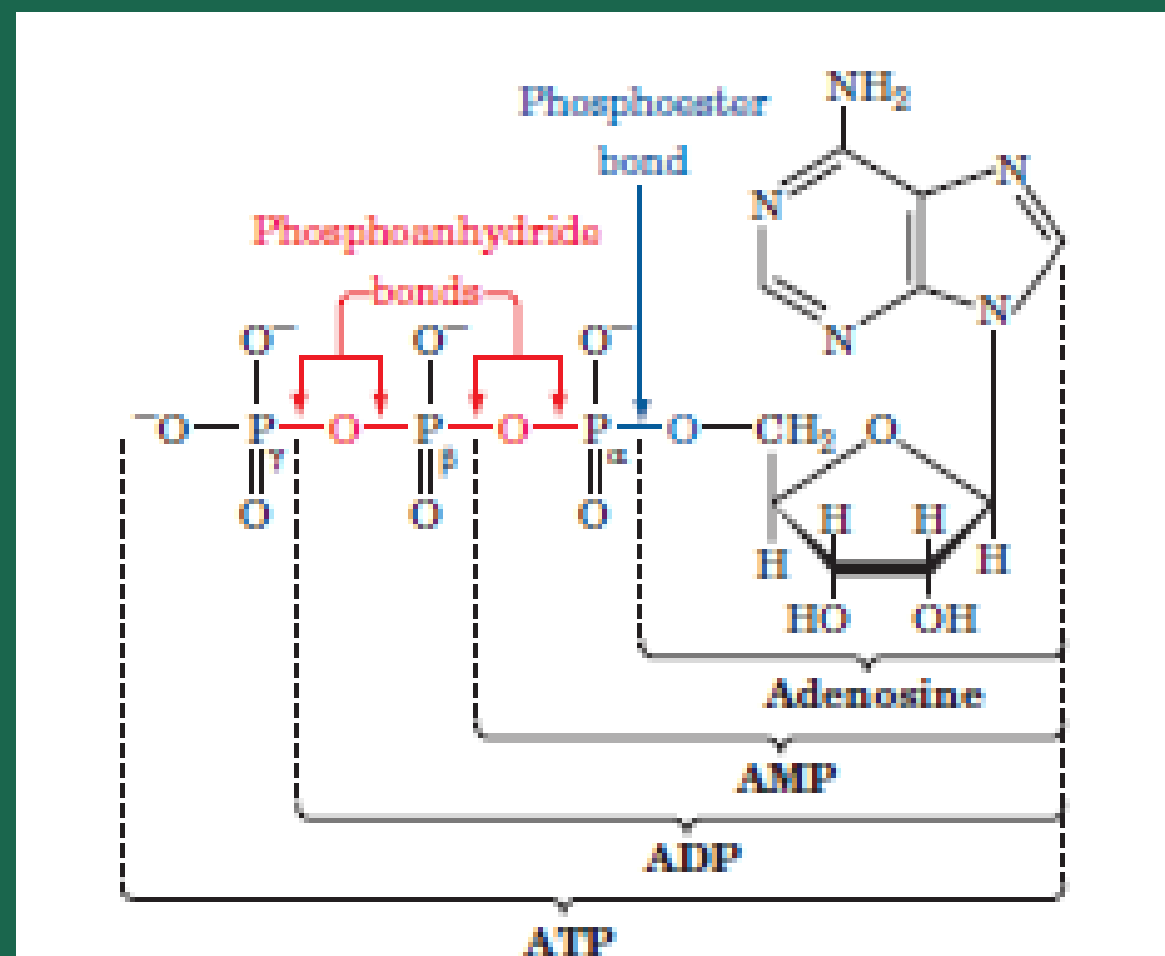
- a central role (universal “energy currency” of the cell)
- 3 phosphoryl groups bound by one phosphoester and two phosphoanhydride bonds

HIGH-ENERGY COMPOUNDS

- hydrolyzed to drive endergonic reactions
- contain “high-energy bond”

ATP

- a central role (universal “energy currency” of the cell)
- 3 phosphoryl groups bound by one phosphoester and two phosphoanhydride bonds



ATP

phosphoryl transfer reaction – enormous metabolic significance

ATP



phosphoryl transfer reaction – enormous metabolic significance



ATP



phosphoryl transfer reaction – enormous metabolic significance



ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
phosphoryl transfer reaction – enormous metabolic significance
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$
 $\text{PP}_i + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- kinetic stability, thermodynamic instability (high ΔG^0)

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
phosphoryl transfer reaction – enormous metabolic significance
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$
 $\text{PP}_i + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- kinetic stability, thermodynamic instability (high ΔG^0)
- cell energy charge (usually 0.8–0.95)

$$\frac{[\text{ATP}] + \frac{1}{2}[\text{ADP}]}{[\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}]}$$

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
phosphoryl transfer reaction – enormous metabolic significance
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$
 $\text{PP}_i + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- kinetic stability, thermodynamic instability (high ΔG^0)
- cell energy charge (usually 0.8–0.95)
$$\frac{[\text{ATP}] + \frac{1}{2}[\text{ADP}]}{[\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}]}$$
- adenylate kinase
 $\text{ATP} + \text{AMP} \rightleftharpoons 2 \text{ADP}$

ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
phosphoryl transfer reaction – enormous metabolic significance
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -30.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$
 $\text{PP}_i + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- kinetic stability, thermodynamic instability (high ΔG^0)
- cell energy charge (usually 0.8–0.95)
$$\frac{[\text{ATP}] + \frac{1}{2}[\text{ADP}]}{[\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}]}$$
- adenylate kinase
 $\text{ATP} + \text{AMP} \rightleftharpoons 2 \text{ADP}$
- ATP is formed using more exergonic reactions

COUPLED REACTIONS



$$\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$$

COUPLED REACTIONS



$$\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1.36}} = 1.15 \times 10^{-3}$$

COUPLED REACTIONS

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1.36}} = 1.15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3.3 \text{ kcal/mol}$

COUPLED REACTIONS

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1.36}} = 1.15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3.3 \text{ kcal/mol}$

-

$$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2.67 \times 10^2$$

COUPLED REACTIONS

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1.36}} = 1.15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3.3 \text{ kcal/mol}$

-

$$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2.67 \times 10^2$$

- at equilibrium:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

COUPLED REACTIONS

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1.36}} = 1.15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3.3 \text{ kcal/mol}$

-

$$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2.67 \times 10^2$$

- at equilibrium:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

-

$$\frac{[B]}{[A]} = 2.67 \times 10^2 \times 500 = 1.34 \times 10^5$$

COUPLED REACTIONS

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1.36}} = 1.15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3.3 \text{ kcal/mol}$

- $$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2.67 \times 10^2$$

- at equilibrium:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

- $$\frac{[B]}{[A]} = 2.67 \times 10^2 \times 500 = 1.34 \times 10^5$$

- the equilibrium B/A ratio is 10^8 times higher!

COUPLED REACTIONS

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1.36}} = 1.15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ $\Delta G^{0'} = -3.3 \text{ kcal/mol}$

- $$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2.67 \times 10^2$$

- at equilibrium:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

- $$\frac{[B]}{[A]} = 2.67 \times 10^2 \times 500 = 1.34 \times 10^5$$

- the equilibrium B/A ratio is 10^8 times higher!
- n ATP molecules hydrolyzed – the ratio 10^{n8} times higher!

ATP CONSUMPTION

ATP CONSUMPTION

- “low-energy” phosphorylated compounds

ATP CONSUMPTION

- “low-energy” phosphorylated compounds
- NTP interconversions
 - formation of CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP

ATP CONSUMPTION

- “low-energy” phosphorylated compounds
- NTP interconversions
 - formation of CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nucleoside diphosphate kinase



ATP CONSUMPTION

- “low-energy” phosphorylated compounds
- NTP interconversions
 - formation of CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nucleoside diphosphate kinase
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- processes based on protein conformational changes

ATP CONSUMPTION

- “low-energy” phosphorylated compounds
- NTP interconversions
 - formation of CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nucleoside diphosphate kinase
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- processes based on protein conformational changes
 - protein folding

ATP CONSUMPTION

- “low-energy” phosphorylated compounds
- NTP interconversions
 - formation of CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nucleoside diphosphate kinase
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- processes based on protein conformational changes
 - protein folding
 - active transport

ATP CONSUMPTION

- “low-energy” phosphorylated compounds
- NTP interconversions
 - formation of CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nucleoside diphosphate kinase
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- processes based on protein conformational changes
 - protein folding
 - active transport
 - movements

ATP FORMATION

ATP FORMATION

- substrate-level phosphorylation

ATP FORMATION

- substrate-level phosphorylation
- oxidative phosphorylation (photophosphorylation)

ATP FORMATION

- substrate-level phosphorylation
- oxidative phosphorylation (photophosphorylation)
- adenylate kinase reaction

ATP FORMATION

- substrate-level phosphorylation
- oxidative phosphorylation (photophosphorylation)
- adenylate kinase reaction
- phosphagens

ATP FORMATION

- substrate-level phosphorylation
- oxidative phosphorylation (photophosphorylation)
- adenylate kinase reaction
- phosphagens

ATP TURNOVER

ATP FORMATION

- substrate-level phosphorylation
- oxidative phosphorylation (photophosphorylation)
- adenylate kinase reaction
- phosphagens

ATP TURNOVER

- average adult resting person
about 3 mol/h (1.5 kg/h), *i.e.* about 40 kg/day

ATP FORMATION

- substrate-level phosphorylation
- oxidative phosphorylation (photophosphorylation)
- adenylate kinase reaction
- phosphagens

ATP TURNOVER

- average adult resting person
 - about 3 mol/h (1.5 kg/h), *i.e.* about 40 kg/day
- strenuous activity – up to 0.5 kg/minute

"HIGH-ENERGY BONDS"

“HIGH-ENERGY BONDS”

- phosphoanhydrides

“HIGH-ENERGY BONDS”

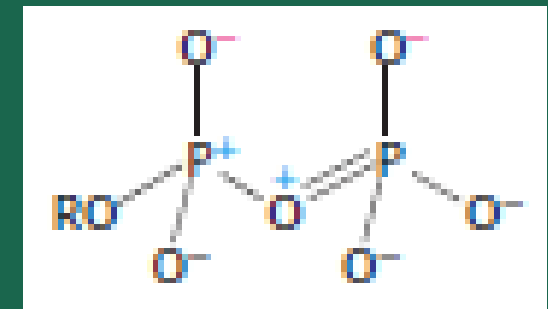
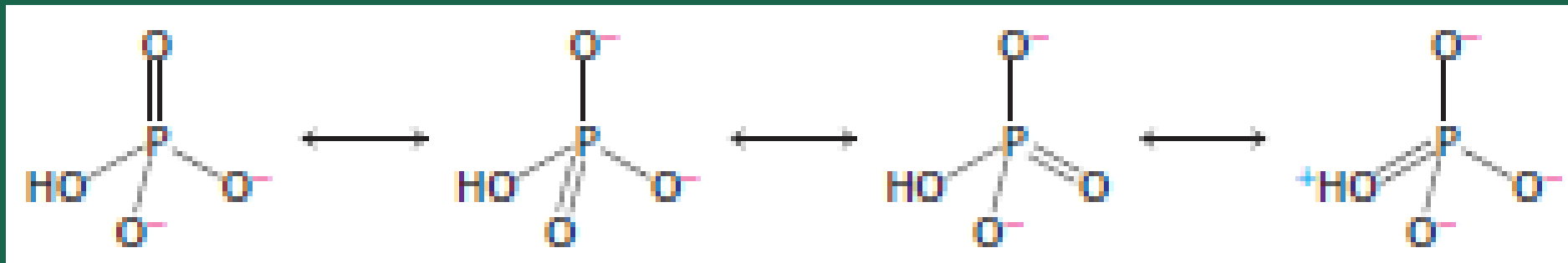
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization

“HIGH-ENERGY BONDS”

- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion

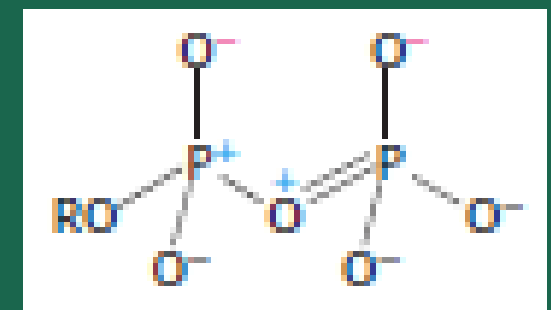
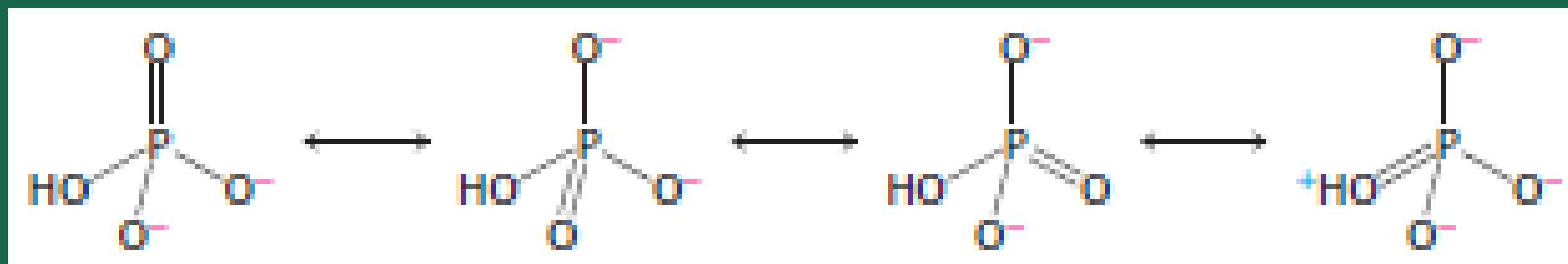
"HIGH-ENERGY BONDS"

- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



"HIGH-ENERGY BONDS"

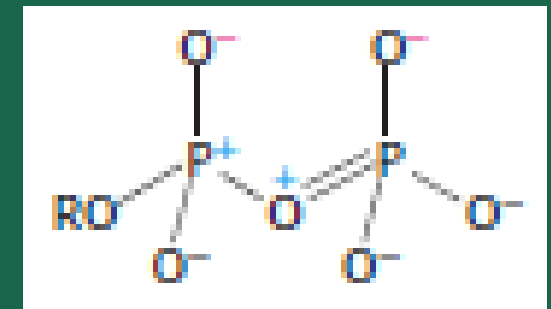
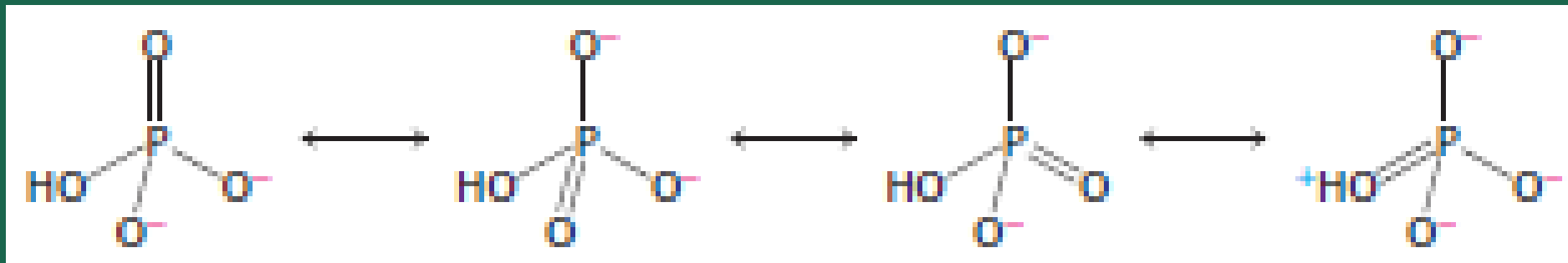
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



- higher solvation energy of the hydrolysis products

"HIGH-ENERGY BONDS"

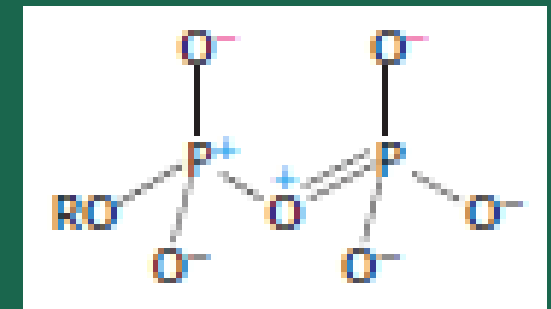
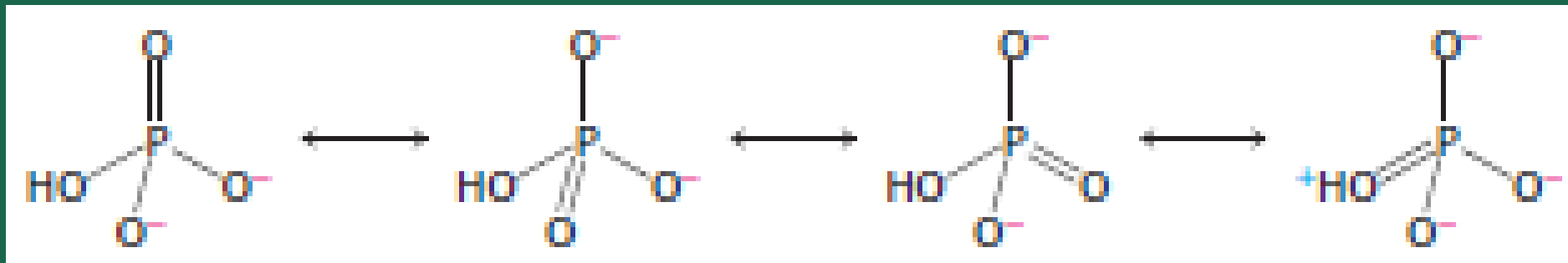
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides

"HIGH-ENERGY BONDS"

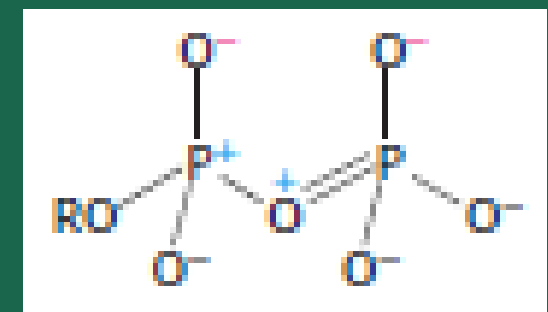
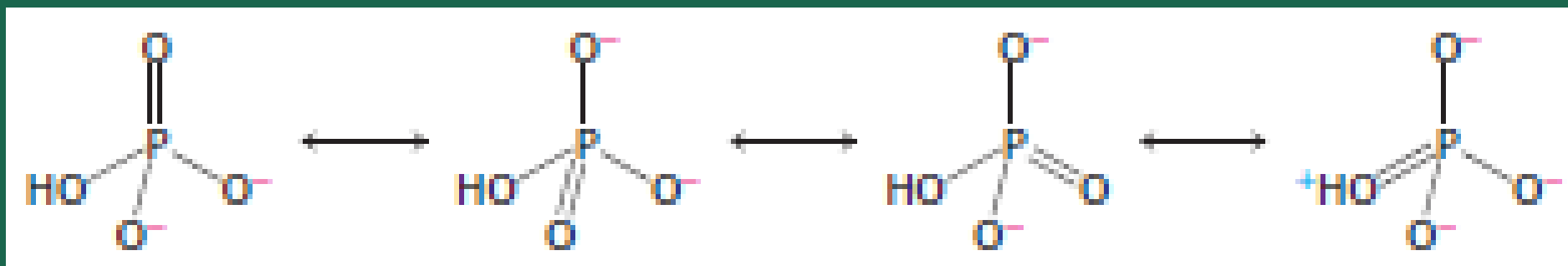
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
 - phosphosulphates, acylphosphates

"HIGH-ENERGY BONDS"

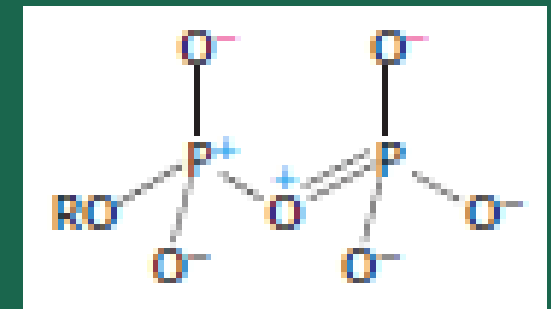
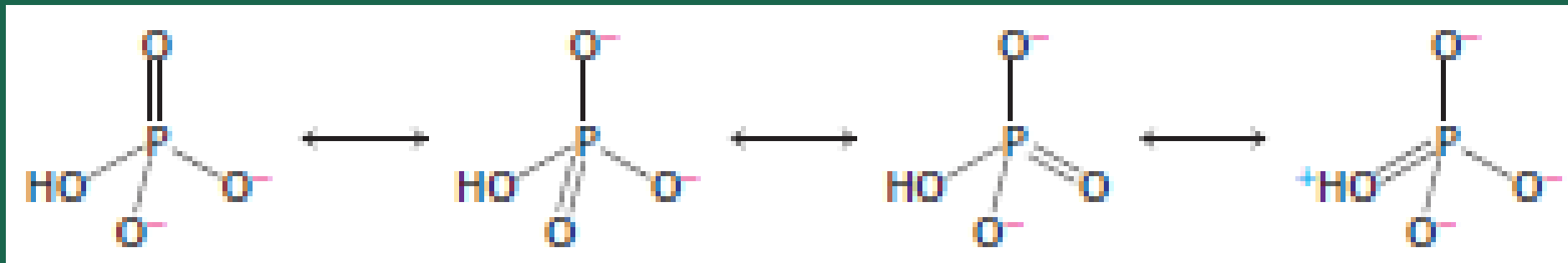
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
 - phosphosulphates, acylphosphates
 - carbamoylphosphate

"HIGH-ENERGY BONDS"

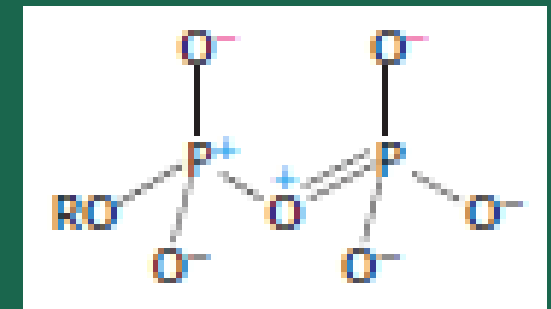
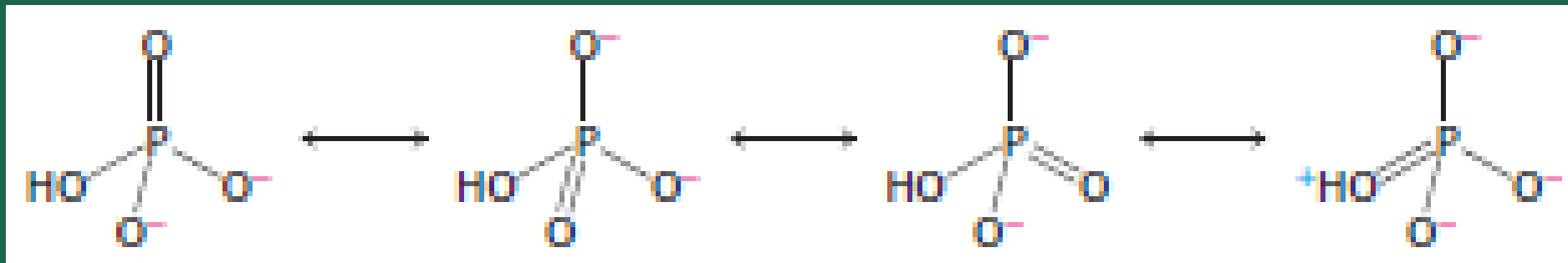
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
 - phosphosulphates, acylphosphates
 - carbamoylphosphate
- phosphoguanidines (phosphagens – phosphocreatine, phosphoarginine)

"HIGH-ENERGY BONDS"

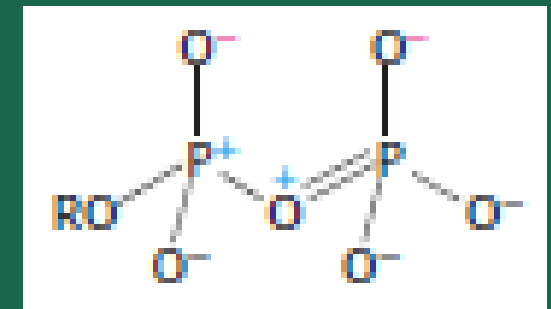
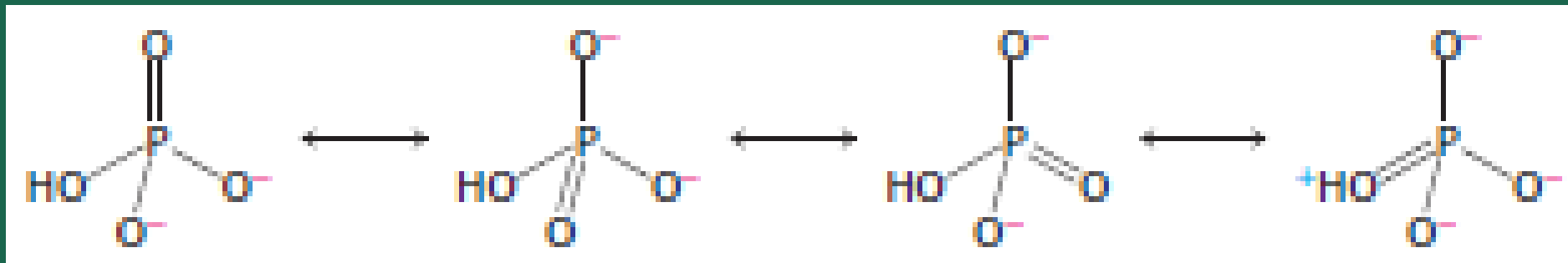
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



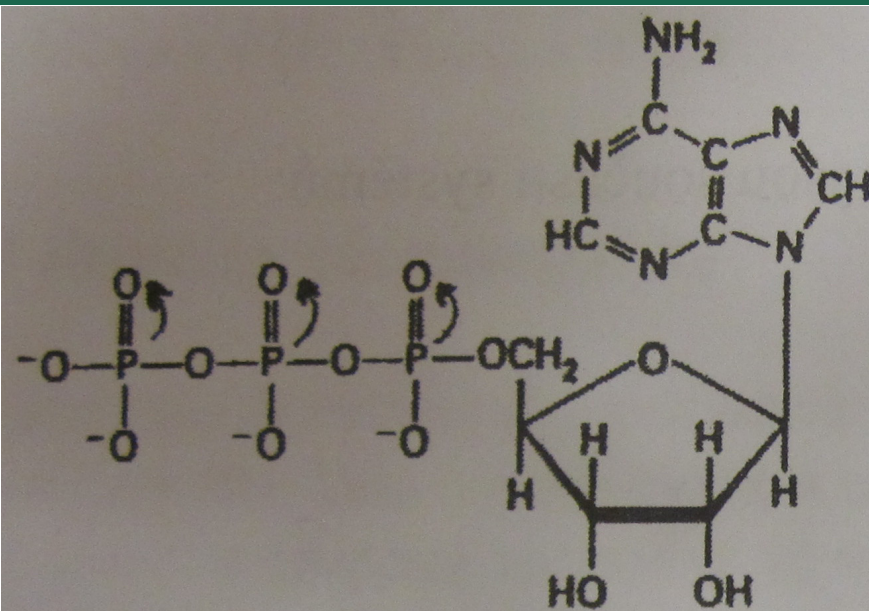
- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
 - phosphosulphates, acylphosphates
 - carbamoylphosphate
- phosphoguanidines (phosphagens – phosphocreatine, phosphoarginine)
- enol phosphates

"HIGH-ENERGY BONDS"

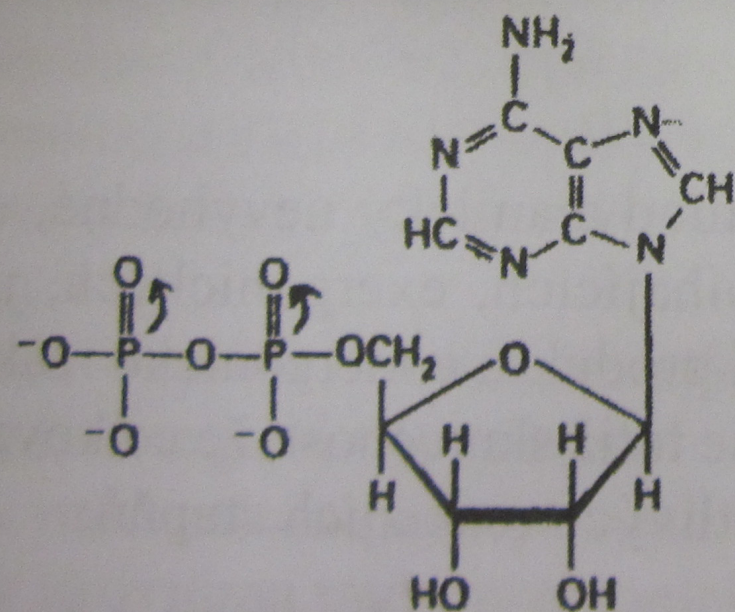
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



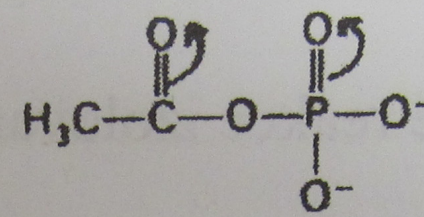
- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
 - phosphosulphates, acylphosphates
 - carbamoylphosphate
- phosphoguanidines (phosphagens – phosphocreatine, phosphoarginine)
- enol phosphates
- thioesters



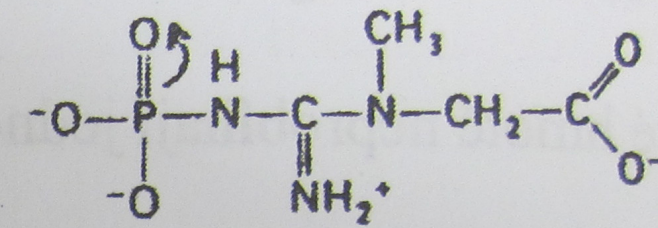
Adenosintrifosfát (ATP)



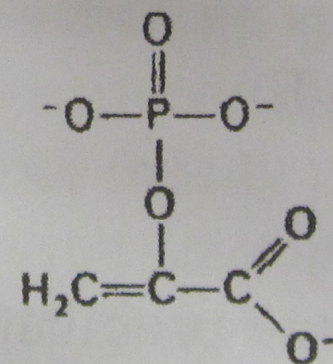
Adenosindifosfát (ADP)



Acetylfosfát
(Acylfosfáty)



Fosfokreatin
(Fosfamidy)



Fosfoenolpyruvát
(Enolfosfáty)

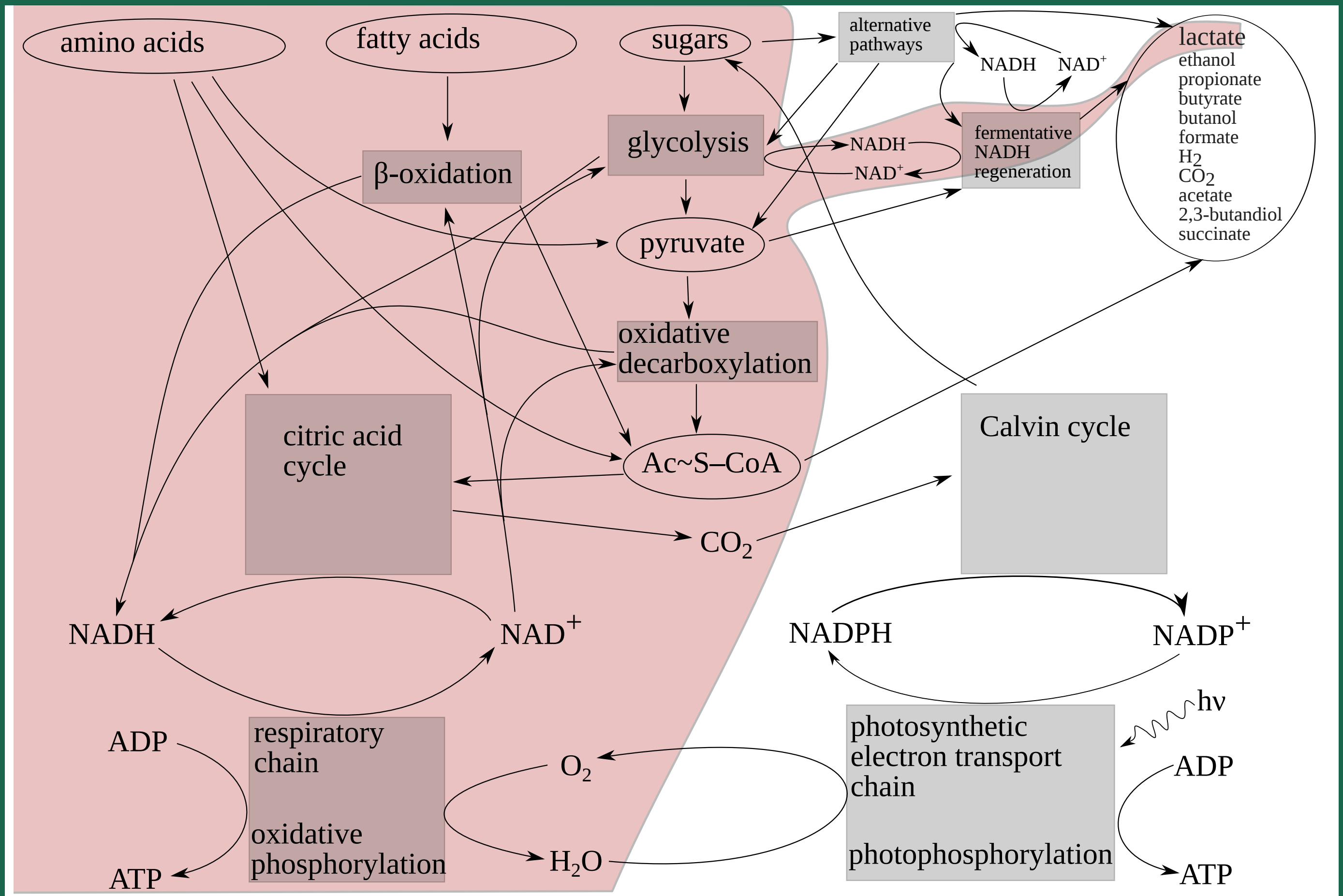
CoA-S~COCH₃

Acetylkoenzym A
(Thioestery)

Organisms according to the metabolism type (trophics)

Energy source	Carbon source	
	CO ₂	Organic compounds
Light	PHOTOLITOTROPHIC green and purple sulphur bacteria, cyanobacteria, algae, green plants	PHOTOORGANOTROPHIC purple non-sulphur bacteria, phototrophic protists (<i>Euglena</i>)
Substrate oxidation	CHEMOLITOTROPHIC (inorganic substrates) sulphur, ferric, nitrifying bacteria	CHEMOORGANOTROPHIC (organic substrates) bacteria, fungi, protists, animals

ENERGY METABOLISM SCHEME



THE END

BIOENERGETICS

TOMÁŠ KUČERA

2012

BIOENERGETICS

- how organisms
 - gain,
 - transform,
 - store
 - and utilize energy

THERMODYNAMICS

- mutual conversions of different energy types
- directions of physical and chemical processes
measure of spontaneity (possibility) of processes
- equilibrium states

BASIC CONCEPTS

- system – an arbitrary part of space considered apart of its surroundings
 - isolated – cannot exchange neither matter nor energy with the surroundings
 - closed – exchanges only energy, not matter
 - isolated – exchanges both energy and matter

LIVING SYSTEMS ARE ALWAYS OPEN!

- surroundings – the rest of the universe

FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

- Energy can neither be created nor destroyed.

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = Q - W$$

U — the system energy

Q — the heat absorbed by the system from the surroundings

W — work done by the system on the surroundings

- isobaric process ($p = \text{const.}$)

$$\Delta U = Q_p - \Delta(pV)$$

$$U + pV = H$$



$$\Delta H = \Delta(U + pV) = Q_p$$

p — pressure, V — volume, H — enthalpy

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.
- No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a body of lower temperature to a body of higher temperature.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- **entropy**

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = k \cdot \ln P$$

- an indicator of process spontaneity only in adiabatically isolated systems

$$\Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} = \Delta S_{\text{universe}} > 0$$

GIBBS FREE ENERGY

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

- the system does a work, then $\Delta G = Q_p - T\Delta S + W'$
 $T\Delta S \geq Q_p \Rightarrow \Delta G \leq W'$
 - in a biol. system, pV -work unimportant $\Rightarrow \Delta G = \text{max. work}$
 - a real process is never reversible $\Rightarrow \Delta G < -W' \Rightarrow$ **The work put into any system can never be fully recovered**
- G decrease in a biological process represents its maximum recoverable work.
 - equilibrium: $\Delta G = 0$
 - spontaneous (exergonic) process: $\Delta G < 0$ (it can do work)
 - endergonic process: $\Delta G > 0$

FREE ENERGY

- one of the "thermodynamic potentials"
 - no information about the rate – it is given by the mechanism
 - (non-)possibility of a process given only by the initial and final states
 - a catalyst (enzyme) can only accelerate equilibrium attainment, not change its state
 - \Rightarrow coupling is possible
- depends on temperature: equilibrium: $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
–	+	The reaction is both enthalpically favored (exothermic) and entropically favored. It is spontaneous (exergonic) at all temperatures.
–	–	The reaction is enthalpically favored but entropically opposed. It is spontaneous only at temperatures <i>below</i> $T = \Delta H / \Delta S$.
+	+	The reaction is enthalpically opposed (endothermic) but entropically favored. It is spontaneous only at temperatures <i>above</i> $T = \Delta H / \Delta S$.
+	–	The reaction is both enthalpically and entropically opposed. It is <i>unspontaneous</i> (endergonic) at all temperatures.

CHEMICAL EQUILIBRIA

- for a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG^0 ... standard G change of the reaction

- constant term — depends only on the reaction
- variable term — depends on temperature and concentrations of reactants and products
- equilibrium: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

- ΔG^0 and K_{eq} directly related
- 10-fold change in K_{eq} changes ΔG^0 by 5.7 kJ/mol

FREE ENERGY CHANGES

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{products}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactants})$$

ΔG_f^0 ... ΔG^0 of formation

Compound	$-\Delta G_f^0$ (kJ · mol ⁻¹)
Acetaldehyde	139.7
Acetate	369.2
Acetyl-CoA	374.1 ^a
cis-Aconitate ²⁻	920.9
CO ₂ (g)	394.4
CO ₂ (aq)	386.2
HCO ₃ ⁻	587.1
Citrate ²⁻	1166.6
Dihydroxyacetone ²⁻	1293.2
Ethanol	181.5
Fructose	915.4
Fructose-6-phosphate ²⁻	1758.3
Fructose-1,6-bisphosphate ⁴⁻	2600.8
Fumarate ²⁻	604.2
α-D-Glucose	917.2
Glucose-6-phosphate ²⁻	1760.3
Glyceraldehyde-3-phosphate ²⁻	1285.6
H ⁺	0.0

H ₂ (g)	0.0
H ₂ O(l)	237.2
Isocitrate ²⁻	1160.0
α-Ketoglutarate ²⁻	798.0
Lactate ⁻	516.6
L-Malate ²⁻	845.1
OH ⁻	157.3
Oxaloacetate ²⁻	797.2
Phosphoenolpyruvate ²⁻	1269.5
2-Phosphoglycerate ²⁻	1285.6
3-Phosphoglycerate ²⁻	1515.7
Pyruvate ⁻	474.5
Succinate ²⁻	690.2
Succinyl-CoA	686.7 ^a

^aFor formation from free elements + free CoA (coenzyme A).

Source: Metzler, D.E., *Biochemistry, The Chemical Reactions of Living Cells* (2nd ed.), pp. 290–291, Harcourt/Academic Press (2001).

FREE ENERGY CHANGES

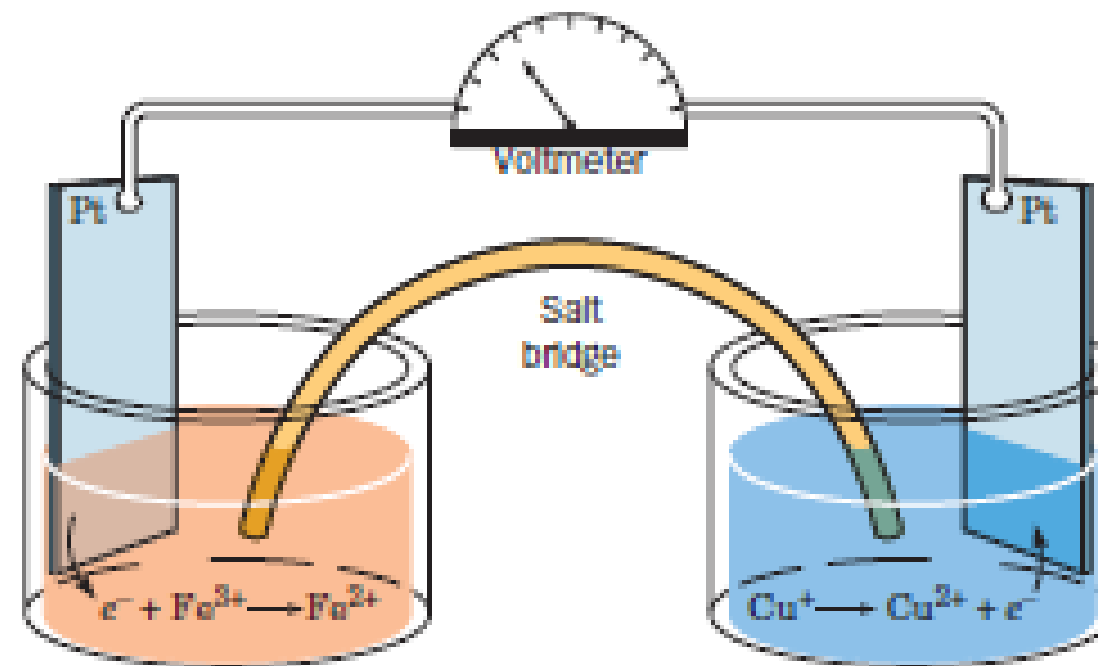
- standard state
 - activity 1 mol/l
 - 25 °C
 - 1 atm
- biochemical standard state
 - water activity = 1
 - pH = 7
 - substances undergoing acidobasic dissociation: c = total c of all species at pH = 7

COUPLED REACTIONS



			ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
Endergonic reaction:	glucose + P _i	\rightleftharpoons glucose-6-phosphate + H ₂ O	+13,8
Exergonic reaction:	ATP + H ₂ O	\rightleftharpoons ADP + P _i	-30,5
Coupled reaction:	glucose + ATP	\rightleftharpoons glucose-6-phosphate + ADP	-16,7

REDOX POTENTIAL



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

$$\Delta G = -W' = -W_{\text{el}} = -nF \Delta E$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

REDOX POTENTIAL

- E as an energy scale

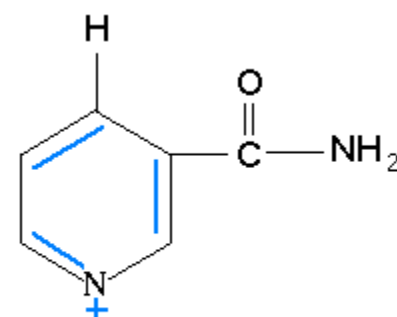
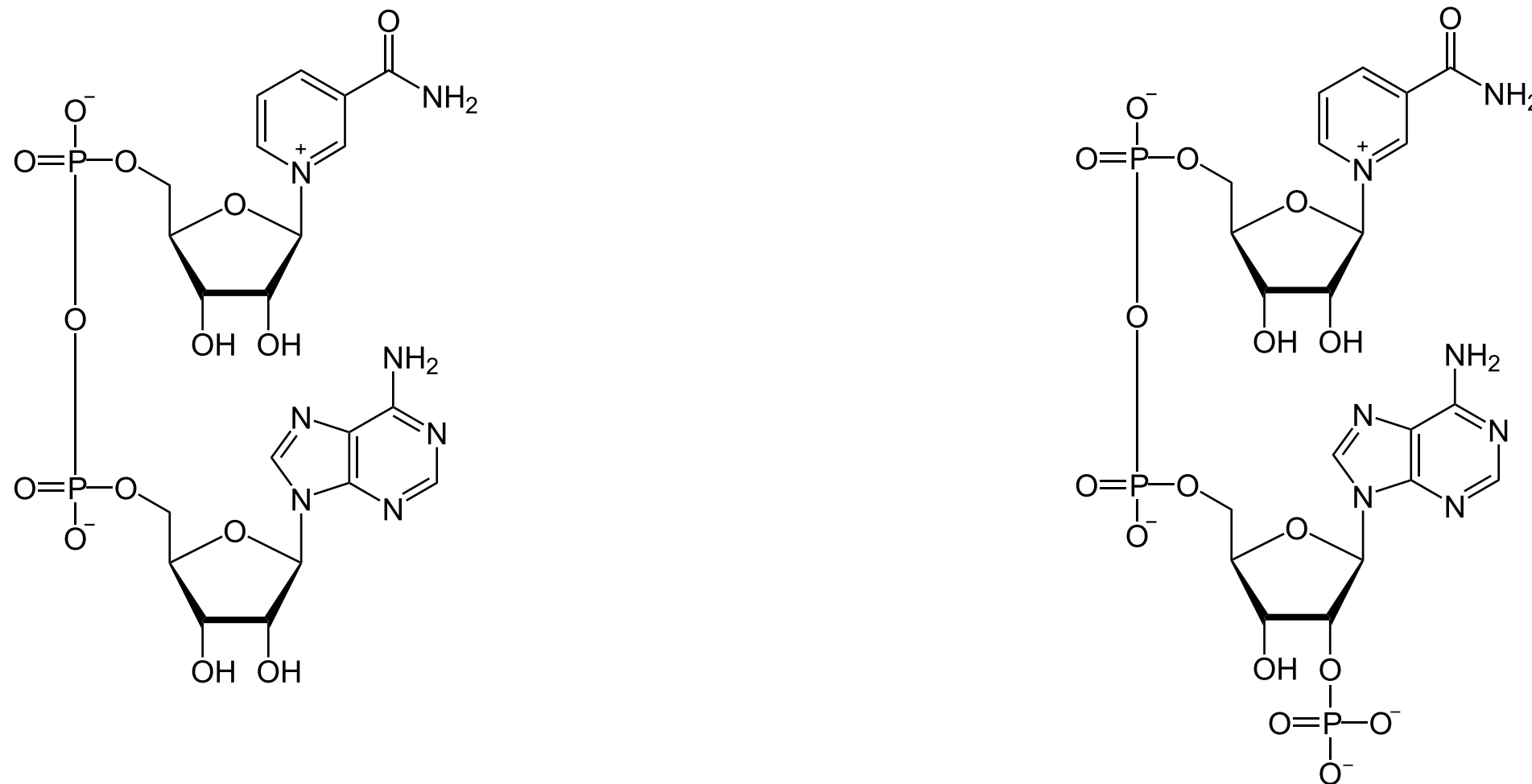
Reduced form	Oxidized form	E ^{0'} (V)		ΔG ^{0'}	
acetaldehyde	acetate	-0,60	<div><div>– values (reductant)</div><div><div></div><div>▲</div></div><div><div>▼</div><div></div></div><div>+ne[–] –ne[–]</div><div>+ values (oxidant)</div></div>	higher	<div><div>exergonic reaction</div><div>endergonic reaction</div></div>
H ₂	2H ⁺	-0,42			
isocitrate	2-oxoglutarate + CO ₂	-0,38			
glutathione-SH	glutathione-SS	-0,34			
NADH + H ⁺	NAD ⁺	-0,32			
glyceraldehyde-3-phosphate + H ₃ PO ₄	1,3-bisphosphoglycerate	-0,28			
FADH ₂	FAD	-0,20			
lactate	pyruvate	-0,19			
malate	oxalacetate	-0,17			
cytochrome b (Fe ²⁺)	cytochrome b (Fe ³⁺)	0,00			
succinate	fumarate	+0,03			
dihydroubiquinone	ubiquinone	+0,10			
cytochrome c (Fe ²⁺)	cytochrome c (Fe ³⁺)	+0,26			
H ₂ O ₂	O ₂	+0,29			
H ₂ O	½ O ₂	+0,82		lower	

REDOX POTENTIAL

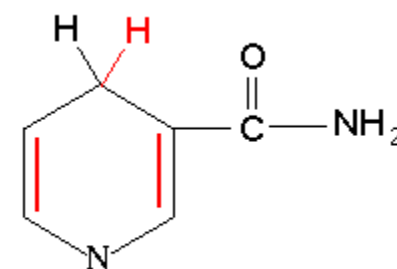
- $E^0 = 0V$ for standard hydrogen half-reaction (electrode)
 - H^+ at pH 0, 25 °C, 1 atm in equilibrium with Pt-black electrode saturated with H_2
 - $pH = 7 \Rightarrow E^{0'} = -0.421V$

NAD(P)⁺

NICOTINAMIDE ADENINE DINUCLEOTIDE (PHOSPHATE)



nicotinamide



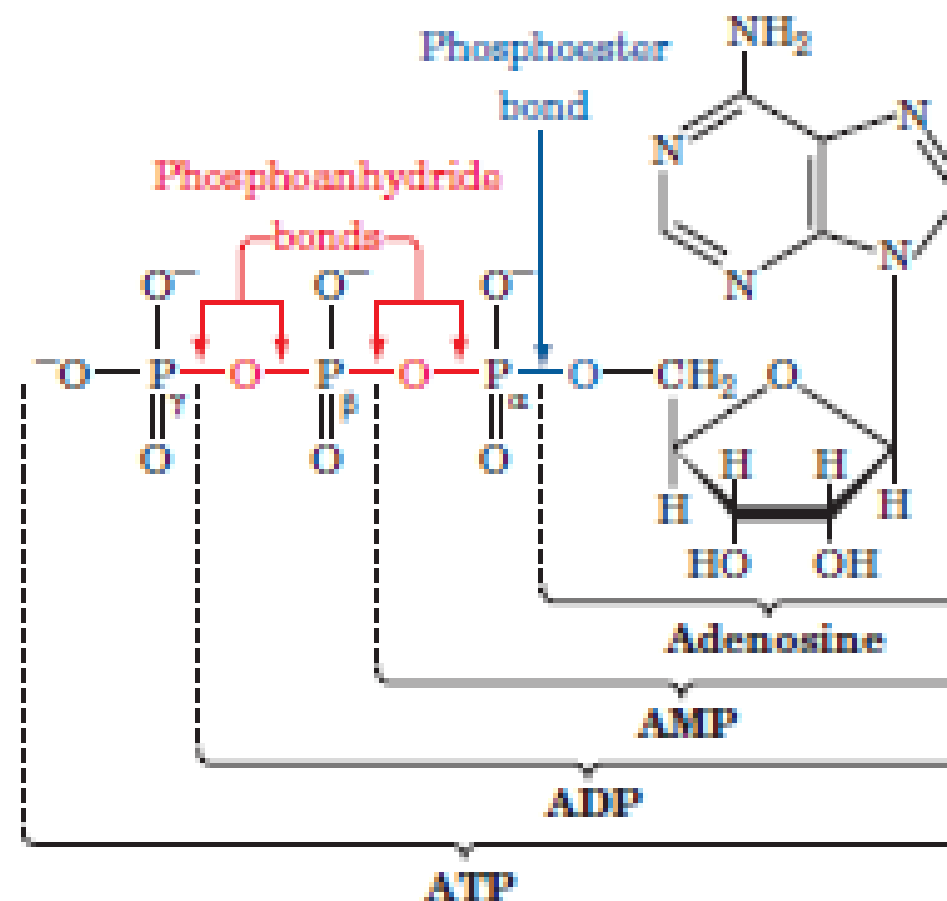
nicotinamide with extra H

HIGH-ENERGY COMPOUNDS

- hydrolyzed to drive endergonic reactions
- contain “high-energy bond”

ATP

- a central role (universal “energy currency” of the cell)
- 3 phosphoryl groups bound by one phosphoester and two phosphoanhydride bonds



ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$
phosphoryl transfer reaction – enormous metabolic significance
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$
 $\text{PP}_i + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- kinetic stability, thermodynamic instability (high ΔG^0)
- cell energy charge (usually 0.8–0.95)
$$\frac{[\text{ATP}] + \frac{1}{2}[\text{ADP}]}{[\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}]}$$
- adenylate kinase
 $\text{ATP} + \text{AMP} \rightleftharpoons 2 \text{ADP}$
- ATP is formed using more exergonic reactions

COUPLED REACTIONS

- $A \rightleftharpoons B$ $\Delta G^{0'} = +4 \text{ kcal/mol}$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{1.36}} = 1.15 \times 10^{-3}$$

- $A + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons B + \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$

$$\Delta G^{0'} = -3.3 \text{ kcal/mol}$$

-

$$K_{\text{eq}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2.67 \times 10^2$$

- at equilibrium:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{eq}} \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{P}_i]}$$

-

$$\frac{[B]}{[A]} = 2.67 \times 10^2 \times 500 = 1.34 \times 10^5$$

- the equilibrium B/A ratio is 10^8 times higher!
- n ATP molecules hydrolyzed – the ratio 10^{n8} times higher!

ATP CONSUMPTION

- “low-energy” phosphorylated compounds
- NTP interconversions
 - formation of CTP, GTP, UTP, dATP, dCTP, dGTP, dTTP
 - nucleoside diphosphate kinase
$$\text{ATP} + \text{NDP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{NTP}$$
- processes based on protein conformational changes
 - protein folding
 - active transport
 - movements

ATP FORMATION

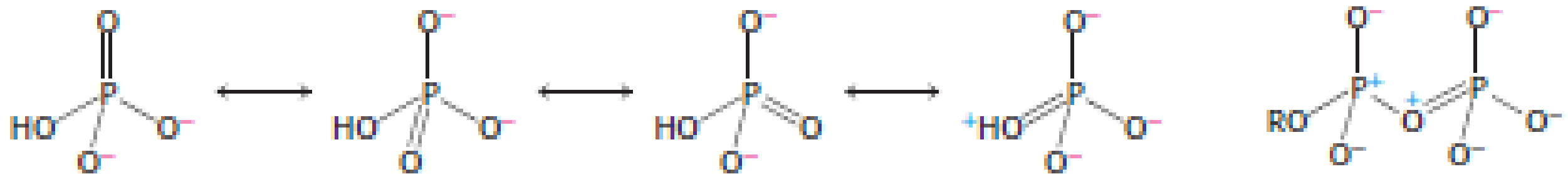
- substrate-level phosphorylation
- oxidative phosphorylation (photophosphorylation)
- adenylate kinase reaction
- phosphagens

ATP TURNOVER

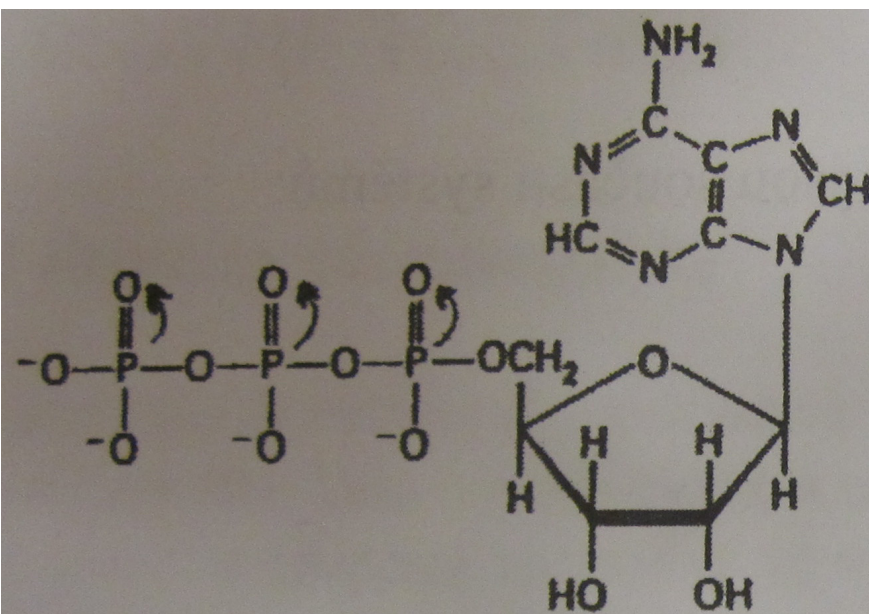
- average adult resting person
about 3 mol/h (1.5 kg/h), *i.e.* about 40 kg/day
- strenuous activity – up to 0.5 kg/minute

“HIGH-ENERGY BONDS”

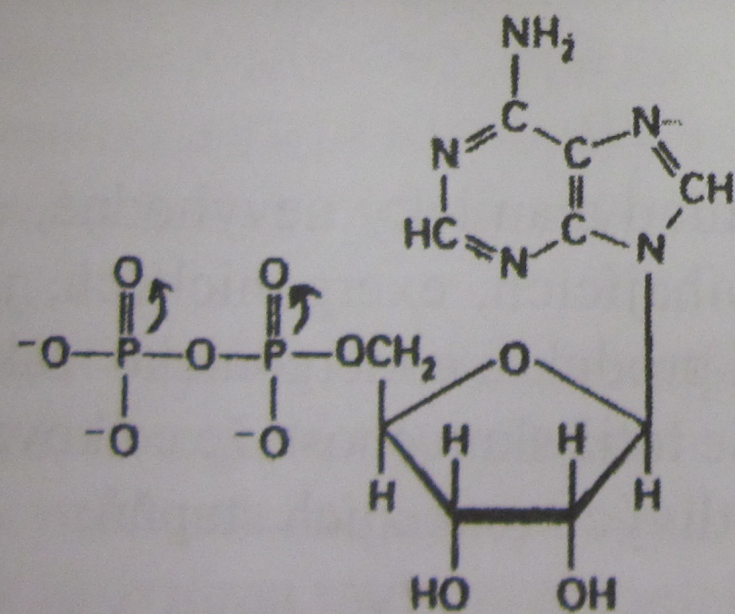
- phosphoanhydrides
 - resonance stabilization
 - electrostatic repulsion



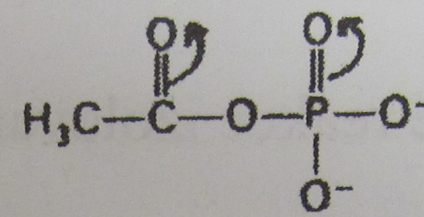
- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
 - phosphosulphates, acylphosphates
 - carbamoylphosphate
- phosphoguanidines (phosphagens – phosphocreatine, phosphoarginine)
- enol phosphates
- thioesters



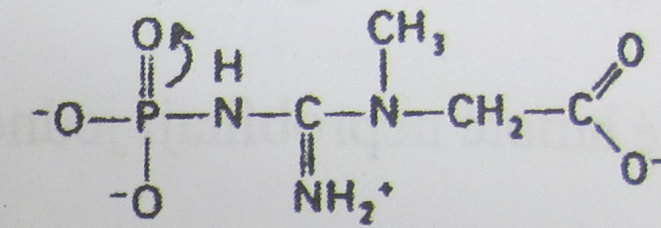
Adenosintrifosfát (ATP)



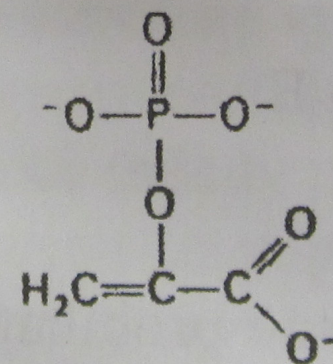
Adenosindifosfát (ADP)



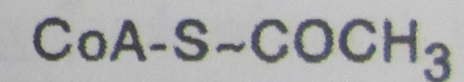
Acetylfosfát
(Acylfosfáty)



Fosfokreatin
(Fosfamidy)



Fosfoenolpyruvát
(Enolfosfáty)

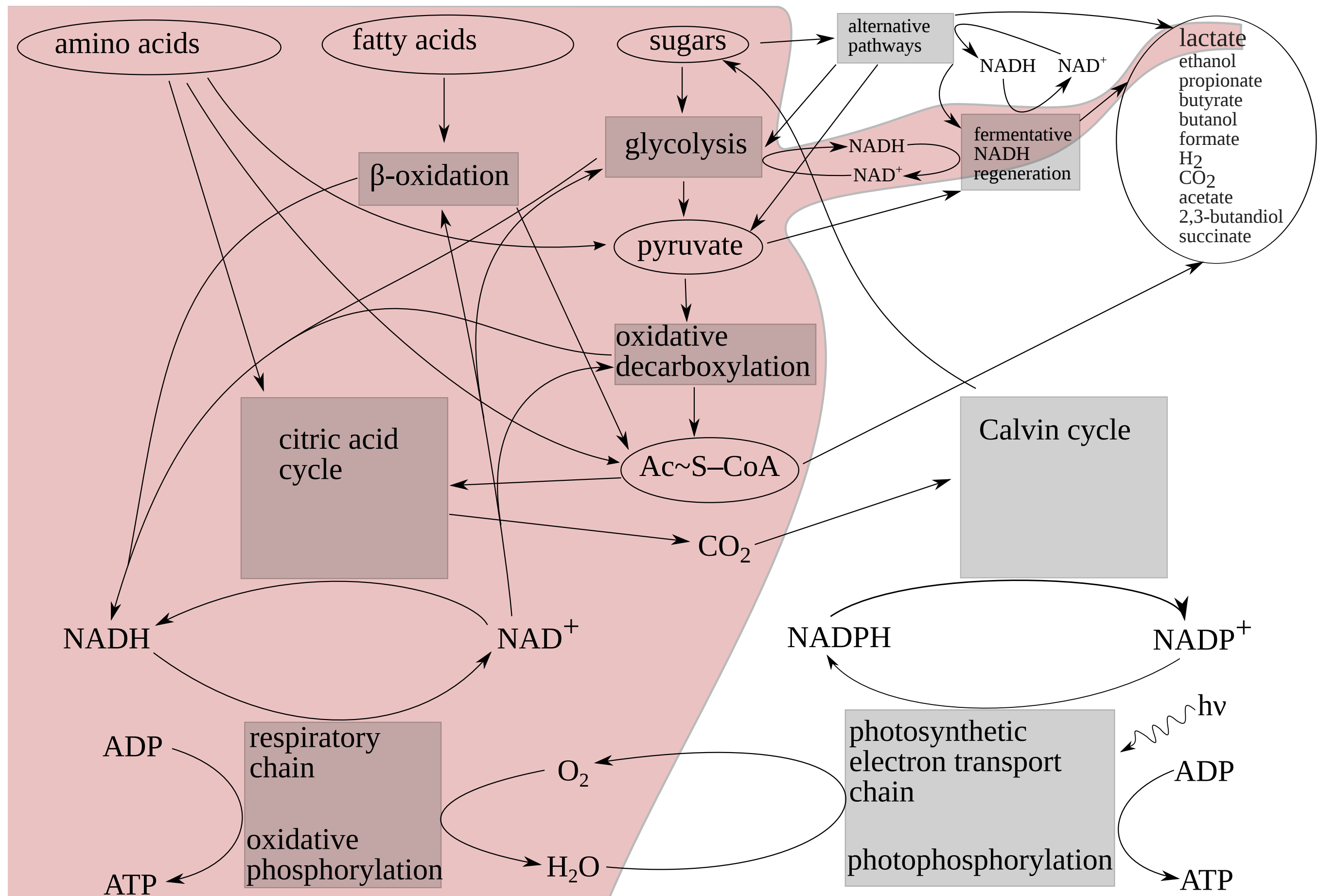


Acetylkoenzym A
(Thioestery)

Organisms according to the metabolism type (trophics)

Energy source	Carbon source	
	CO₂	Organic compounds
Light	PHOTOLITOTROPHIC green and purple sulphur bacteria, cyanobacteria, algae, green plants	PHOTOORGANOTROPHIC purple non-sulphur bacteria, phototrophic protists (<i>Euglena</i>)
Substrate oxidation	CHEMOLITOTROPHIC (inorganic substrates) sulphur, ferric, nitrifying bacteria	CHEMOORGANOTROPHIC (organic substrates) bacteria, fungi, protists, animals

ENERGY METABOLISM SCHEME



THE END

VERZE PRO TISK

JE NA STRÁNKÁCH 124–148

- Stačí vytisknout uvedený rozsah stránek.
- Doporučený způsob tisku je 4 stránky na vodorovně (landscape) orientovaný list papíru.

návrat na úvodní obrazovku
spuštění prezentace

THE PRINT VERSION

IS IN THE PAGES 271–295

- Just print the page range specified above.
- Printing 4 pages per one landscape-oriented sheet is recommended.

return to the initial screen
start the presentation