

# 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 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.

# 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.

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

# 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.

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

- **entropie**

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

# 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.

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

- **entropie**

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

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

# 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.

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

- **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:  $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
–	+	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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

$\Delta G^0$  ... standardní změna  $G$  dané reakce

# CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

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

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

$\Delta G^0$  ... standardní změna  $G$  dané reakce

- konstantní člen – závisí jen na konkrétní reakci



# CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

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

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

$\Delta G^0$  ... 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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

$\Delta G^0$  ... 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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

$\Delta G^0$  ... standardní změna  $G$  dané reakce

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

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

- $\Delta G^0$  a  $K_{eq}$  v přímém vztahu

# CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

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

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

$\Delta G^0$  ... standardní změna  $G$  dané reakce

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

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

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

# ZMĚNA GIBBSOVY ENERGIE

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

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

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

<sup>a</sup>For 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

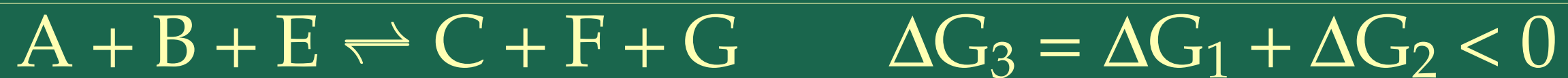
# SPŘAŽENÉ REAKCE

# SPŘAŽENÉ REAKCE

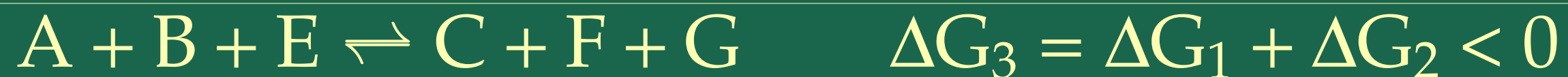




# SPŘAŽENÉ REAKCE



# SPŘAŽENÉ REAKCE



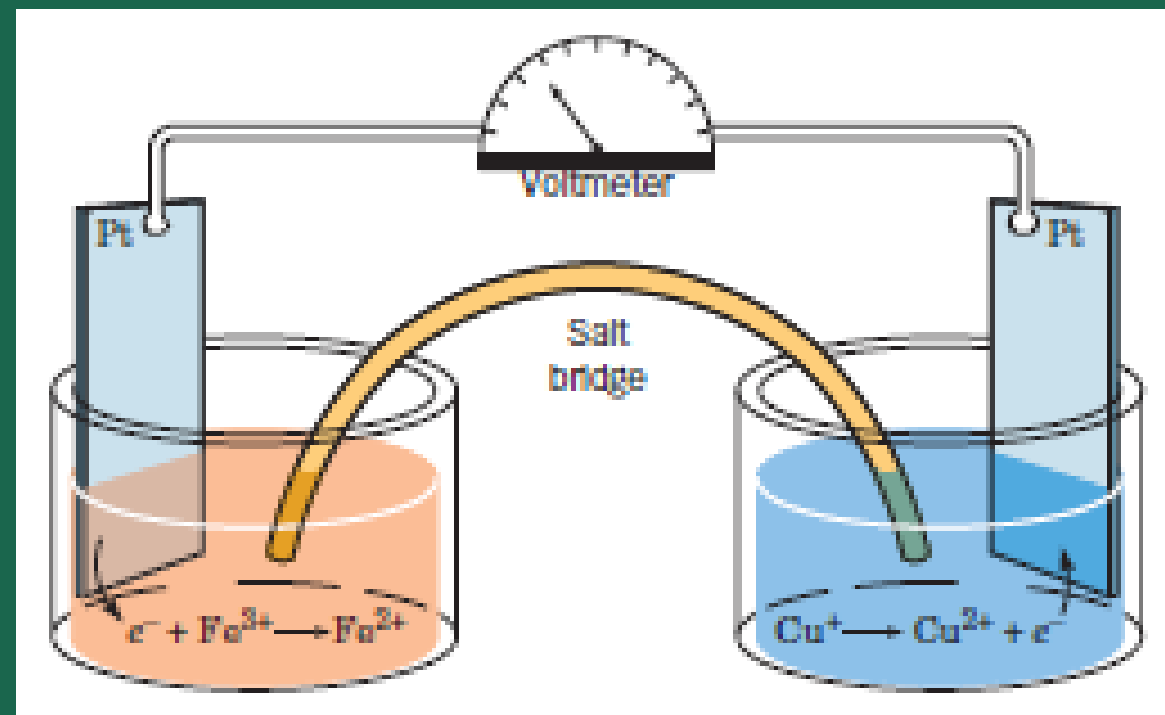
			$\Delta G^{0'} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
Endergonická reakce:	glukosa + P <sub>i</sub>	$\rightleftharpoons$ glukosa-6-fosfát + H <sub>2</sub> O	+13,8
Exergonická reakce:	ATP + H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ ADP + P <sub>i</sub>	−30,5
<hr/>			
Spřažená reakce:	glukosa + ATP	$\rightleftharpoons$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

# REDOXNÍ POTENCIÁL

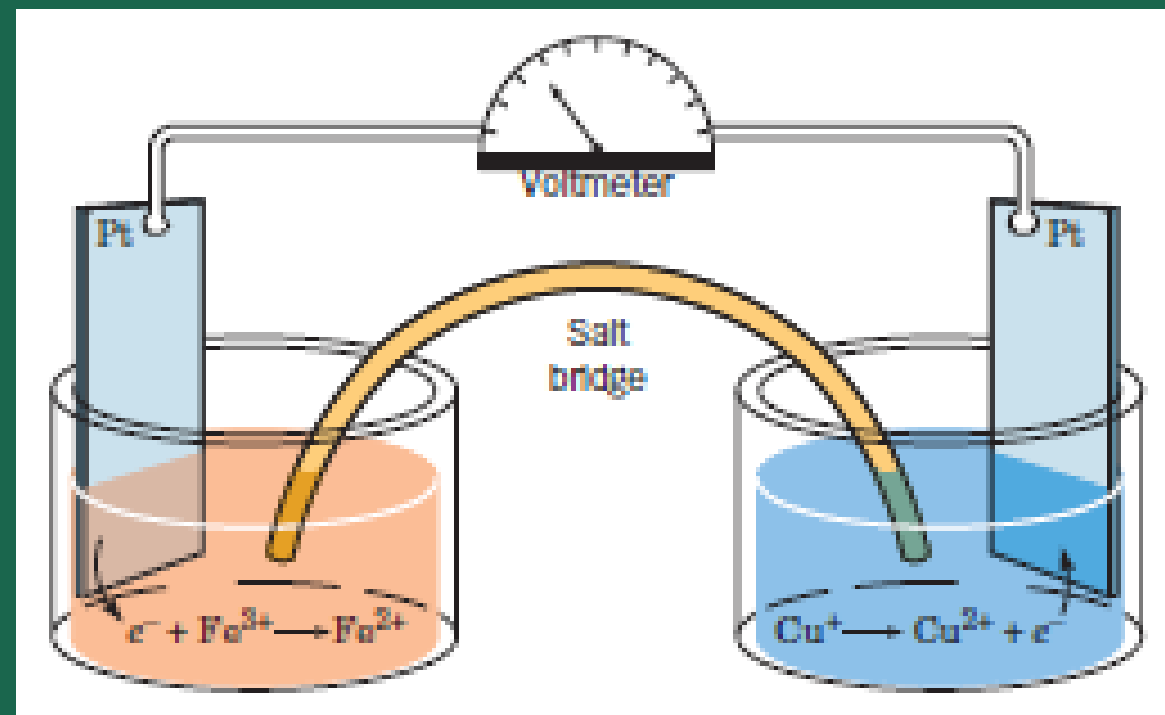
# REDOXNÍ POTENCIÁL



# REDOXNÍ POTENCIÁL

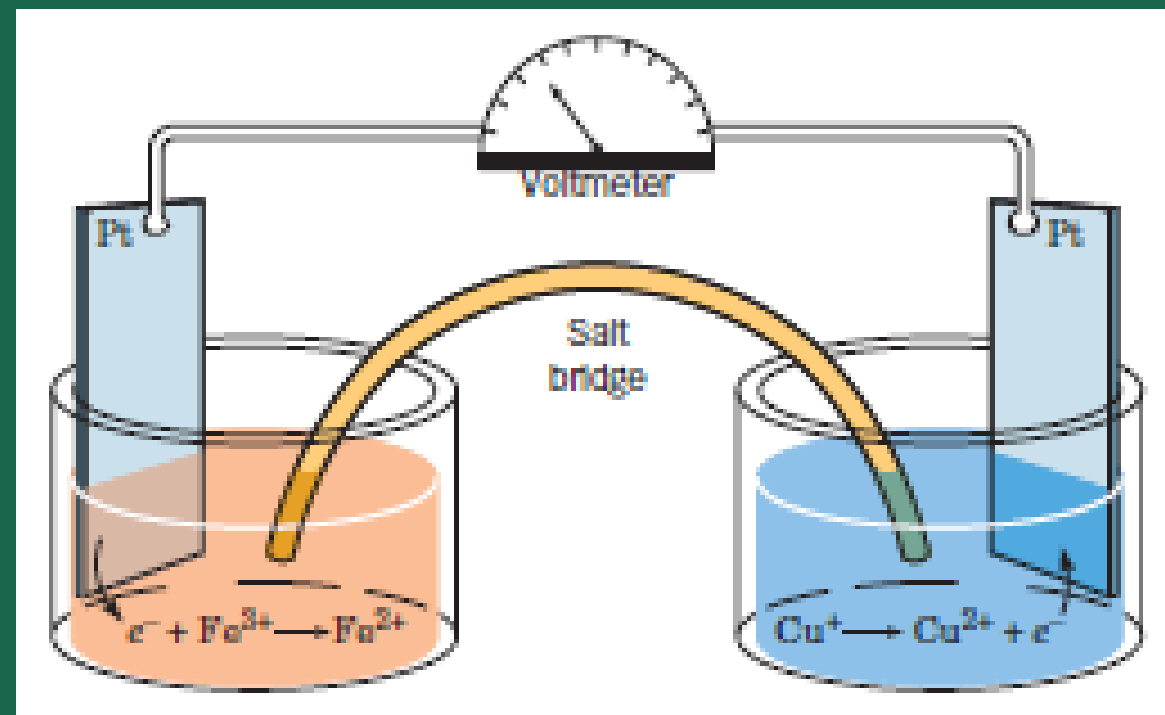


# REDOXNÍ POTENCIÁL



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

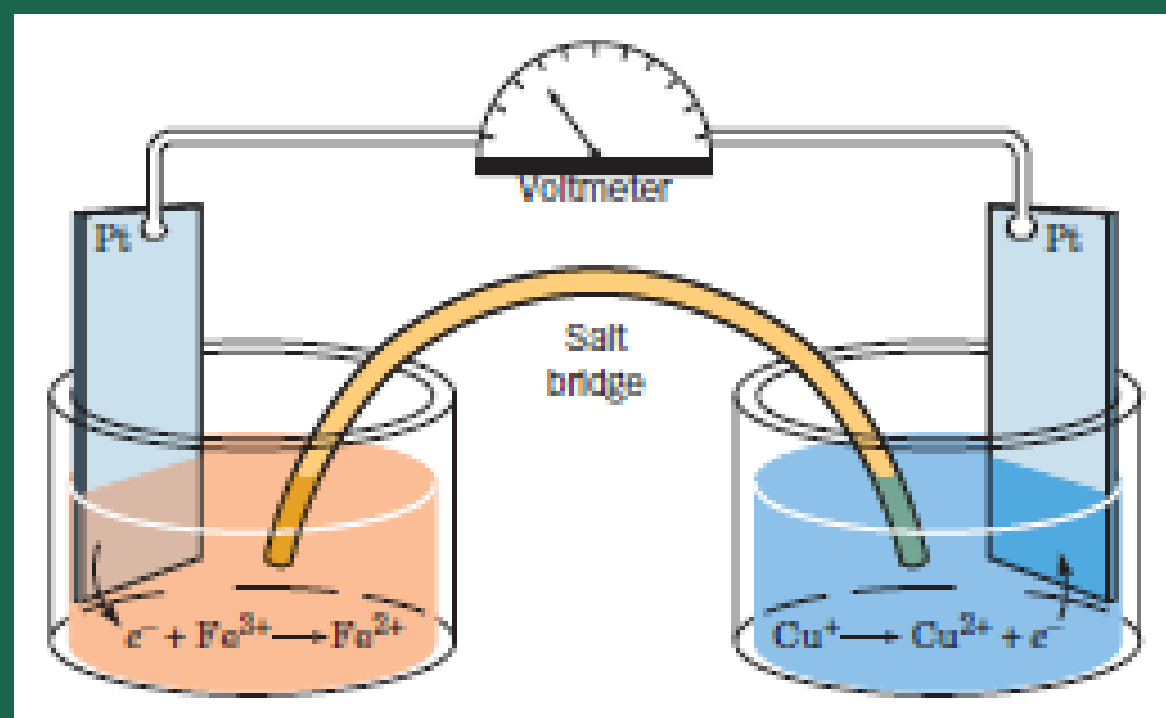
# REDOXNÍ POTENCIÁL



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

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

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

## REDOXNÍ POTENCIÁL

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

## REDOXNÍ POTENCIÁL

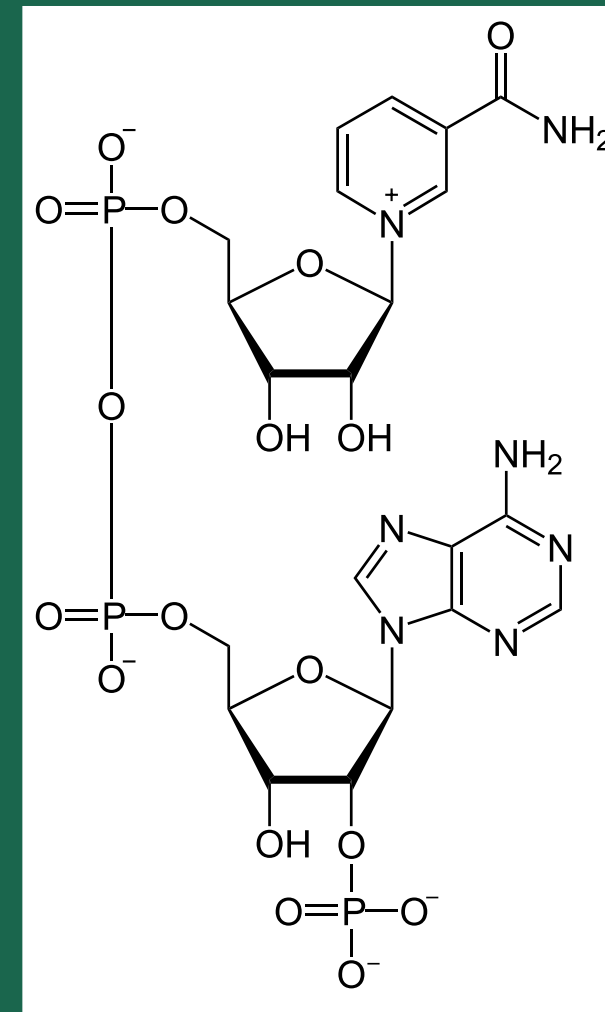
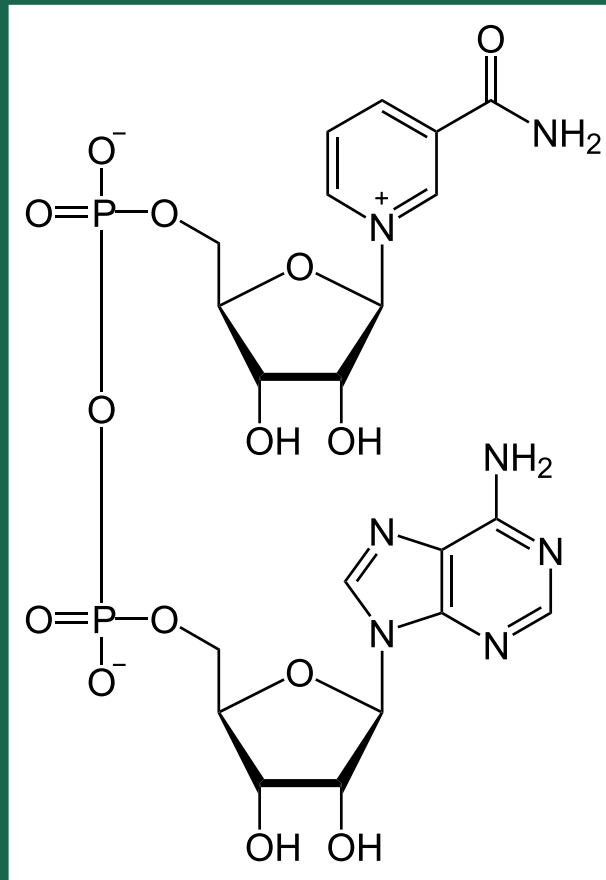
- $E^0 = 0V$  pro standardní vodíkový poločlánek (elektrodu)
  - $H^+$  při pH 0, 25 °C, 1 atm v rovnováze s elektrodou z Pt černi sycenou  $H_2$

## 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  $H_2$
  - $pH = 7 \Rightarrow E^{0'} = -0.421V$

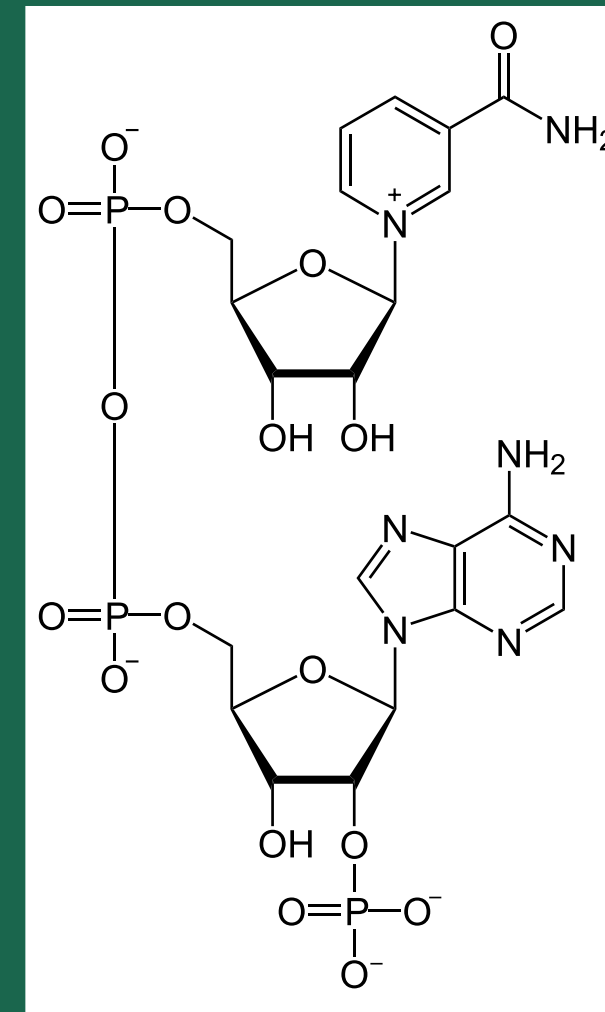
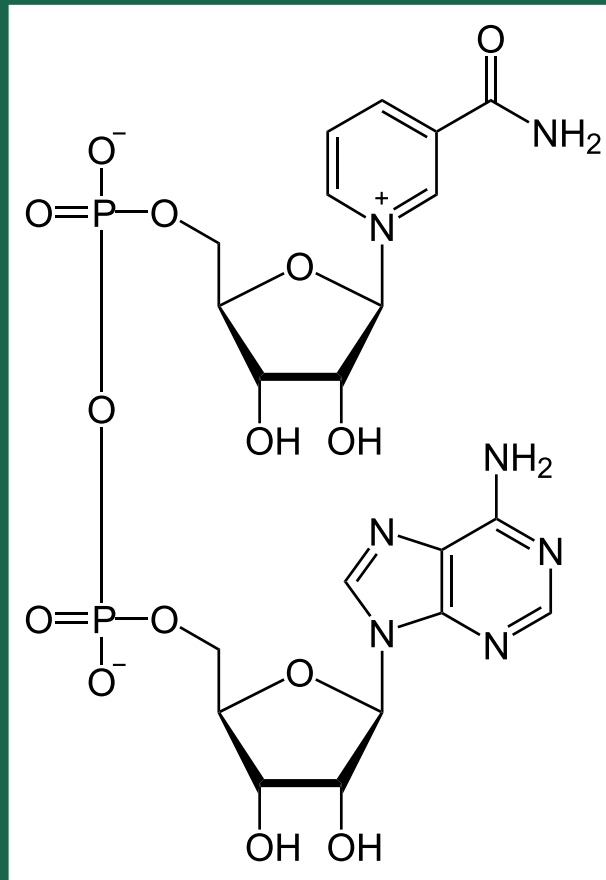
# NAD(P)<sup>+</sup>

## NIKOTINAMIDADENINDINUKLEOTID(FOSFÁT)

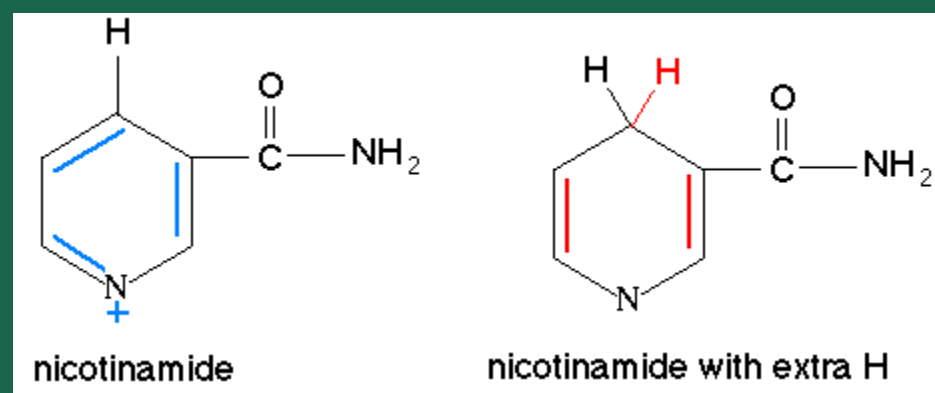


# NAD(P)<sup>+</sup>

## NIKOTINAMIDADENINDINUKLEOTID(FOSFÁT)



REDOXNÍ REAKCE  $\text{NAD(P)}^+ \longleftrightarrow \text{NAD(P)H} + \text{H}^+$



# 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

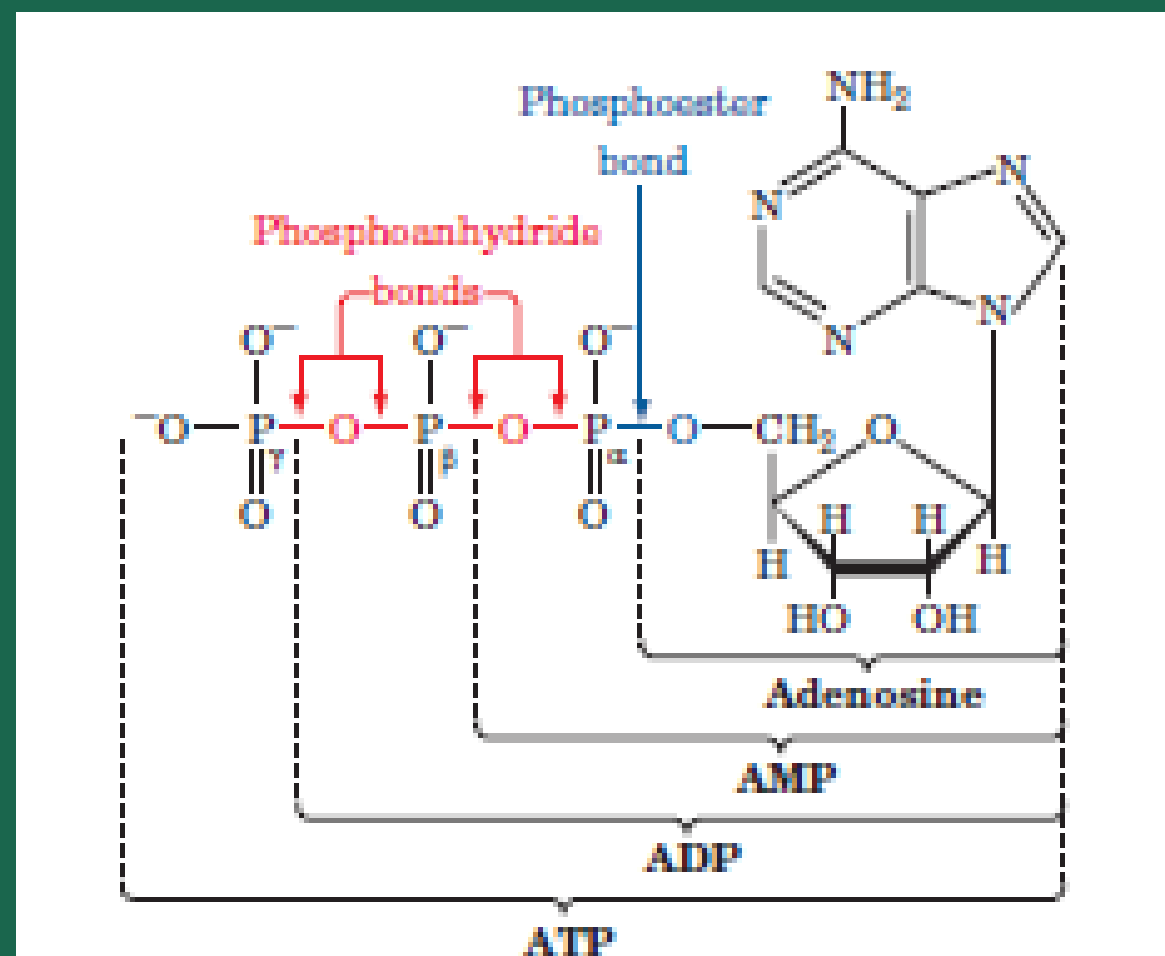
- centrální role (univerzální „energetická měna“ buňky)
- 3 fosfátové skupiny vázané 1 fosfoesterovou a 2 fosfoanhydridovými vazbami

# 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
- $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$   
 $\text{PP}_i + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{P}_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 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  $\Delta G^0$ )



## 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
- $ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P_i \quad \Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $ATP + H_2O \longrightarrow AMP + PP_i$   
 $PP_i + H_2O \longrightarrow 2 P_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- kinetická stabilita, termodynamická nestabilita (vysoké  $\Delta G^0$ )
- energetický náboj buňky (obvykle 0,8–0,95)

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

## 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  $\Delta G^0$ )
- energetický náboj buňky (obvykle 0,8–0,95)  
$$\frac{[ATP] + \frac{1}{2}[ADP]}{[ATP] + [ADP] + [AMP]}$$
- adenylátkinasa  
 $ATP + AMP \rightleftharpoons 2 ADP$

## ATP

- $R_1-O-P + R_2-OH \rightleftharpoons R_1-O-H + R_2-OP$   
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  $\Delta G^0$ )
- 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“

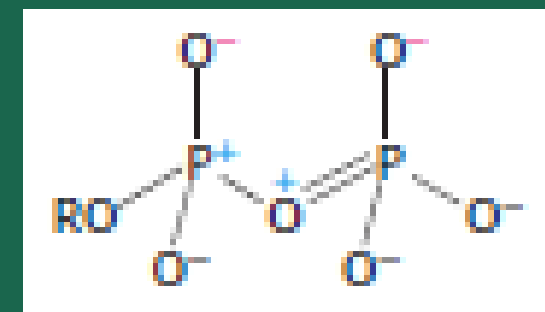
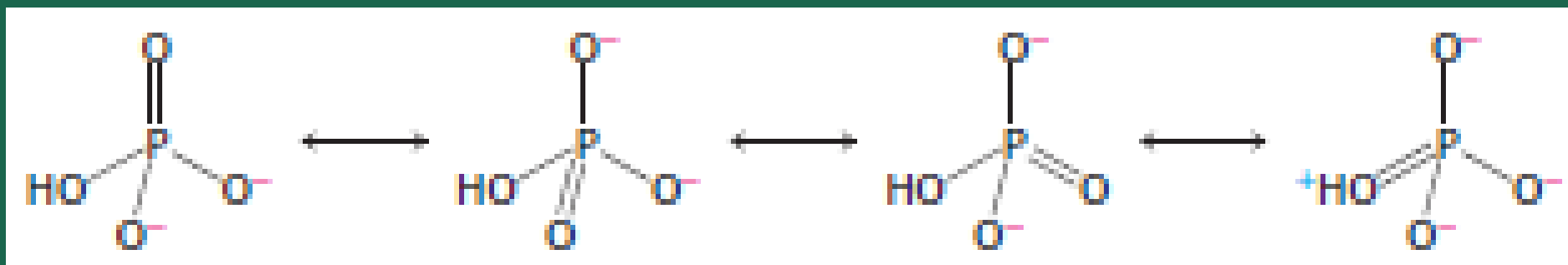
- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace

## „MAKROERGICKÁ VAZBA“

- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze

# „MAKROERGICKÁ VAZBA“

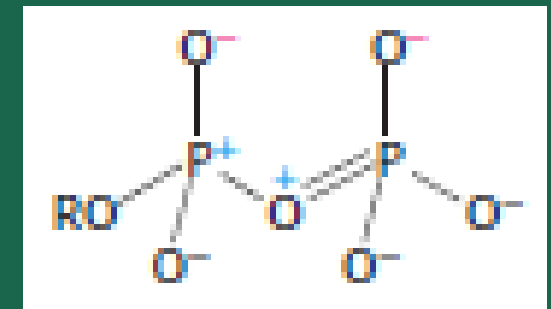
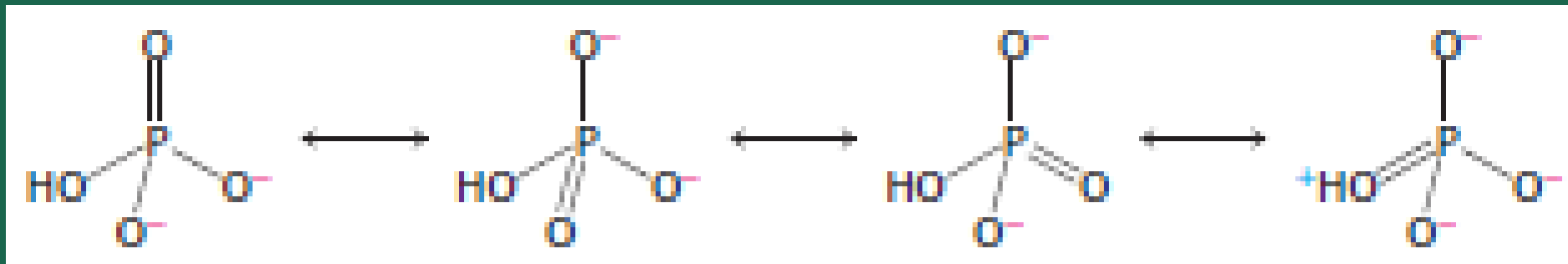
- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze





# „MAKROERGICKÁ VAZBA“

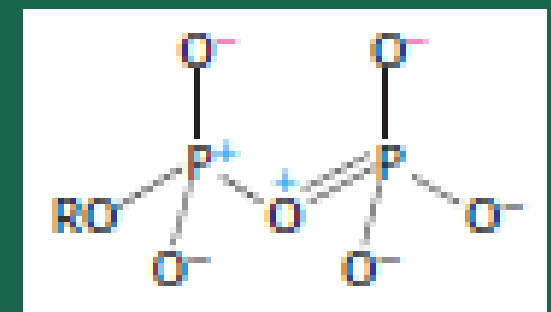
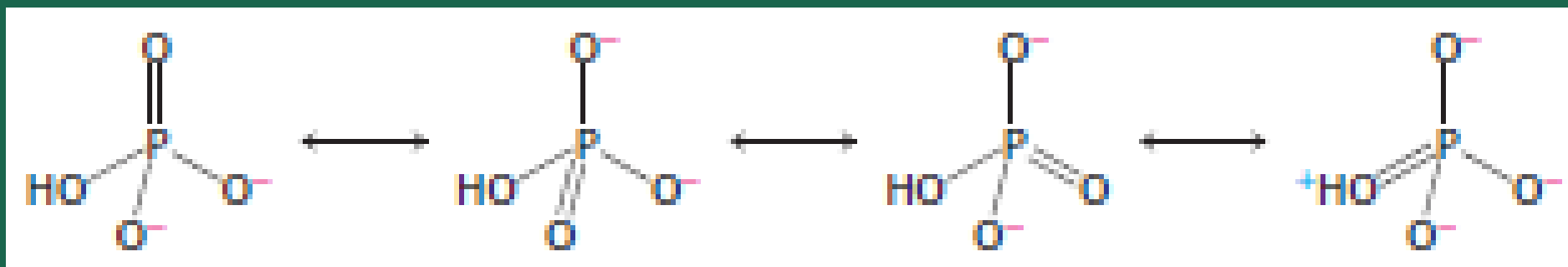
- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze



- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy

# „MAKROERGICKÁ VAZBA“

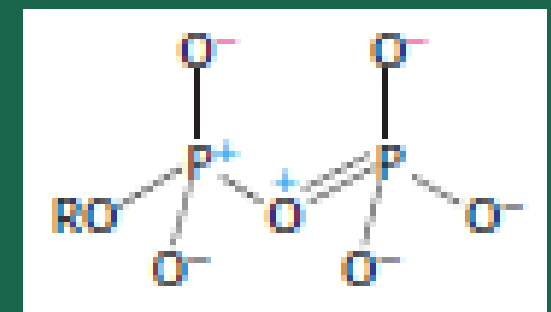
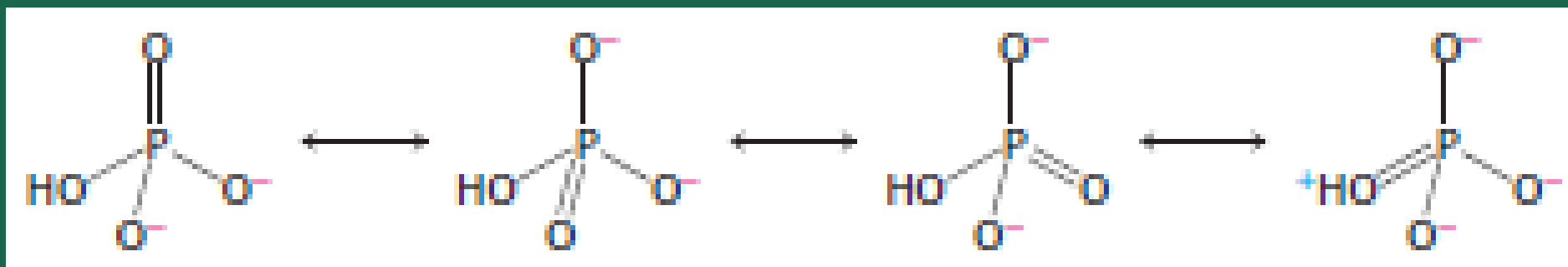
- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze



- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy

# „MAKROERGICKÁ VAZBA“

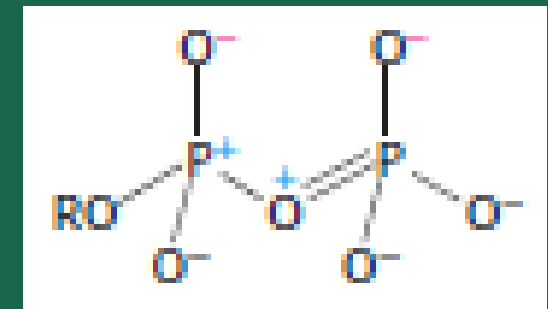
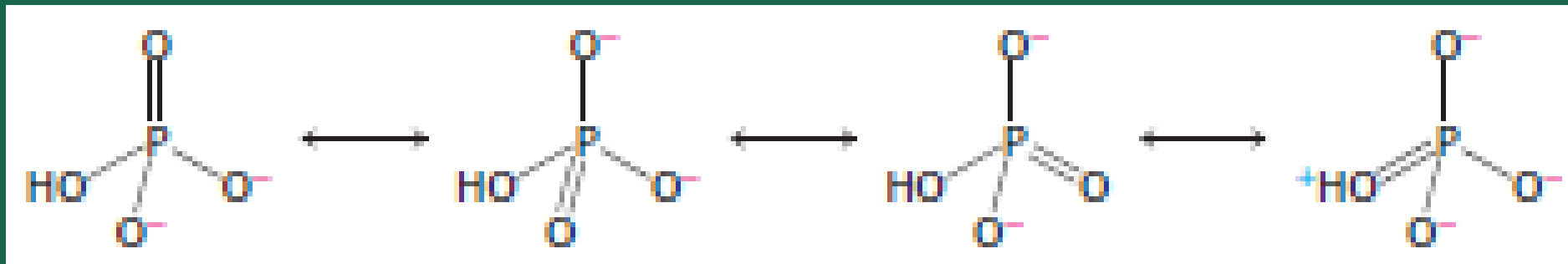
- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze



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

# „MAKROERGICKÁ VAZBA“

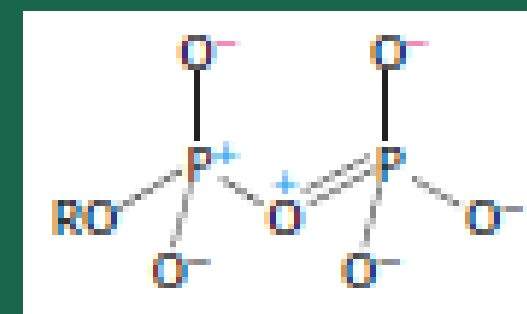
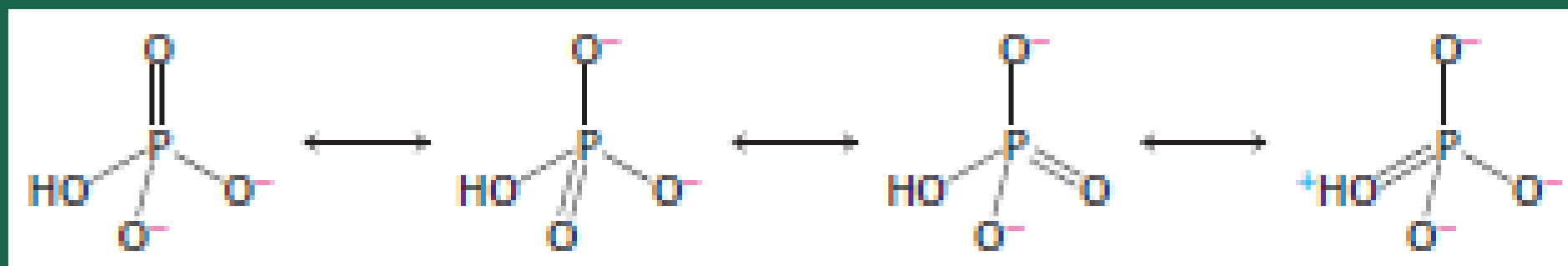
- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze



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

# „MAKROERGICKÁ VAZBA“

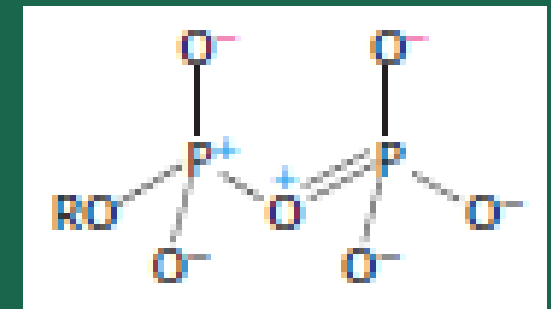
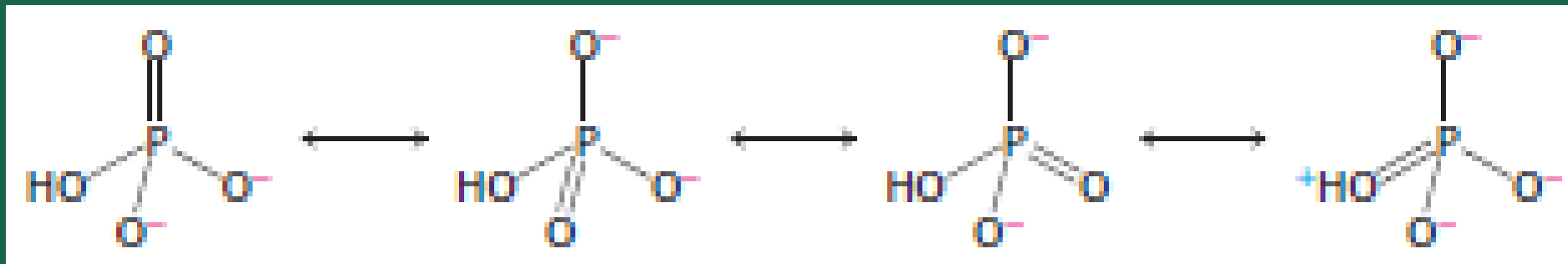
- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze



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

## „MAKROERGICKÁ VAZBA“

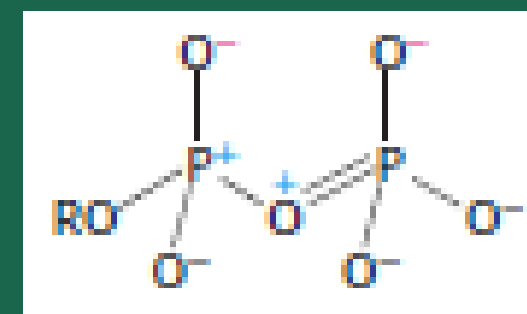
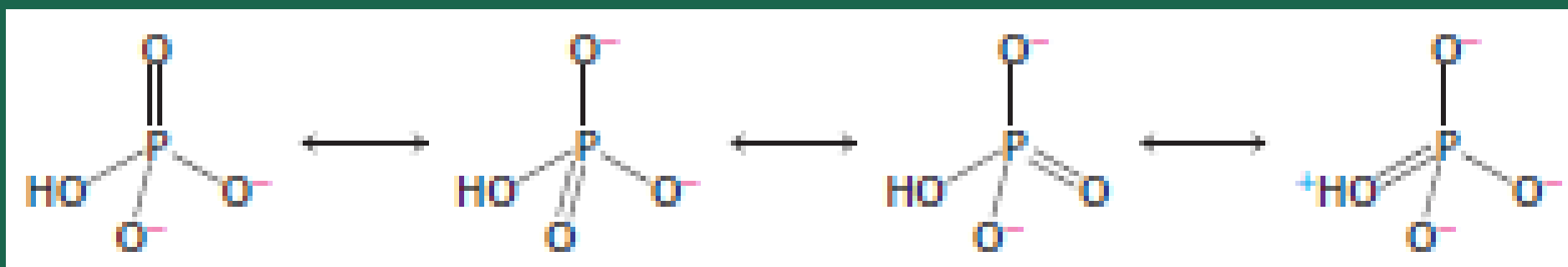
- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze



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

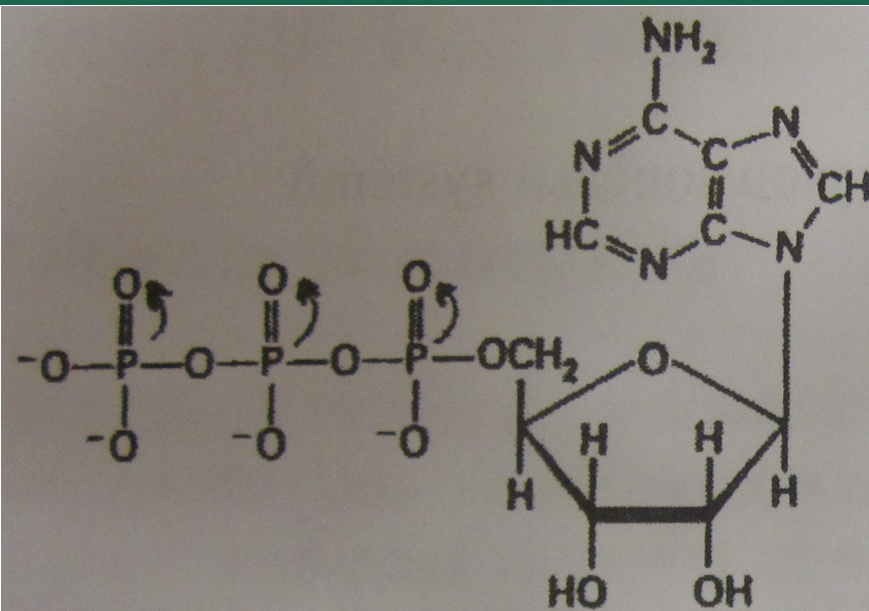
## „MAKROERGICKÁ VAZBA“

- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze

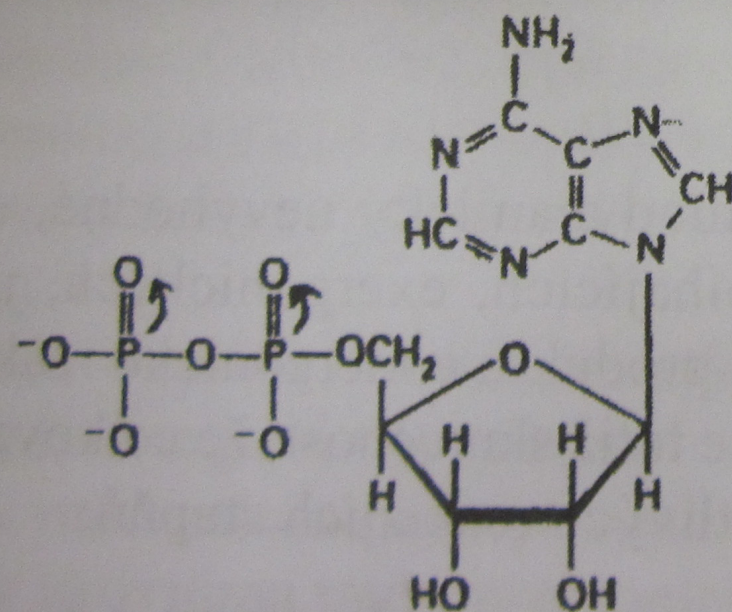


- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy
  - fosfosulfáty, acylfosfáty
  - karbamoylfosfát
- fosfoguanidiny (fosfageny – fosfokreatin, fosfoarginin)
- enolfosfáty
- thioestery

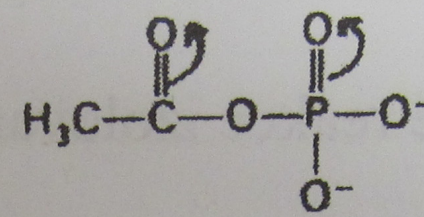




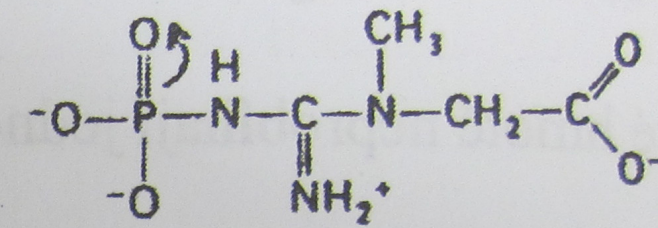
Adenosintrifosfát (ATP)



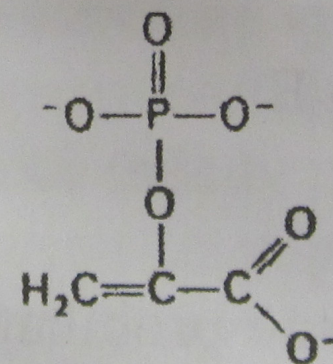
Adenosindifosfát (ADP)



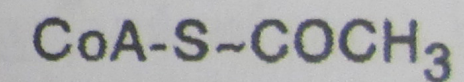
Acetylfosfát  
(Acylfosfát)



Fosfokreatin  
(Fosfamidy)



Fosfoenolpyruvát  
(Enolfosfát)



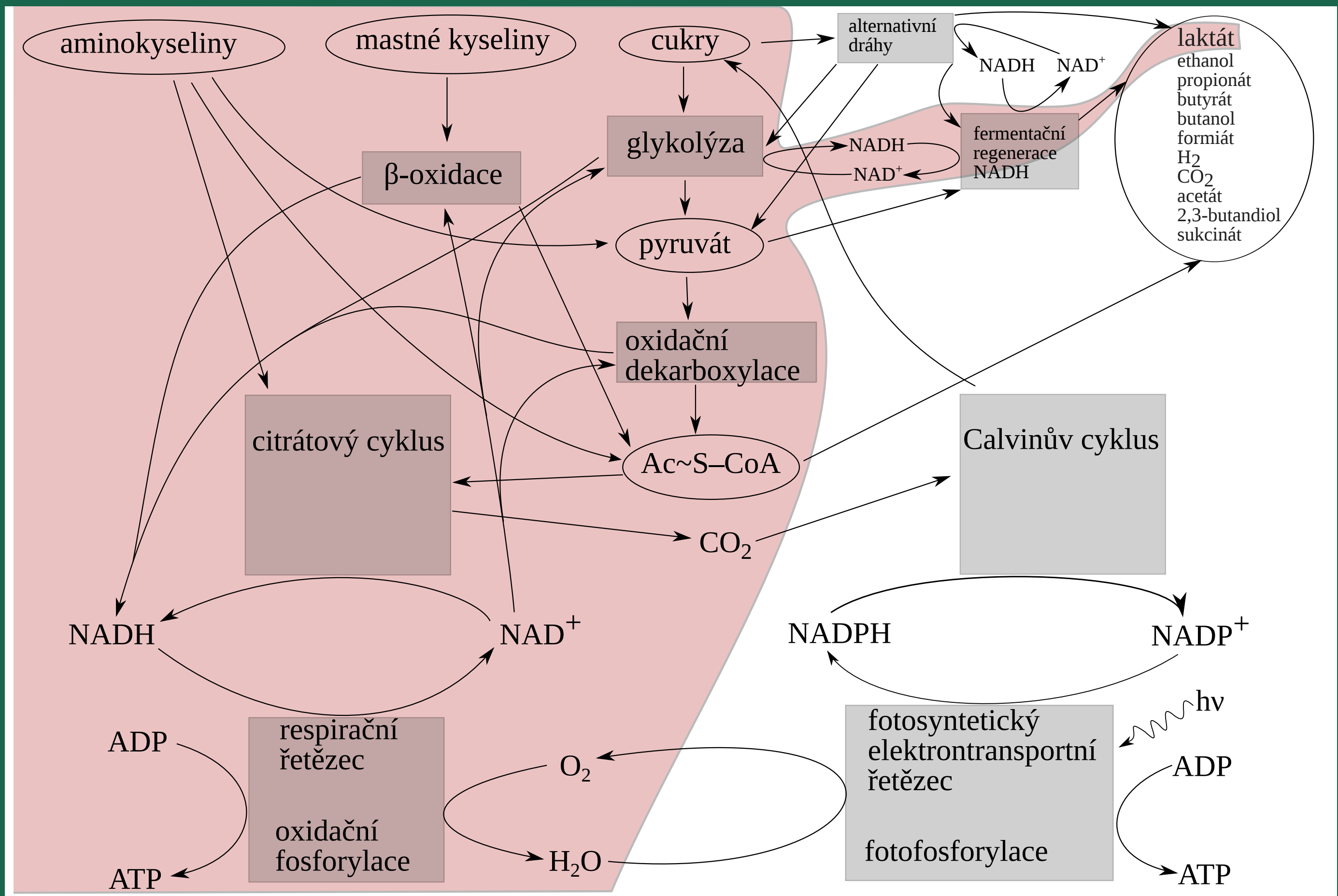
Acetylkoenzym A  
(Thioestery)



**Rozdělení organismů podle způsobu výživy (trofiky)**

<b>Zdroj energie</b>	<b>Zdroj uhlíku</b>	
	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Organické látky</b>
<b>Světlo</b>	<b>FOTOLITOTROFNÍ</b>  zelené a purpurové sirné bakterie, řasy, sinice, zelené rostliny	<b>FOTOORGANOTROFNÍ</b>  purpurové nesirné bakterie, autotrofní prvoci (krásnoočko)
<b>Oxidace substrátů</b>	<b>CHEMOLITOTROFNÍ</b>  (anorganické substráty) sirné, železité, nitrifikační bakterie	<b>CHEMOORGANOTROFNÍ</b>  (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 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.

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

- **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:  $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
–	+	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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

$\Delta G^0$  ... standardní změna  $G$  dané reakce

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

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

- $\Delta G^0$  a  $K_{eq}$  v přímém vztahu
- 10násobná změna  $K_{eq}$  změní  $\Delta G^0$  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 <sup>-1</sup> )
Acetaldehyde	139.7
Acetate	369.2
Acetyl-CoA	374.1 <sup>a</sup>
cis-Aconitate <sup>2-</sup>	920.9
CO <sub>2</sub> (g)	394.4
CO <sub>2</sub> (aq)	386.2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	587.1
Citrate <sup>2-</sup>	1166.6
Dihydroxyacetone <sup>2-</sup>	1293.2
Ethanol	181.5
Fructose	915.4
Fructose-6-phosphate <sup>2-</sup>	1758.3
Fructose-1,6-bisphosphate <sup>4-</sup>	2600.8
Fumarate <sup>2-</sup>	604.2
α-D-Glucose	917.2
Glucose-6-phosphate <sup>2-</sup>	1760.3
Glyceraldehyde-3-phosphate <sup>2-</sup>	1285.6
H <sup>+</sup>	0.0

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

<sup>a</sup>For 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

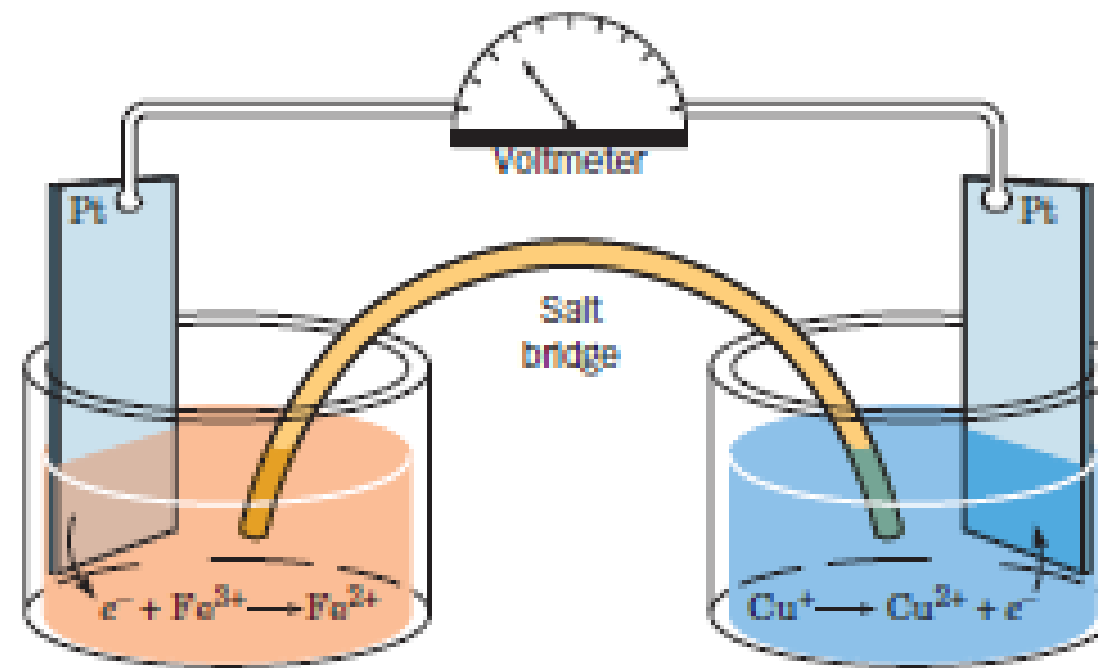
- standardní stav
  - aktivita 1 mol/l
  - 25 °C
  - 1 atm
- biochemický standardní stav
  - aktivita vody = 1
  - pH = 7
  - látky podléhající acidobazické disociaci:  $c$  = celková  $c$  všech forem při pH = 7

# SPŘAŽENÉ REAKCE



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

# REDOXNÍ POTENCIÁL



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

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

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

# REDOXNÍ POTENCIÁL

- $E$  jako energetická škála

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

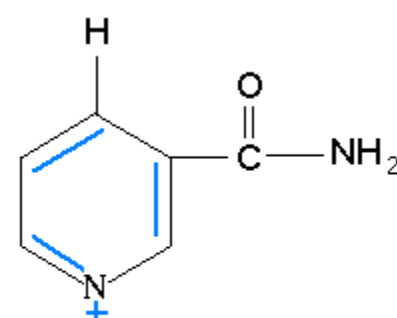
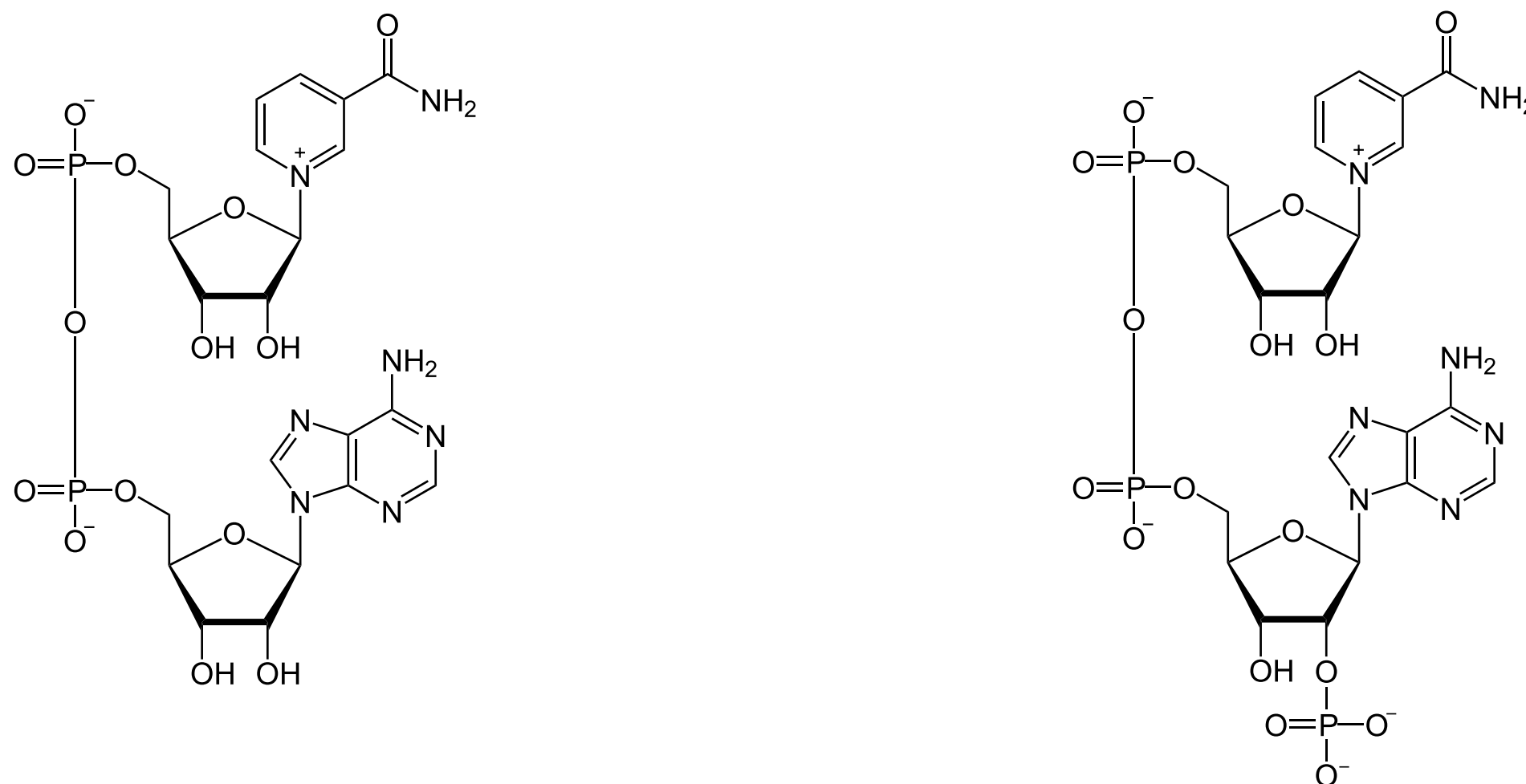


## REDOXNÍ POTENCIÁL

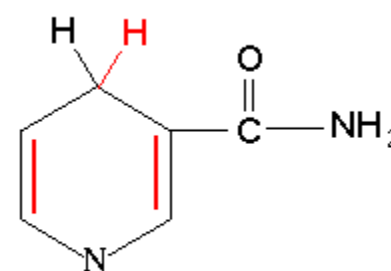
- $E^0 = 0V$  pro standardní vodíkový poločlánek (elektrodu)
  - $H^+$  při pH 0, 25 °C, 1 atm v rovnováze s elektrodou z Pt černi sycenou  $H_2$
  - $pH = 7 \Rightarrow E^{0'} = -0.421V$

# NAD(P)<sup>+</sup>

## NIKOTINAMIDADENIN DINUKLEOTID(FOSFÁT)



nicotinamide



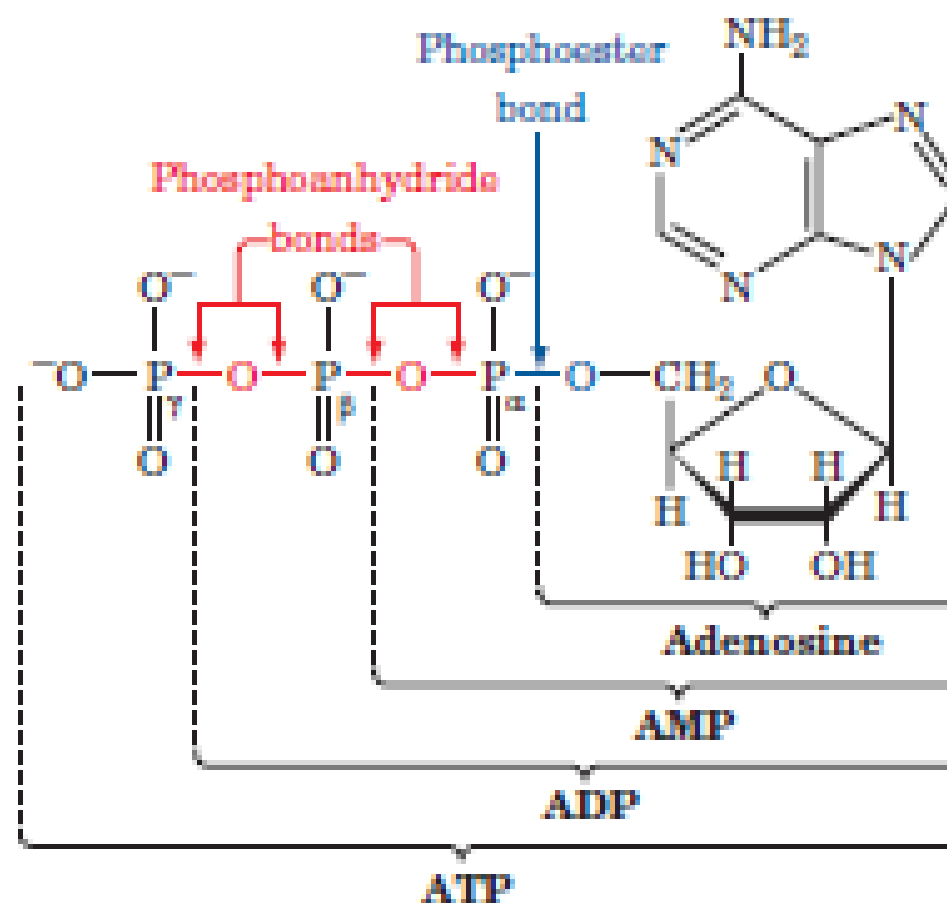
nicotinamide with extra H

# 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  $\Delta G^0$ )
- 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  $10^{n8}$ 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

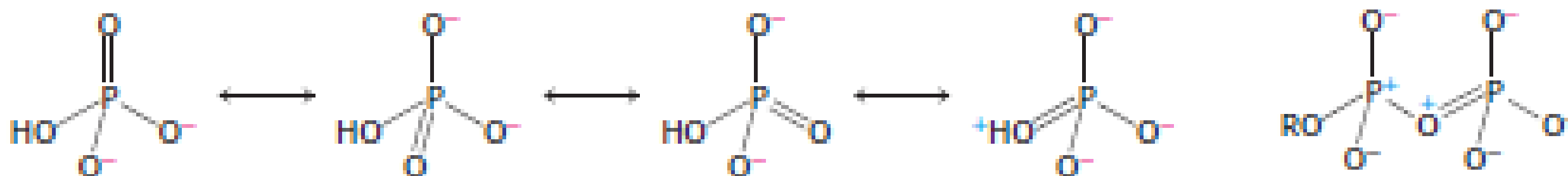
- substrátová fosforylace
- oxidační fosforylace (foto-fosforylace)
- adenylátkinasová reakce
- fosfageny

## METABOLICKÝ OBROT 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

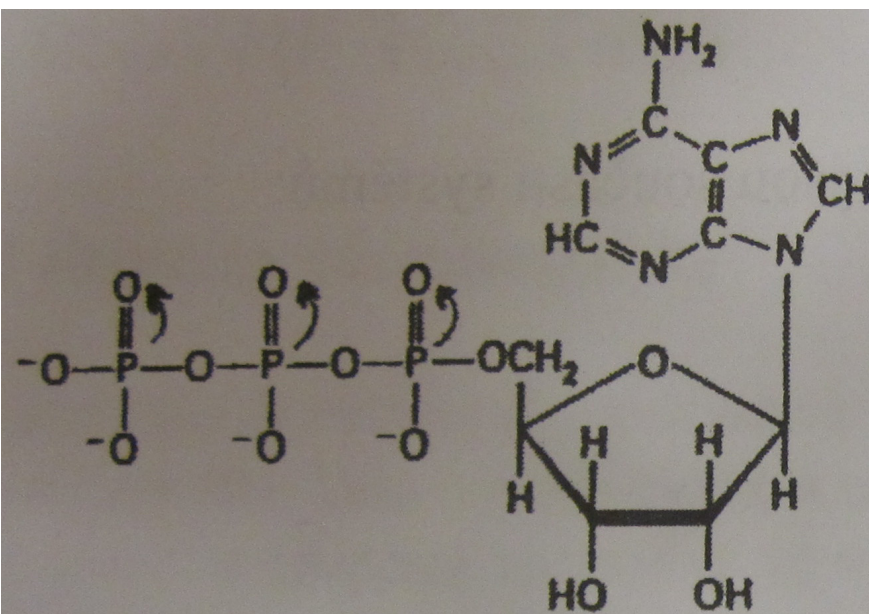
## „MAKROERGICKÁ VAZBA“

- fosfoanhydridy
  - rezonanční stabilizace
  - elektrostatická repulze

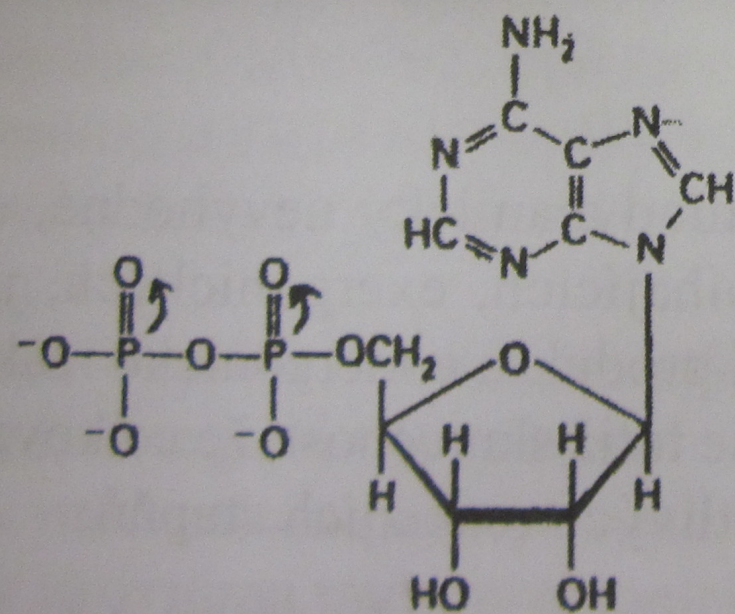


- vyšší solvatační energie produktů hydrolýzy
- ostatní anhydridy
  - fosfosulfáty, acylfosfáty
  - karbamoylfosfát
- fosfoguanidiny (fosfageny – fosfokreatin, fosfoarginin)
- enolfosfáty
- thioestery

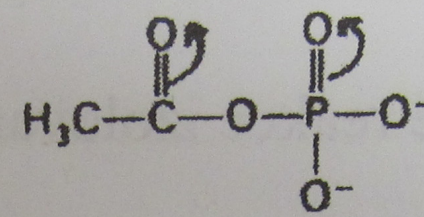




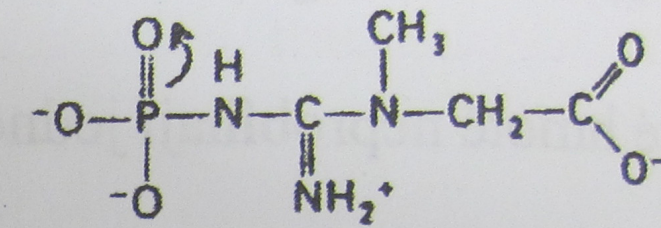
Adenosintrifosfát (ATP)



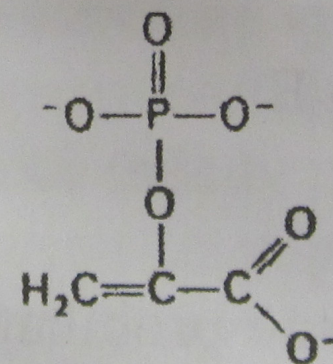
Adenosindifosfát (ADP)



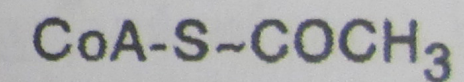
Acetylfosfát  
(Acylfosfáty)



Fosfokreatin  
(Fosfamidy)



Fosfoenolpyruvát  
(Enolfosfáty)



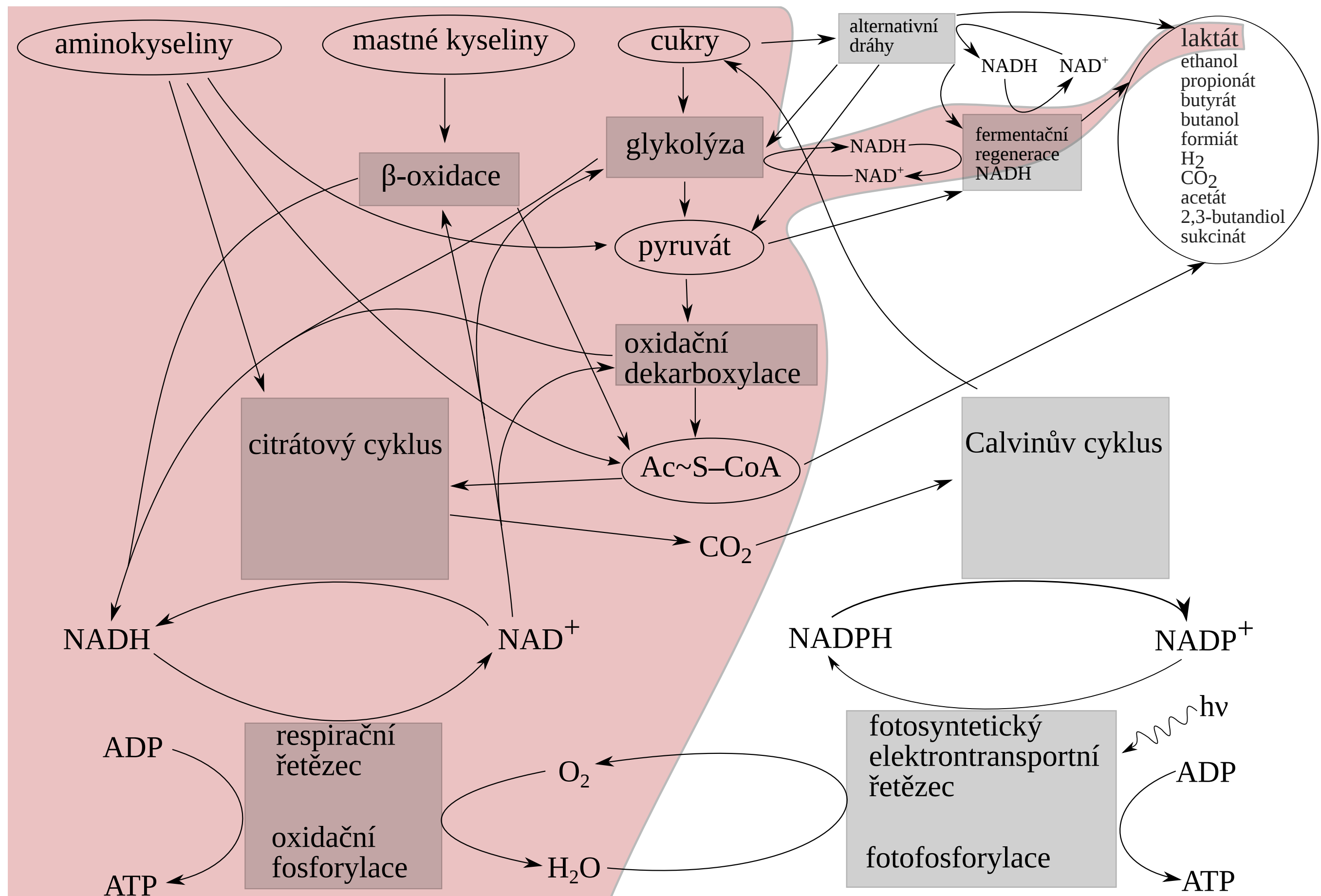
Acetylkoenzym A  
(Thioestery)

**Rozdělení organismů podle způsobu výživy (trofičky)**

<b>Zdroj energie</b>	<b>Zdroj uhlíku</b>	
	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Organické látky</b>
<b>Světlo</b>	<b>FOTOLITOTROFNÍ</b>  zelené a purpurové sirné bakterie, řasy, sinice, zelené rostliny	<b>FOTOORGANOTROFNÍ</b>  purpurové nesirné bakterie, autotrofní prvoci (krásnoočko)
<b>Oxidace substrátů</b>	<b>CHEMOLITOTROFNÍ</b>  (anorganické substráty) sirné, železité, nitrifikační bakterie	<b>CHEMOORGANOTROFNÍ</b>  (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:  $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
–	+	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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

$\Delta G^0$  ... standard G change of the reaction

# CHEMICAL EQUILIBRIA

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

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

$\Delta G^0$  ... standard  $G$  change of the reaction

- constant term — depends only on the reaction

# CHEMICAL EQUILIBRIA

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

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

$\Delta G^0$  ... 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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

$\Delta G^0$  ... 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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

$\Delta G^0$  ... 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:  $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

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

- $\Delta G^0$  and  $K_{eq}$  directly related

# CHEMICAL EQUILIBRIA

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

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

$\Delta G^0$  ... 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:  $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

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

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

# FREE ENERGY CHANGES

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

$\Delta G_f^0$  ...  $\Delta G^0$  of formation



# FREE ENERGY CHANGES

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

$\Delta G_f^0$  ...  $\Delta G^0$  of formation

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

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

<sup>a</sup>For 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



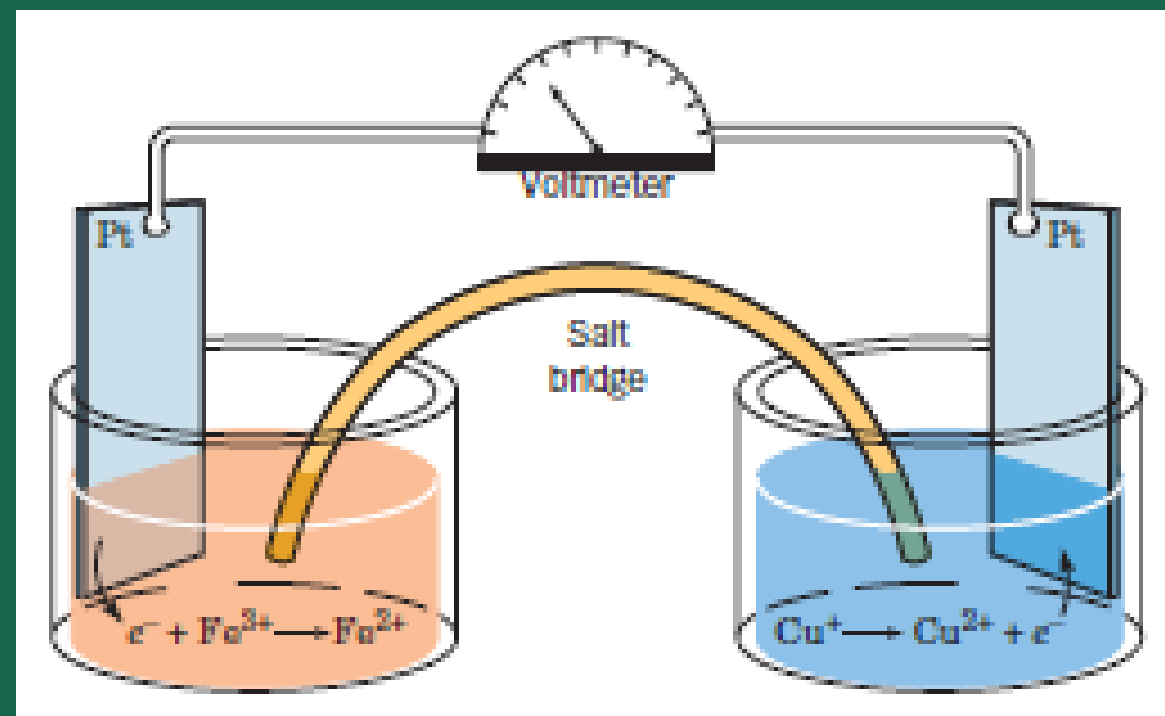
			$\Delta G^{0'} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
Endergonic reaction:	glucose + P <sub>i</sub>	$\rightleftharpoons$ glucose-6-phosphate + H <sub>2</sub> O	+13,8
Exergonic reaction:	ATP + H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ ADP + P <sub>i</sub>	-30,5
<hr/>			
Coupled reaction:	glucose + ATP	$\rightleftharpoons$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

# REDOX POTENTIAL

# REDOX POTENTIAL

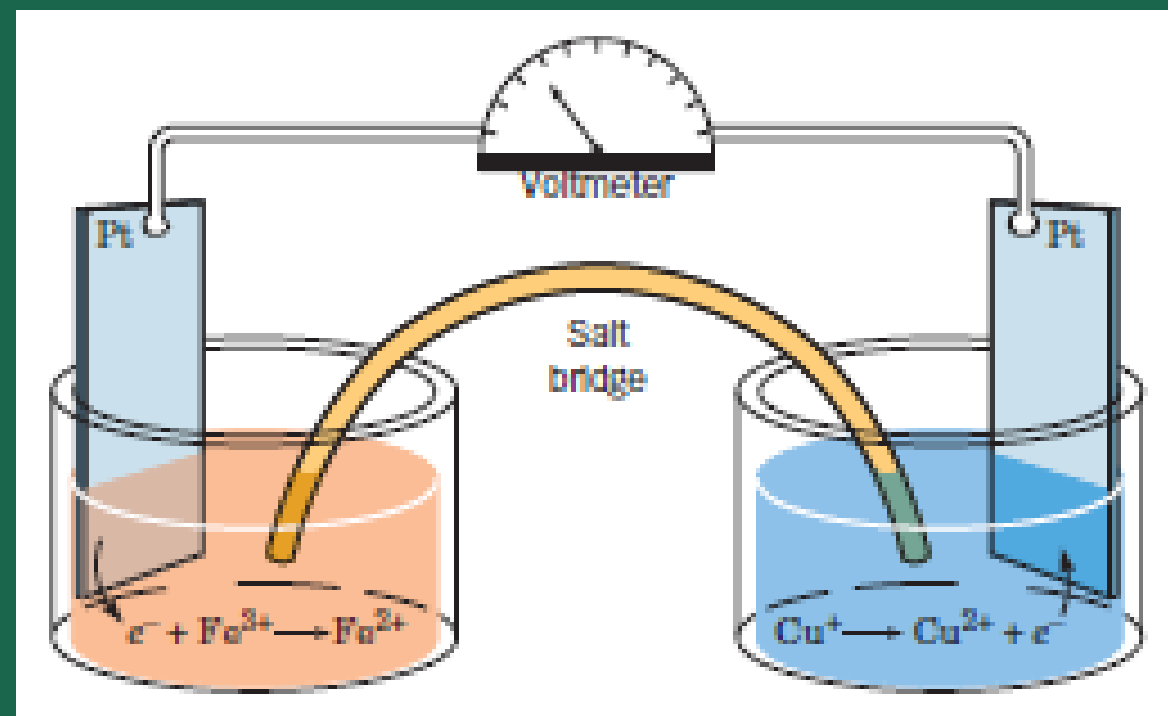


# REDOX POTENTIAL



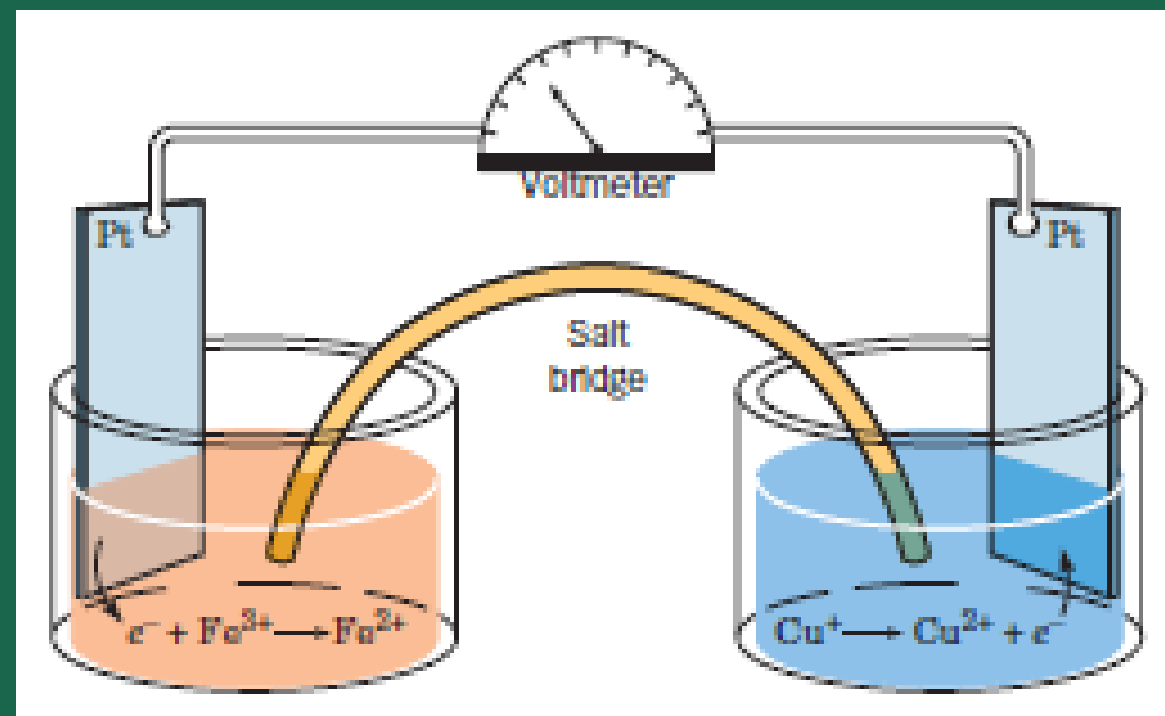


# REDOX POTENTIAL



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

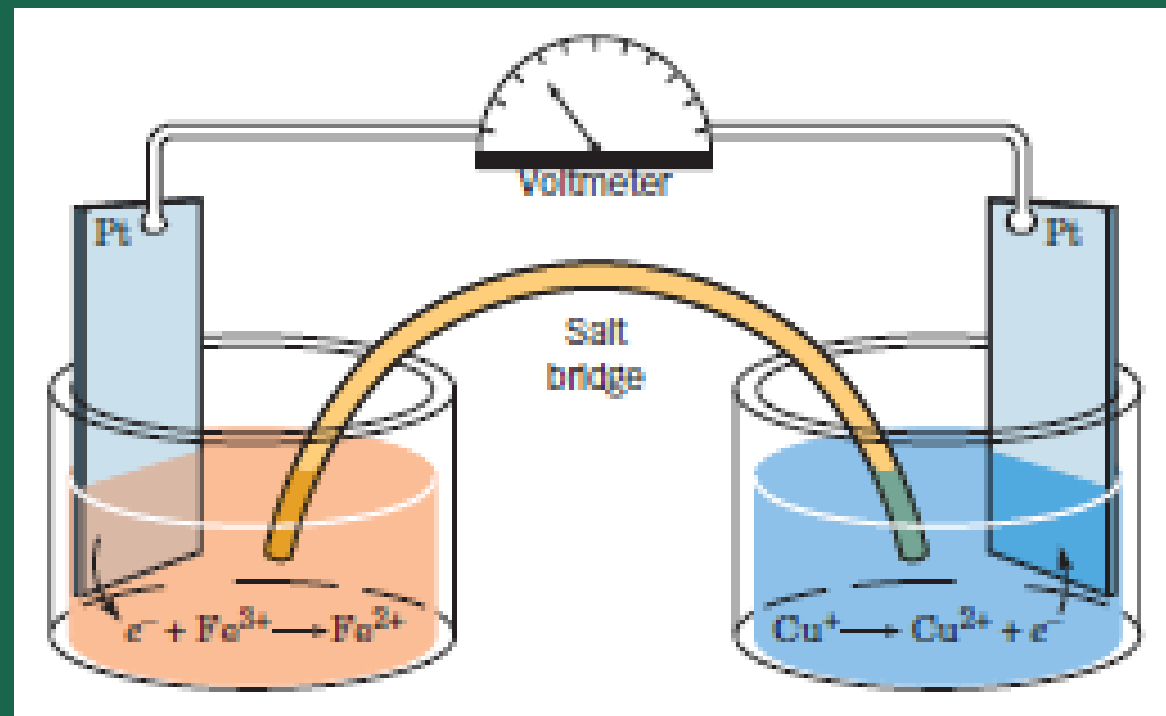
# REDOX POTENTIAL



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

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

# 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	$E^{0'} (V)$	$\Delta G^{0'}$	
acetaldehyde	acetate	-0,60	<div> <div>higher</div> <div>↑</div> <div>↓</div> <div>lower</div> </div>	<div> <div>exergonic reaction</div> <div>↑</div> <div>↓</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 + $H_3PO_4$	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		
$H_2O_2$	$O_2$	+0,29		
$H_2O$	$\frac{1}{2} O_2$	+0,82		

## 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  $H_2$

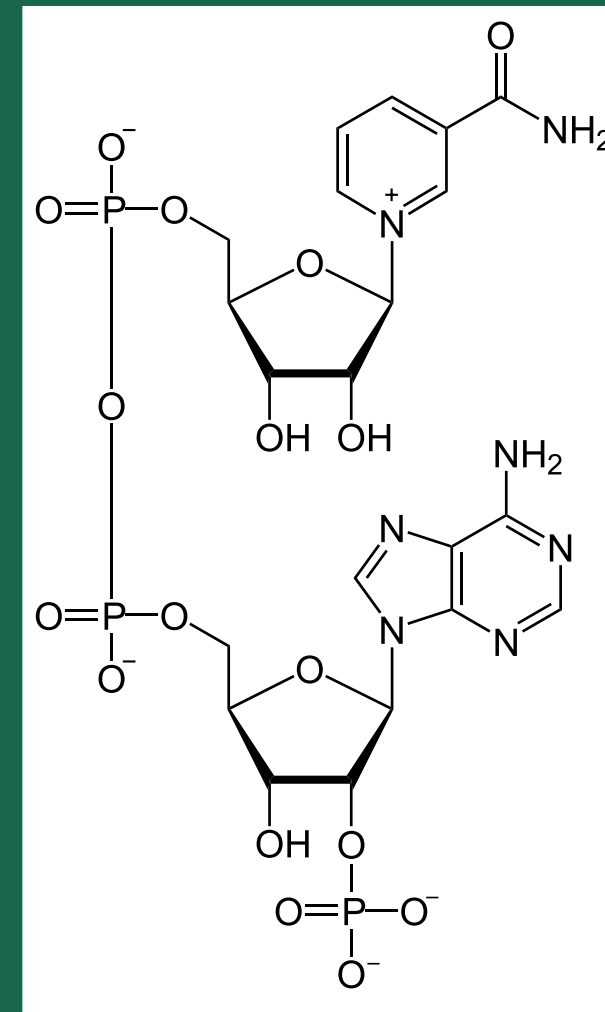
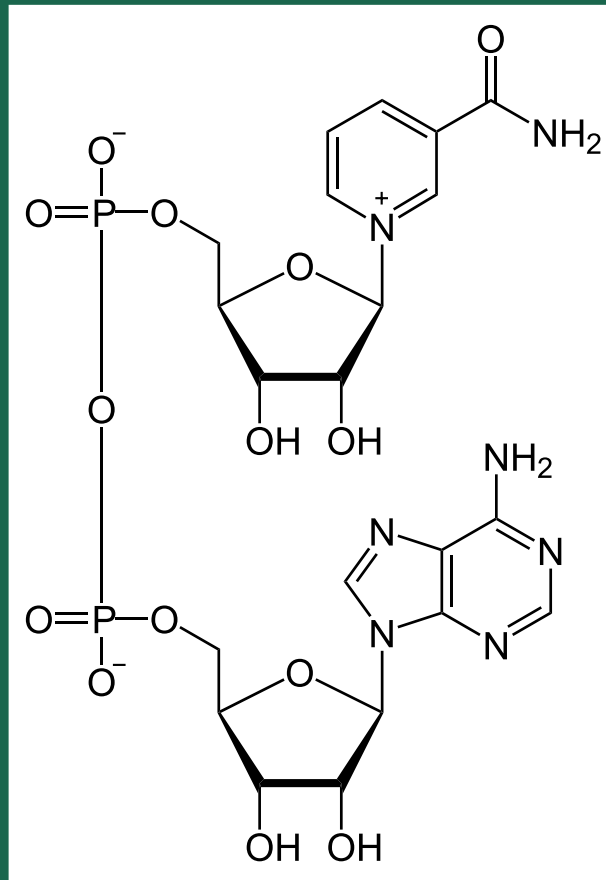
## REDOX POTENTIAL

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



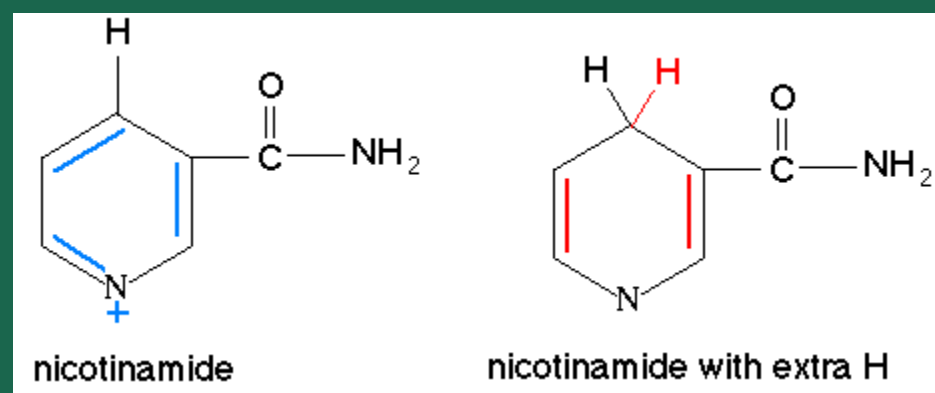
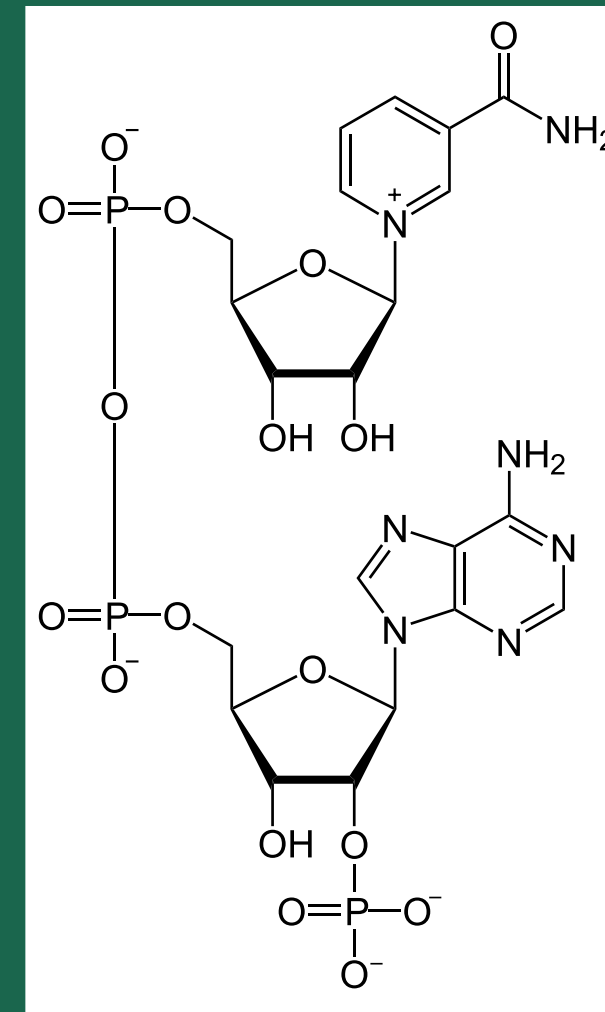
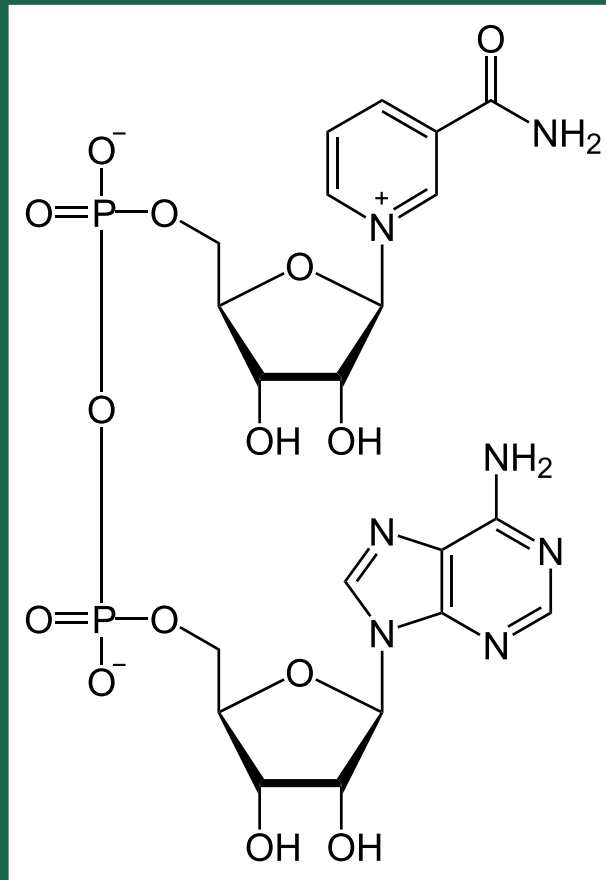
# NAD(P)<sup>+</sup>

## NICOTINAMIDE ADENINE DINUCLEOTIDE (PHOSPHATE)



# NAD(P)<sup>+</sup>

## 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

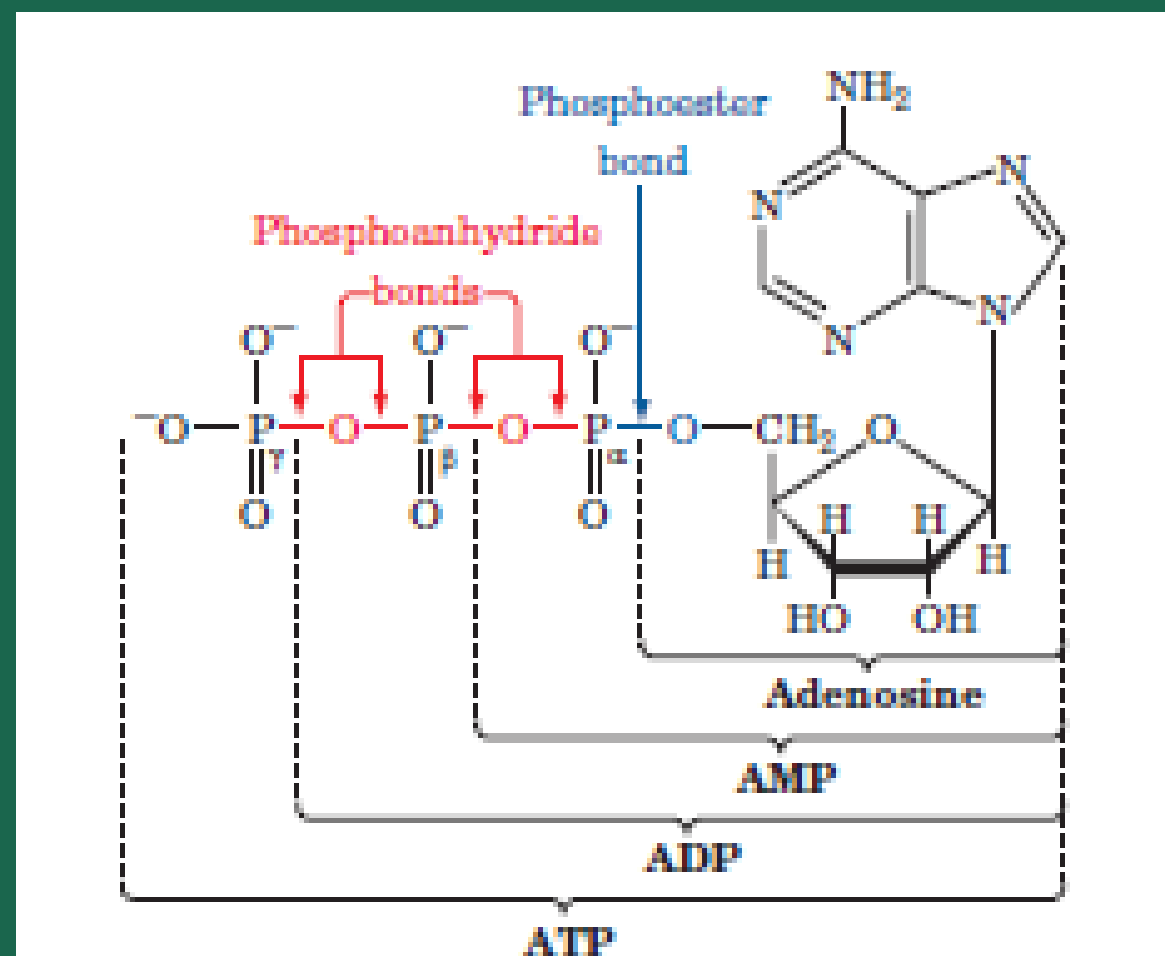
- a central role (universal “energy currency” of the cell)
- 3 phosphoryl groups bound by one phosphoester and two phosphoanhydride bonds

# 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  $\Delta G^0$ )

## 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  $\Delta G^0$ )
- 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
- $ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P_i \quad \Delta G^0 = -30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $ATP + H_2O \longrightarrow AMP + PP_i$   
 $PP_i + H_2O \longrightarrow 2 P_i \quad \Delta G^0 = -45.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- kinetic stability, thermodynamic instability (high  $\Delta G^0$ )
- cell energy charge (usually 0.8–0.95)  

$$\frac{[ATP] + \frac{1}{2}[ADP]}{[ATP] + [ADP] + [AMP]}$$
- adenylate kinase  
 $ATP + AMP \rightleftharpoons 2 ADP$

## ATP

- $R_1\text{—O—P} + R_2\text{—OH} \rightleftharpoons R_1\text{—O—H} + R_2\text{—OP}$   
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  $\Delta G^0$ )
- 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”

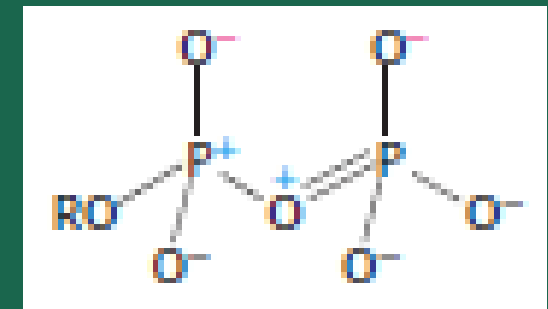
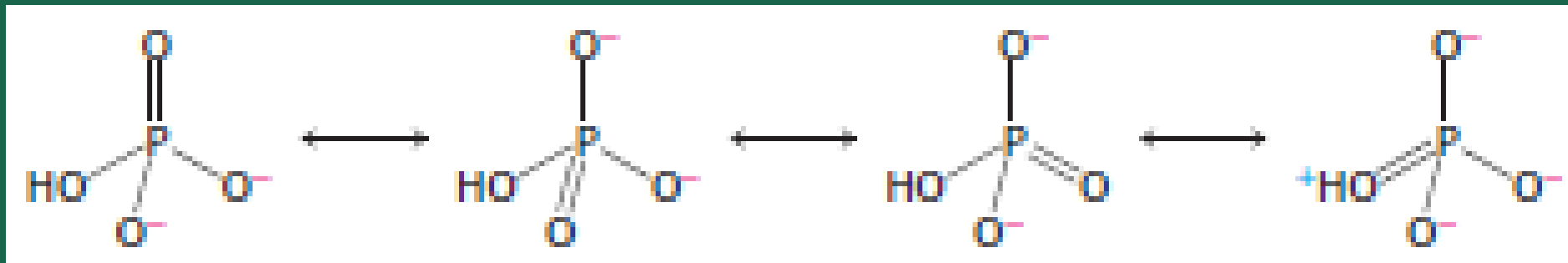
- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization

## “HIGH-ENERGY BONDS”

- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion

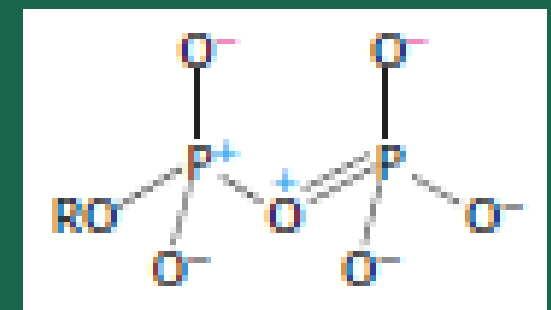
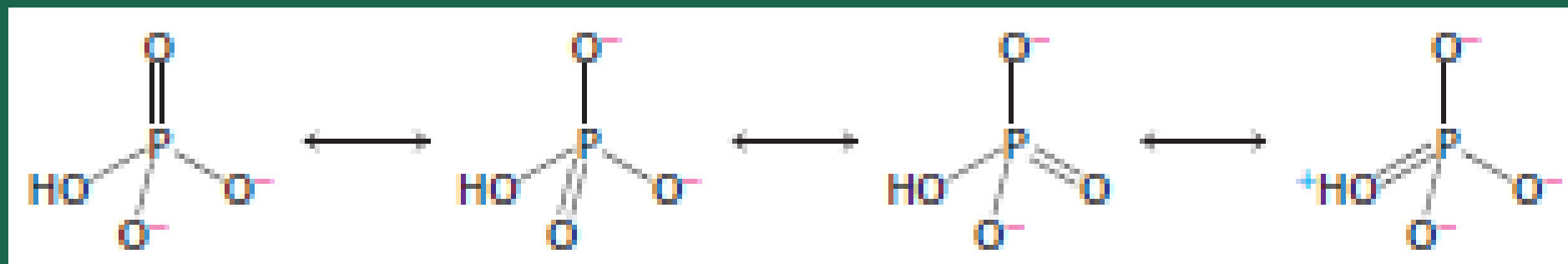
## "HIGH-ENERGY BONDS"

- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion



## "HIGH-ENERGY BONDS"

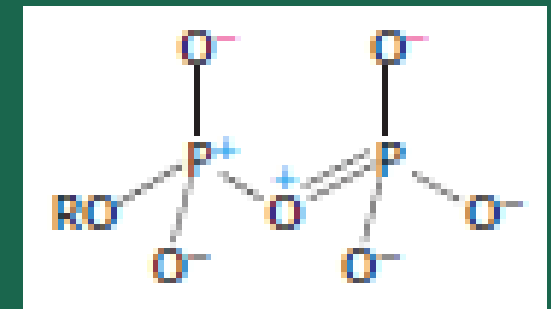
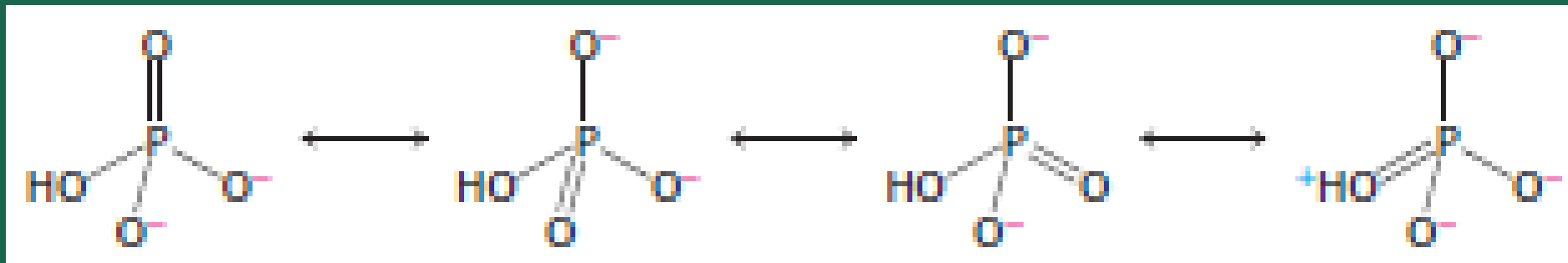
- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion



- higher solvation energy of the hydrolysis products

## "HIGH-ENERGY BONDS"

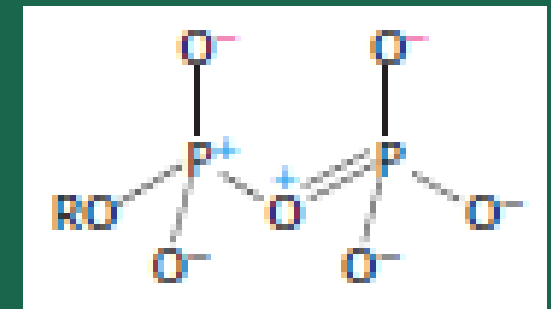
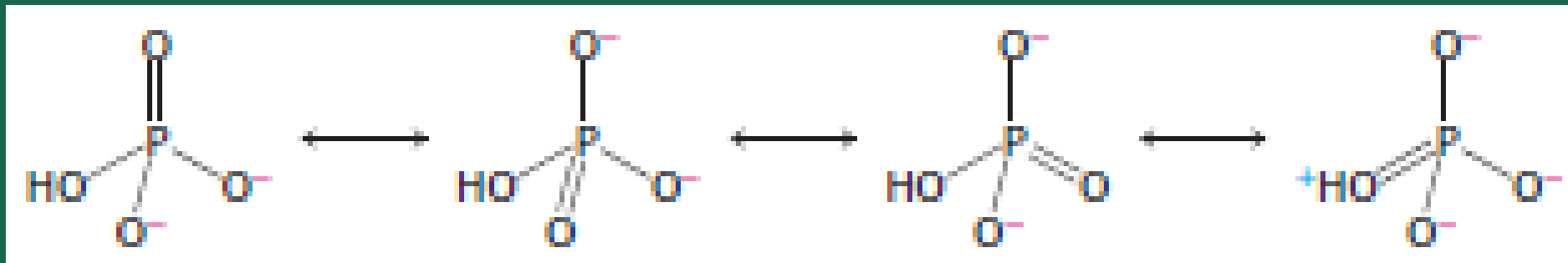
- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion



- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides

## "HIGH-ENERGY BONDS"

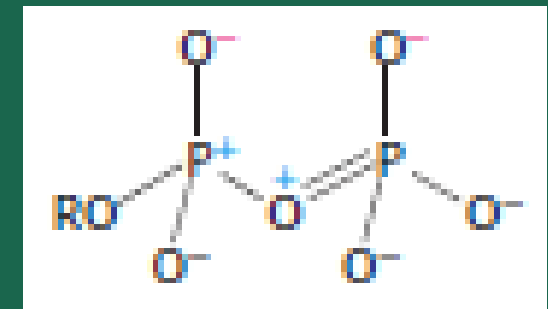
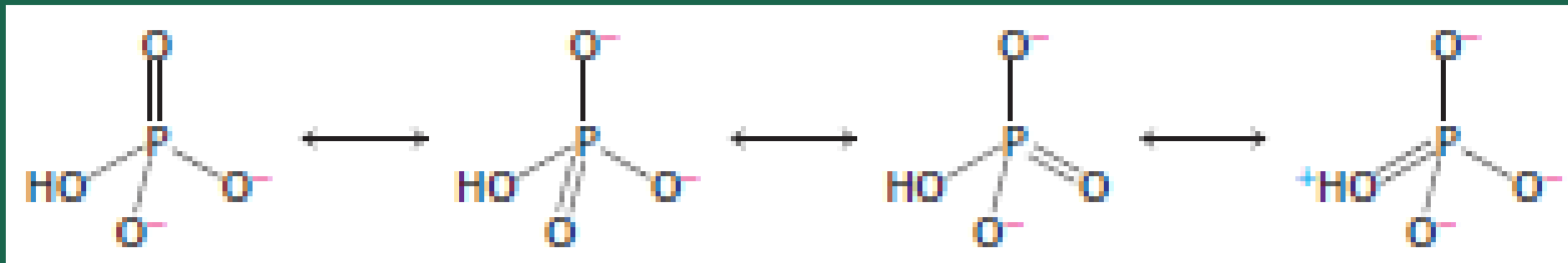
- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion



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

## "HIGH-ENERGY BONDS"

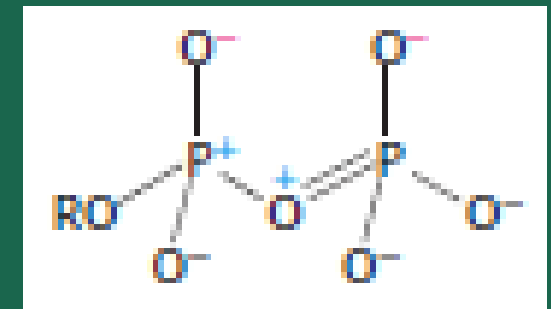
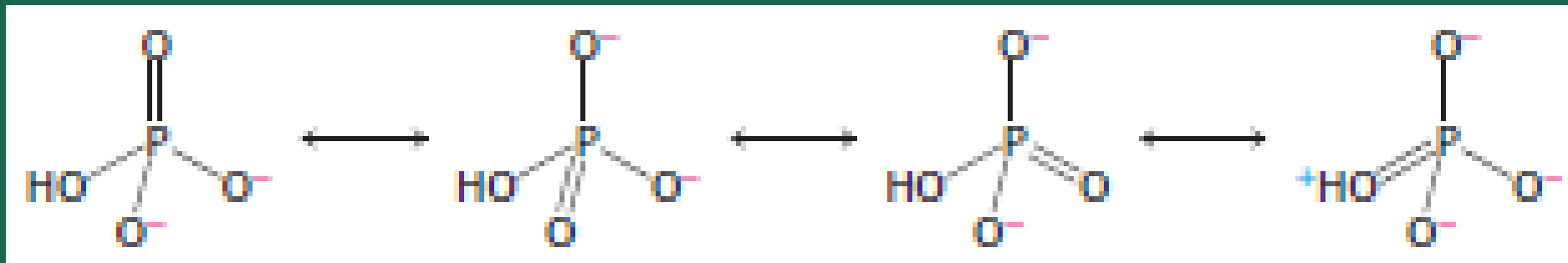
- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion



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

## "HIGH-ENERGY BONDS"

- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion

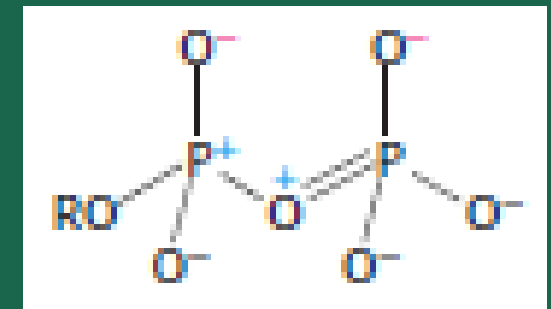
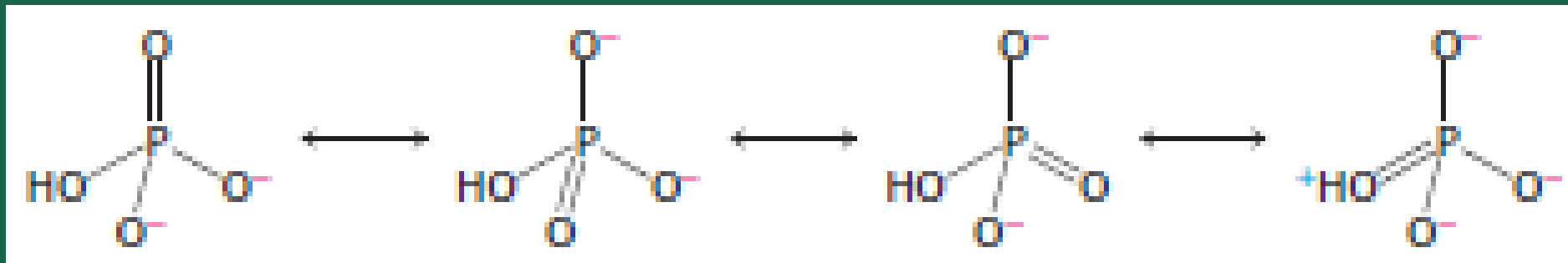


- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
  - phosphosulphates, acylphosphates
  - carbamoylphosphate
- phosphoguanidines (phosphagens – phosphocreatine, phosphoarginine)



## "HIGH-ENERGY BONDS"

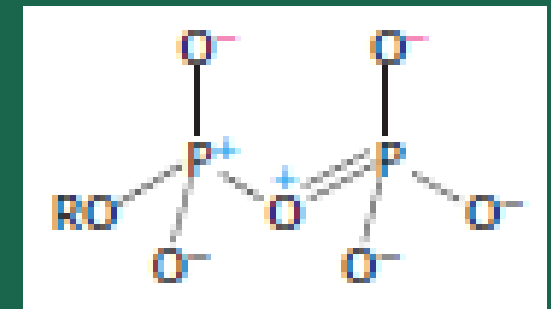
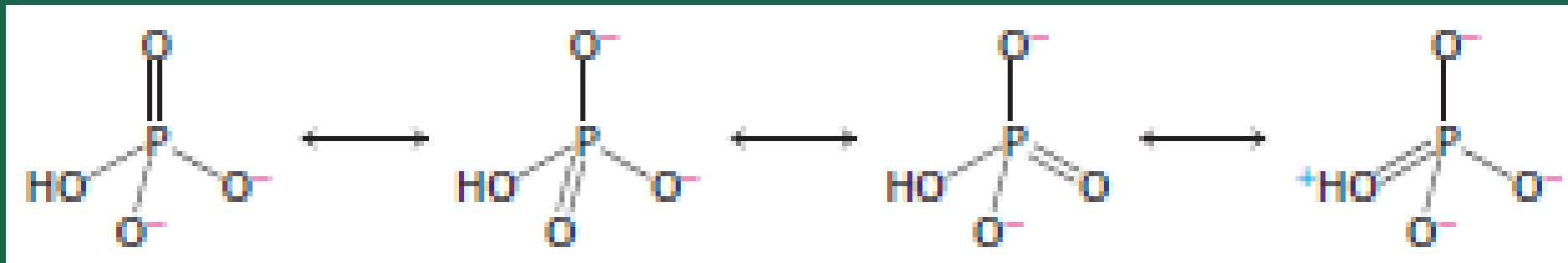
- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion



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

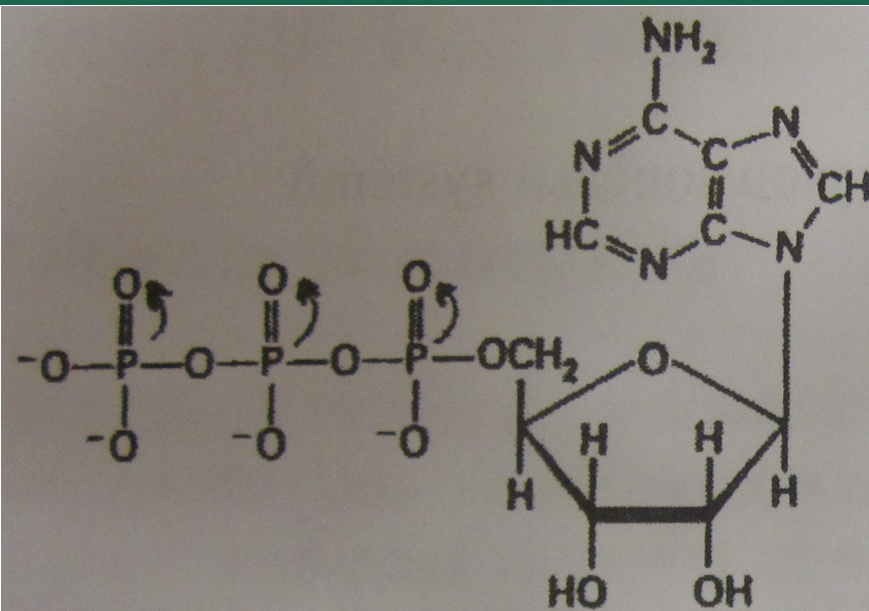
## "HIGH-ENERGY BONDS"

- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion

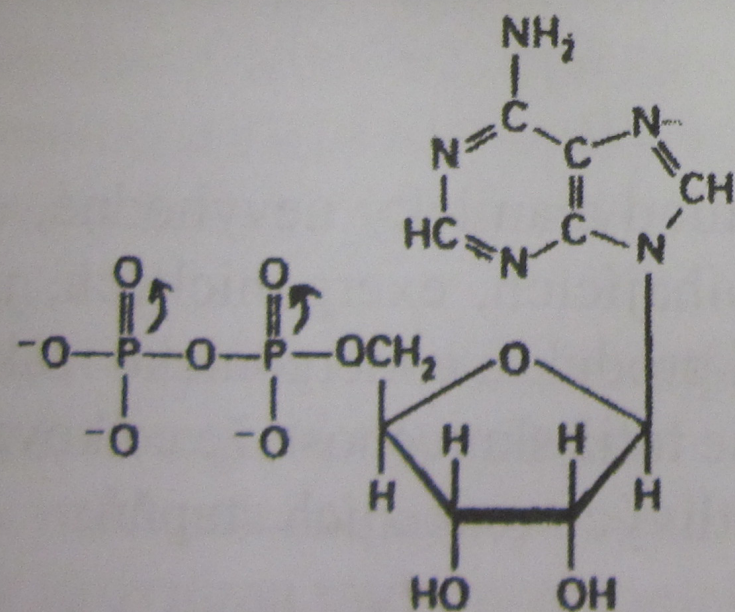


- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
  - phosphosulphates, acylphosphates
  - carbamoylphosphate
- phosphoguanidines (phosphagens – phosphocreatine, phosphoarginine)
- enol phosphates
- thioesters

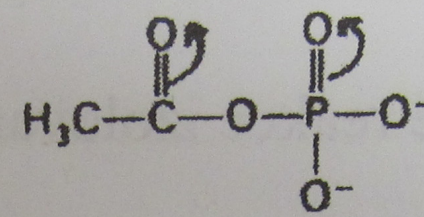




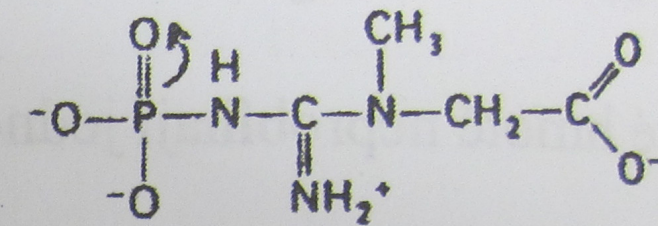
Adenosintrifosfát (ATP)



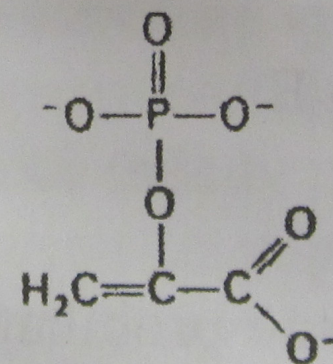
Adenosindifosfát (ADP)



Acetylfosfát  
(Acylfosfáty)



Fosfokreatin  
(Fosfamidy)



Fosfoenolpyruvát  
(Enolfosfáty)

CoA-S~COCH<sub>3</sub>

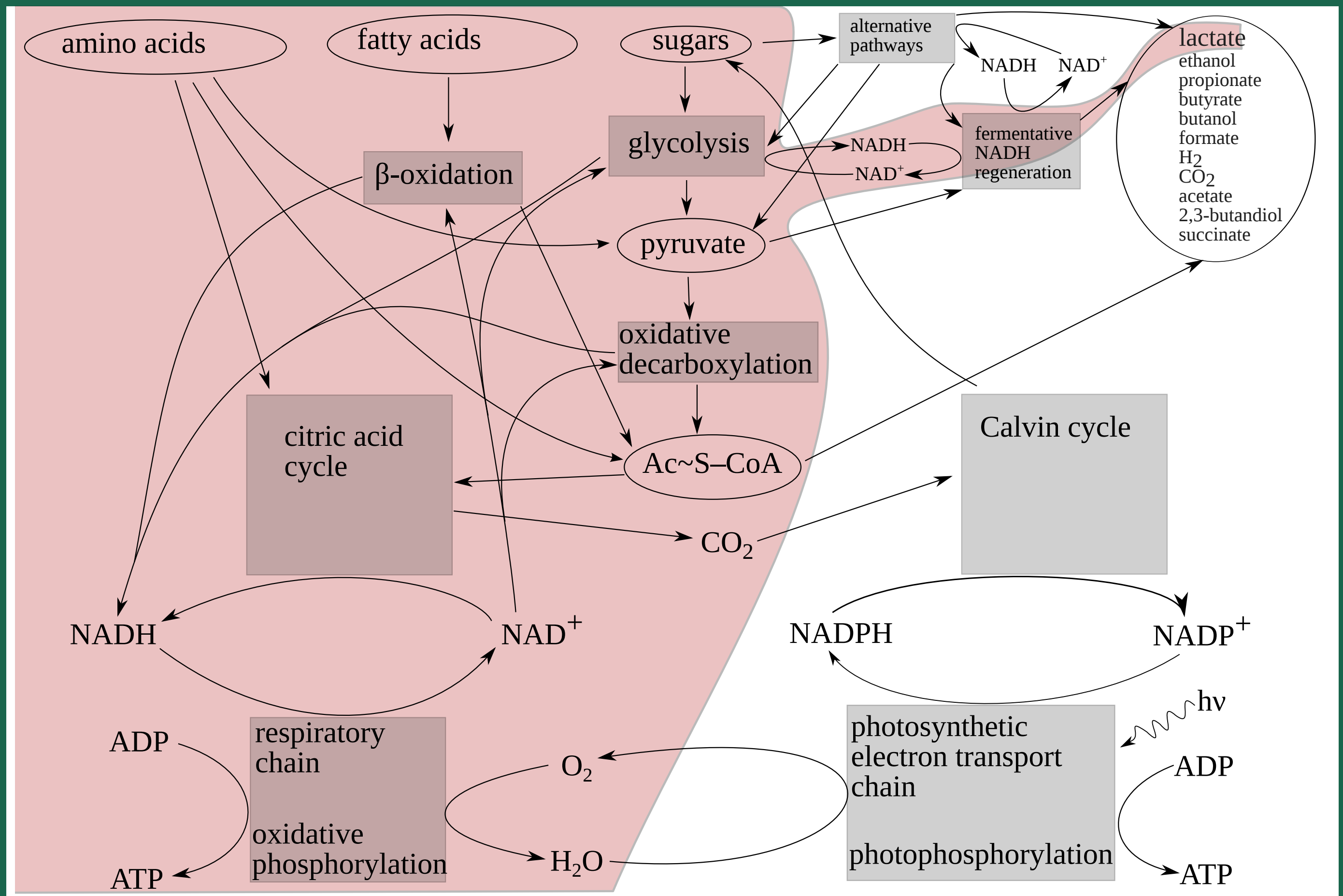
Acetylkoenzym A  
(Thioestery)

**Organisms according to the metabolism type (trophics)**

Energy source	Carbon source	
	CO <sub>2</sub>	Organic compounds
Light	<b>PHOTOLITOTROPHIC</b>  green and purple sulphur bacteria, cyanobacteria, algae, green plants	<b>PHOTOORGANOTROPHIC</b>  purple non-sulphur bacteria, phototrophic protists ( <i>Euglena</i> )
Substrate oxidation	<b>CHEMOLITOTROPHIC</b>  (inorganic substrates) sulphur, ferric, nitrifying bacteria	<b>CHEMOORGANOTROPHIC</b>  (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:  $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
–	+	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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

$\Delta G^0$  ... 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:  $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$

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

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

# FREE ENERGY CHANGES

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

$\Delta G_f^0$  ...  $\Delta G^0$  of formation

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

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

<sup>a</sup>For 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

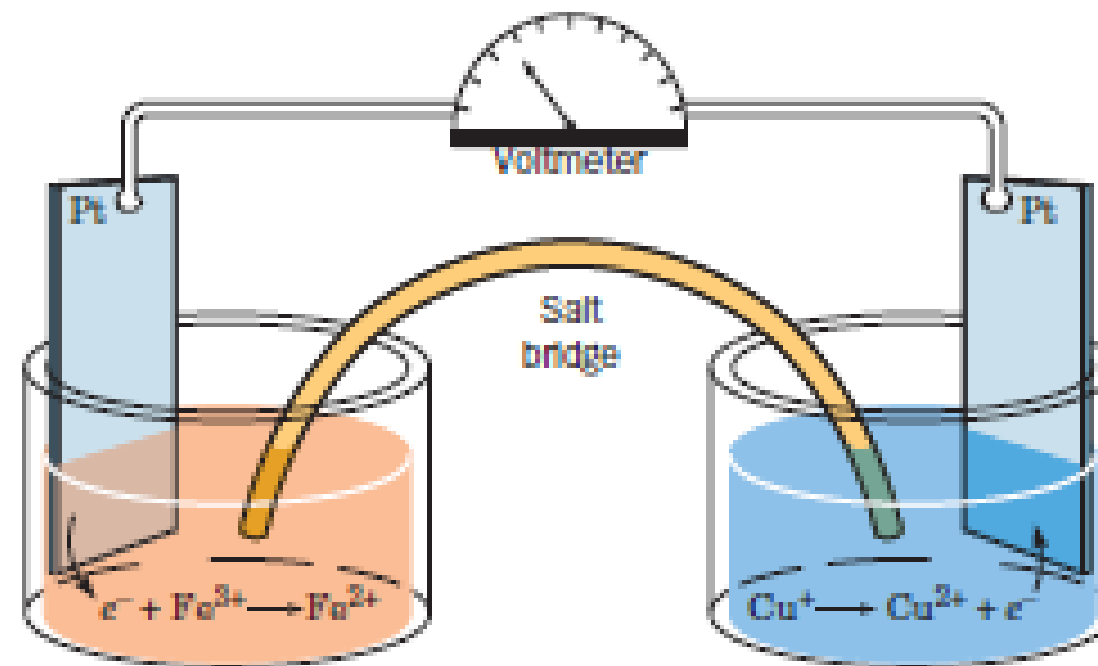


# COUPLED REACTIONS



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

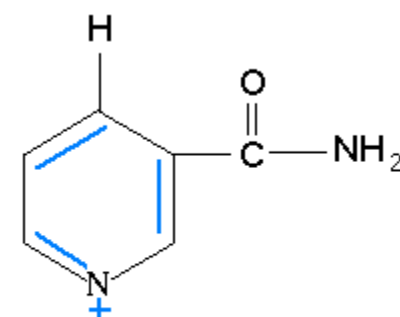
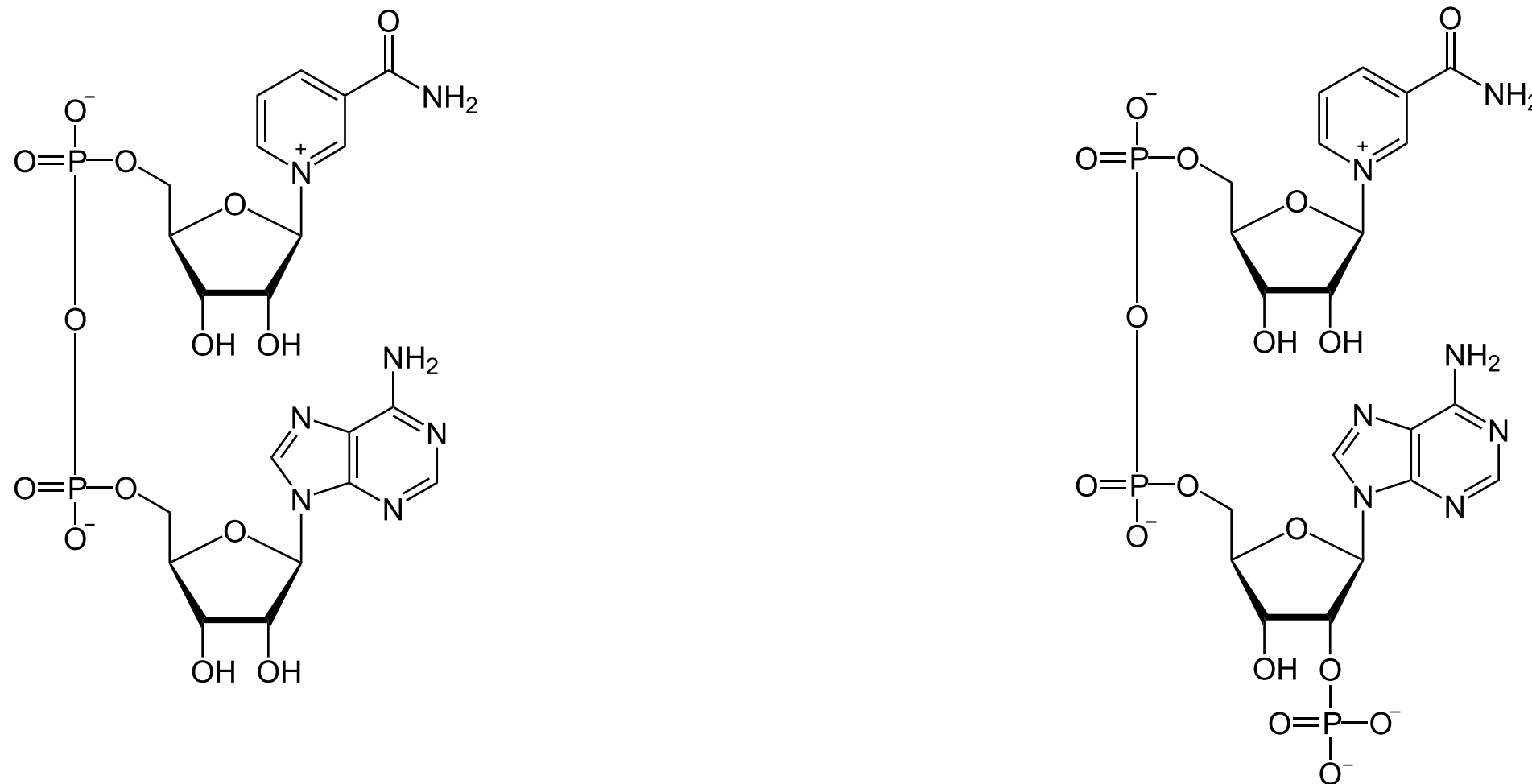
Reduced form	Oxidized form	E <sup>0'</sup> (V)		ΔG <sup>0'</sup>	
acetaldehyde	acetate	-0,60	<div><div>– values (reductant)</div><div><div></div><div>▲</div></div><div><div>+ne<sup>–</sup></div><div>–ne<sup>–</sup></div></div><div><div>▼</div><div>▲</div></div><div>+ values (oxidant)</div></div>	higher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

## REDOX POTENTIAL

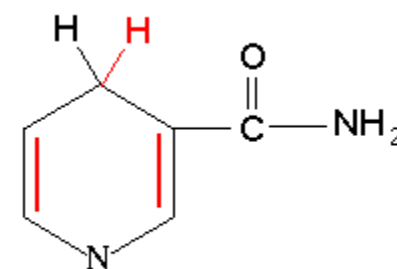
- $E^0 = 0V$  for standard hydrogen half-reaction (electrode)
  - $H^+$  at pH 0, 25 °C, 1 atm in equilibrium with Pt-black electrode saturated with  $H_2$
  - $pH = 7 \Rightarrow E^{0'} = -0.421V$

# NAD(P)<sup>+</sup>

## NICOTINAMIDE ADENINE DINUCLEOTIDE (PHOSPHATE)



nicotinamide



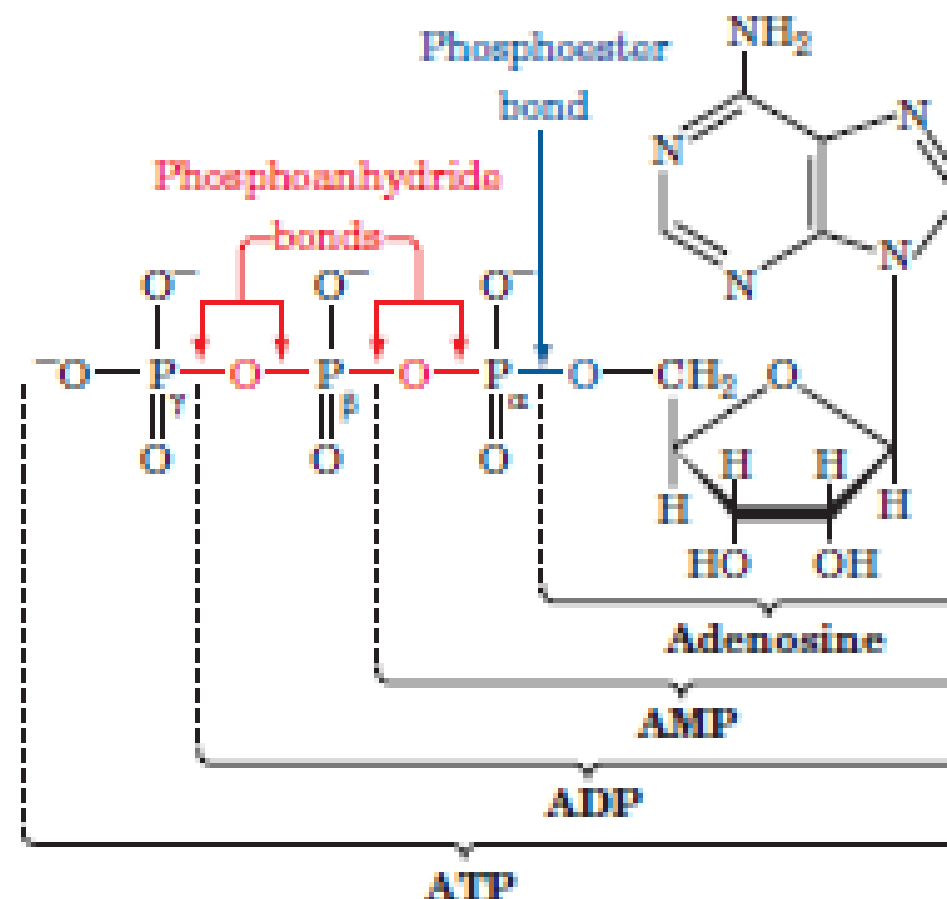
nicotinamide with extra H

# 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  $\Delta G^0$ )
- 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

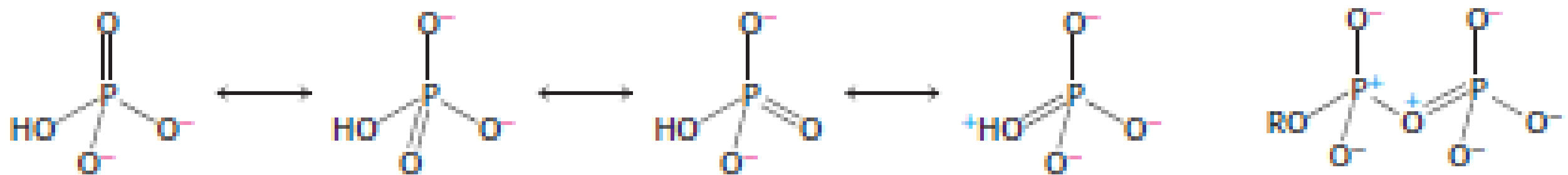
- substrate-level phosphorylation
- oxidative phosphorylation (photophosphorylation)
- adenylate kinase reaction
- phosphagens

## 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

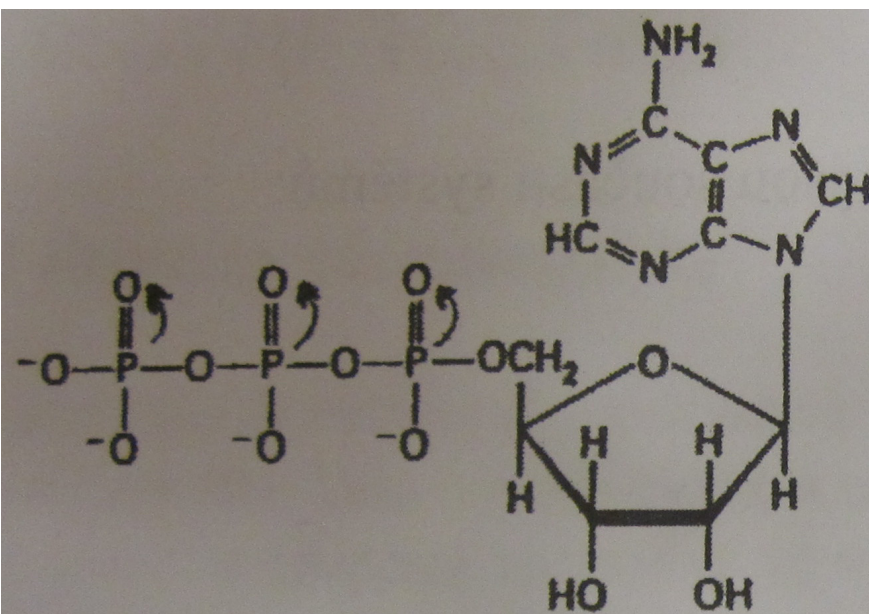
## “HIGH-ENERGY BONDS”

- phosphoanhydrides
  - resonance stabilization
  - electrostatic repulsion

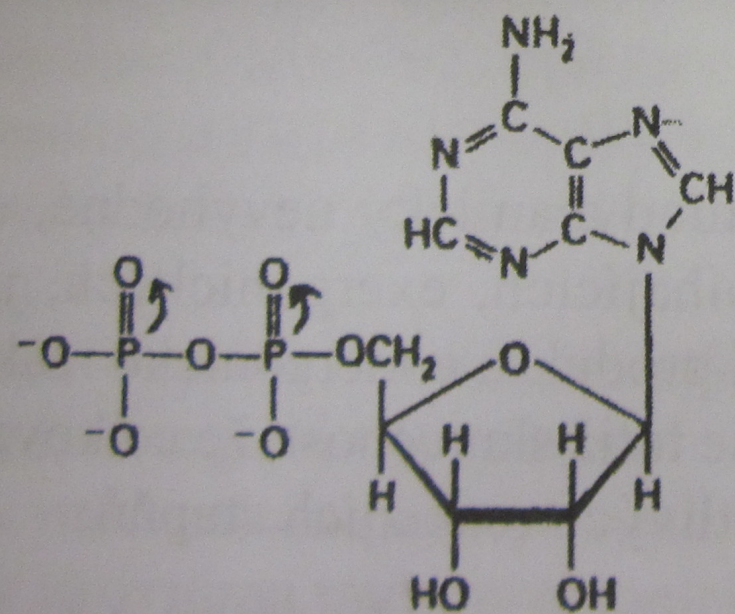


- higher solvation energy of the hydrolysis products
- other anhydrides
  - phosphosulphates, acylphosphates
  - carbamoylphosphate
- phosphoguanidines (phosphagens – phosphocreatine, phosphoarginine)
- enol phosphates
- thioesters

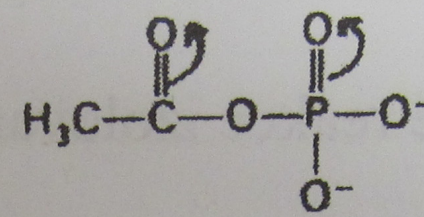




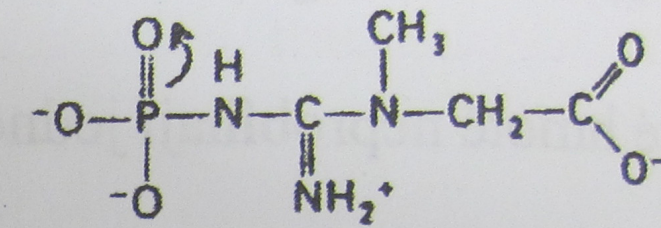
Adenosintrifosfát (ATP)



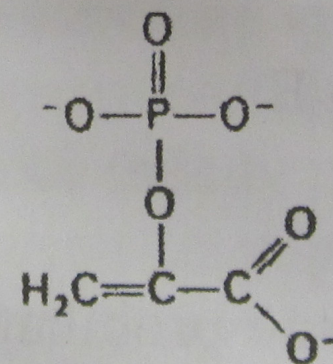
Adenosindifosfát (ADP)



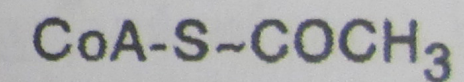
Acetylfosfát  
(Acylfosfáty)



Fosfokreatin  
(Fosfamidy)



Fosfoenolpyruvát  
(Enolfosfáty)



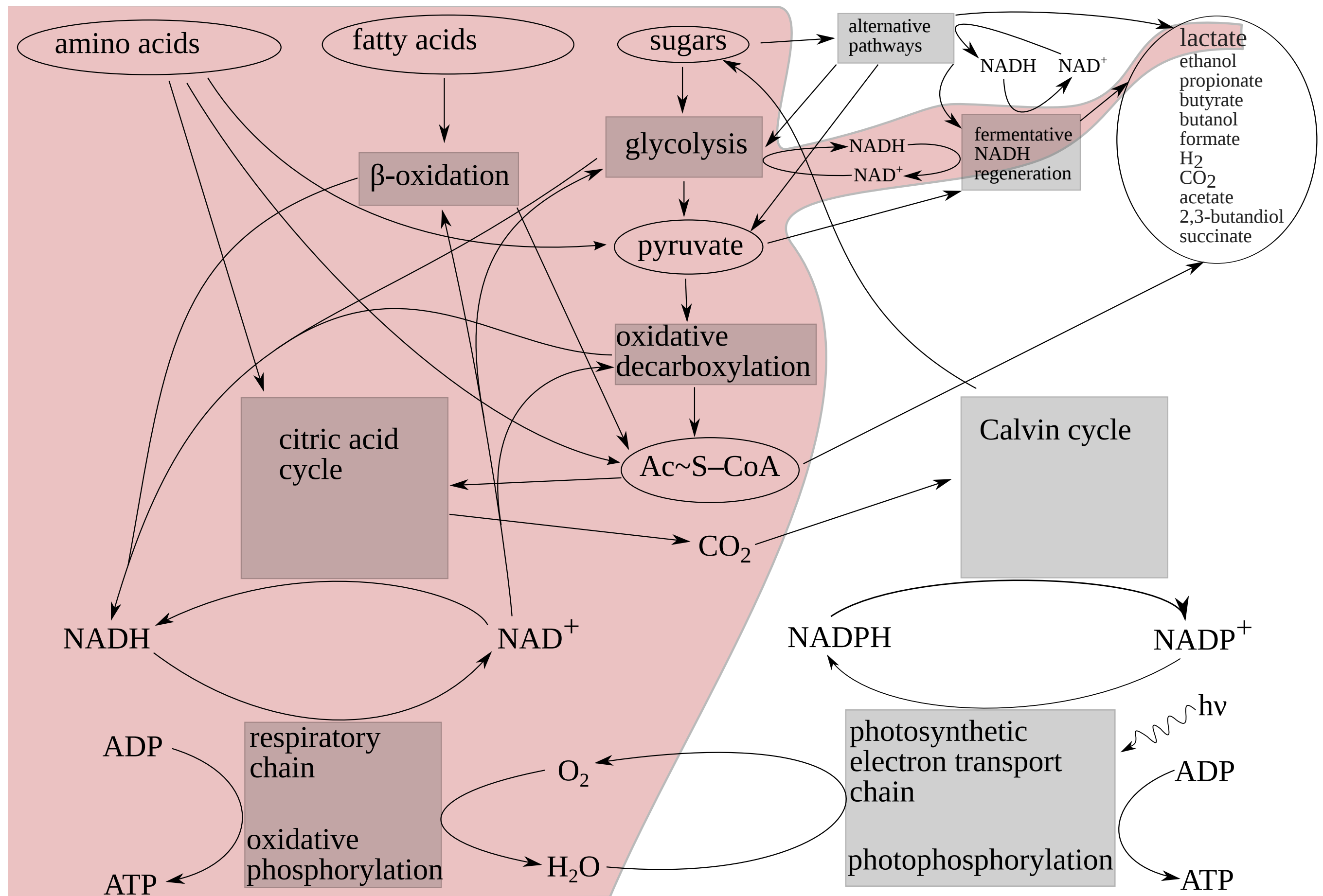
Acetylkoenzym A  
(Thioestery)

**Organisms according to the metabolism type (trophics)**

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