

Energetika chemických reakcí

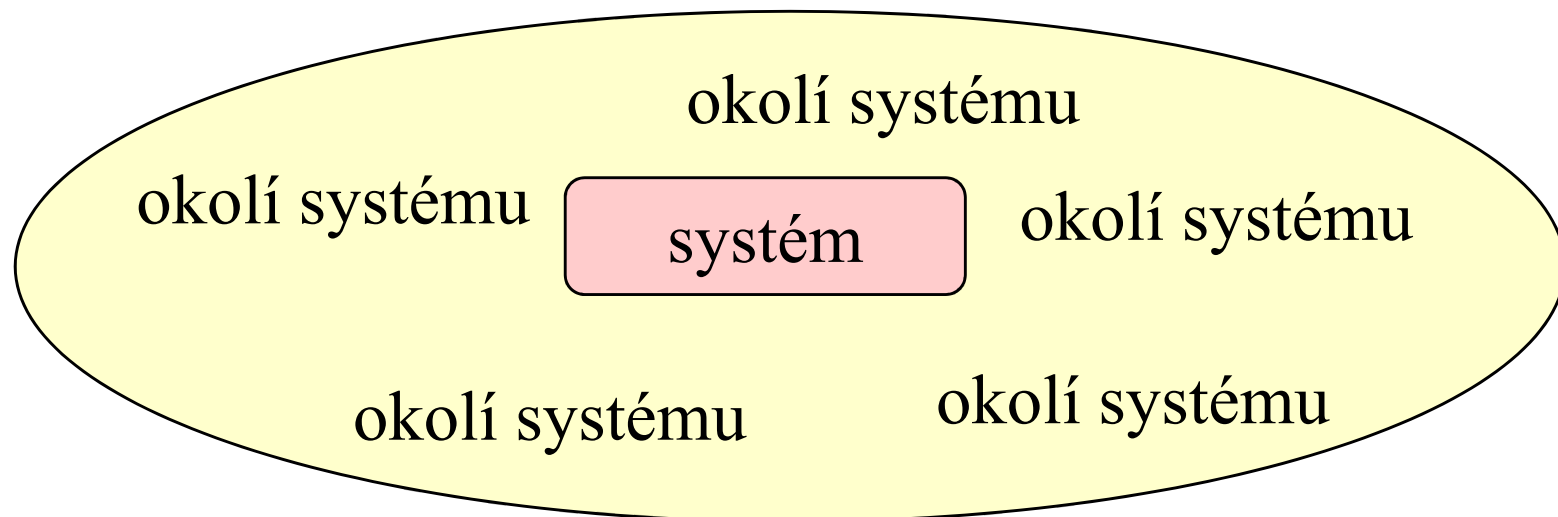
Bioenergetika

Kinetika

© Biochemický ústav LF MU (J.D.) 2008

System (soustava)

- část prostoru oddělená od svého okolí
- **izolovaný** – žádná komunikace s okolím
- **uzavřený** – výměna energie možná
- **otevřený** – výměna hmoty, energie (a informací)



Stavové veličiny

- **Intenzivní (lokální)**

nezávisí na množství látky v systému, charakterizují jednotlivé části systému, mají lokální význam
koncentrace (c), tlak (p), teplota (T), hustota (ρ)

- **Extenzivní (aditivní)**

charakterizují systém jako celek, závisí na celkovém množství látky v systému
hmotnost (m), objem (V), energie (U, H)

Termodynamické děje

- izobarické (konstantní tlak, $\Delta p = 0$)
- izochorické (konstantní objem, $\Delta V = 0$)
- izotermické (konstantní teplota, $\Delta T = 0$)

Energie (E, U, H, G)

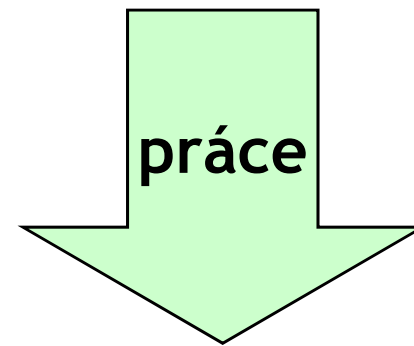
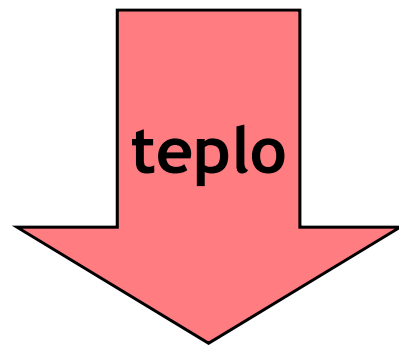
- schopnost systému konat práci
- systém = těleso, stroj, směs reagujících sloučenin (reakční směs), živý organismus
- jednotka joule (J), rozměr $J = Ws = Nm = kg\ m^2/s^2$

Vnitřní energie (U)

- součet kinetické i potenciální energie všech částic systému
- nelze zjistit absolutní hodnotu, pouze změnu (ΔU)

Jakým způsobem může systém měnit svoji vnitřní energii?

$$\Delta U = \Delta \text{energie tepelná} + \Delta \text{energie netepelná}$$



$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

1. věta termodynamická vyjadřuje zákon zachování energie

Součet všech druhů energie v izolovaném systému se nemění, bez ohledu na procesy probíhající uvnitř.

Alternativní formulace:

Energie nemůže být vytvořena ani zničena, může být pouze přeměněna z jedné formy na druhou.

Znaménková konvence

$$\Delta U = U_{\text{konečný stav}} - U_{\text{výchozí stav}}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$\Delta U > 0$ energie systému se zvětšila (+)

$\Delta U < 0$ energie systému se zmenšila (-)

Změny vnitřní energie v uzavřeném systému

Termodynamický děj	ΔU
System přijme teplo od okolí ($\Delta Q > 0$)	+
System vydá teplo do okolí ($\Delta Q < 0$)	-
System vykoná práci ($\Delta W < 0$)	-
System přijme práci od okolí ($\Delta W > 0$)	+

Standardní stav látek

Je konvenčně definovaný, značí se symbolem $^\circ$

Látka	Standardní stav
Pevná (s)	čistá pevná látka při udané teplotě*
Kapalná (l)	čistá kapalná látka při udané teplotě*
Plynná (g)	čistý plyn, $p = 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$, udaná teplota*
Roztok	$c = 1 \text{ mol/l}$, udaná T , $p = 101,3 \text{ kPa}$, $\text{pH} = 0,00$



Podmínky naprosto nefyziologické !!



*často $298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Jazyková poznámka

- **standard** \Rightarrow **standardní**
konvenčně stanovená míra pro srovnávání
čehokoliv
- slova „standart“ a „standartní“ **neexistují**
- **standarta** \Rightarrow **standartový**
vyztužený praporec menších rozměrů

Práce při chemických reakcích může být objemová

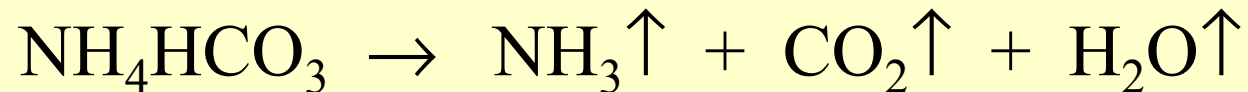
Při konstantním tlaku:

$$\Delta W = -p\Delta V$$

V organismu jsou objemové změny při biochemických přeměnách zanedbatelné.

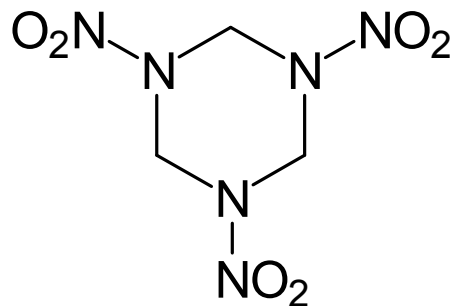
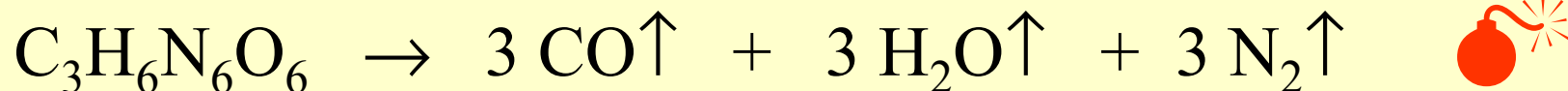
Kypřící prášek do pečiva

příklad konstruktivní objemové práce konané chemickou reakcí



Exploze semtexu

příklad destruktivní objemové práce konané chemickou reakcí



hexogen (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan)

viz LCH II, str. 64

Práce (W)

lat. *labor*, řec. *ergo*

- Energie přijatá systémem ve formě práce vyvolá **uspořádaný** posun částic nebo objektů stejným směrem
- Systém je schopen překonat vnější sílu
- **Užitečná** energie, může se přeměnit na jiné formy energie

Teplo (Q)

lat. *calor*, řec. *therme*

- K přijetí tepla je nutný rozdíl teplot mezi systémem a okolím
- Přijaté teplo zvýší kinetickou energii částic a tím teplotu systému
- Pohyb je **neuspořádaný**, chaotický, systém není schopen konat práci
- **Neužitečná** energie (odpad)

Lidský organismus a výměna tepla

Exogenní příjem tepla: teplé tekutiny, slunce, solux ...

Endogenní tvorba tepla: jídlo, tělesná námaha, cvičení

Výdej tepla:

- radiace
- kondukce + konvekce (usnadňuje vítr)
- odpařování potu

Výdej tepla v různých situacích

Způsob výdeje tepla	Podmínky (teplota prostředí, vlhkost)			
	20 °C / sucho	30 °C / sucho	36 °C / sucho	36 °C / vlhko
Radiace	61 %	46 %	0 %	0 %
Kondukcce	26 %	27 %	0 %	0 %
Odpařování potu	13 %	27 %	100 %	0 %



Termodynamicky neřešitelná situace, organismus nemůže vydat teplo, naopak jej přijímá a dochází k fatálnímu přehřátí.

Vyhráli jste 14-denní pobyt v zahraničí ...



Lokalita	Teplota (IX)	Rel. vlhkost
Riyad (SA)	40 °C	10 %
Managua (NIC)	30 °C	90 %

Kde bude pobyt příjemnější z termodynamického hlediska?

Přímý příjem tepla

- příjmem tepla se nemůžeme živit
- jediný význam – ušetříme tělu část chemické energie na udržování tělesné teploty
- příjem tepla má své limity

Přehřátí organismu (tepelný/sluneční úžeh)

- produkce tepla převyšuje výdej, teplo je zadržováno v organismu, tělesná teplota stoupá (hypertermie)
- intenzivní cvičení/práce v horkém a vlhkém prostředí, nedostatek tekutin, působení IR složky slunečního záření
- velmi závisí na trénovanosti, aklimatizaci
- příznaky různé, od mírných (bolesti hlavy, tachykardie) až po letální průběh
- léčba: rychlé ochlazování a náhrada tekutin, sprchování vlažnou vodou. POZOR: přílišné ochlazení škodí, protože vazokonstrikce v kůži snižuje výdej tepla

Podchlazení organismu

- nadměrná ztráta tepla, nedostatečné regulační mechanismy (třes), pokles rektální teploty pod 35 °C (hypotermie)
- pobyt v chladu/studené vodě, mokrý oděv v chladu a větru, zhoršuje: hladovění, starší osoby, hypotyreóza, intoxikace alkoholem
- příznaky: těl. tepl. 33-35 °C: pocit chladu, třes, 31-33 °C: ospalost, neschopnost pohybu, pod 31 °C: letargie
- léčba: pasivní ohřívání (přikrývky, horké tekutiny), centrální aktivní ohřívání (laváž žaludku a rekta teplou tekutinou), externí ohřev (teplá lázeň) – nutná velká opatrnost!

Entalpie* (H) vyjadřuje tepelný obsah soustavy za konst. tlaku a objemu

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

System koná obj. práci za konst. tlaku: $\Delta U = \Delta Q - p\Delta V$

Výměna tepla s okolím: $\Delta Q = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$

Při nekonání obj. práce: $p\Delta V = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \Delta U$

* z řečtiny, en = do, thalpos = teplo

Změna enthalpie při chemické reakci odpovídá reakčnímu teplu

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta Q_p$$

Za běžných biochemických podmínek (konst. tlak a objem) můžeme změnu vnitřní energie soustavy určit z množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla ($\Delta H = \Delta U$)

ΔH udává rozdíl mezi energií vazeb produktů a reaktantů

$$\Delta H < 0$$

exotermní reakce,

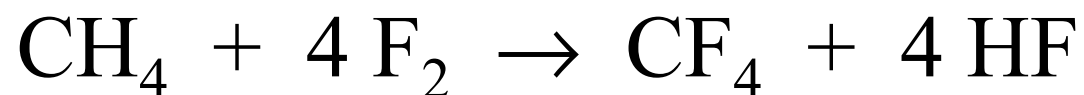
produkty jsou energeticky výhodnější, mají nižší energii (vazby jsou v nich pevnější než reaktanty)

$$\Delta H > 0$$

endotermní reakce, produkty mají vyšší energii

Příklad

Vypočtete z hodnot vazebných energií
tepelné zabarvení reakce:



C-H 415 kJ/mol

F-F 159 kJ/mol

C-F 485 kJ/mol

H-F 568 kJ/mol

Řešení

$\Delta H = \text{vazebná energie produktů} - \text{vazebná energie vých. látek}$
(vazebná energie má záporné znaménko)

Vazebná energie vých. látek:

$$4 \times (-415) = -1660$$

$$4 \times (-159) = -636$$

$$\text{Celkem} = -2296 \text{ kJ/mol}$$

Vazebná energie produktů:

$$4 \times (-485) = -1940$$

$$4 \times (-568) = -2272$$

$$\text{Celkem} = -4212 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = -4212 - (-2296) = -1916 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{reakce je exotermní}$$

Alternativní řešení

ΔH = disociační energie vých. látek (kladná) + vazebná energie produktů (záporná)

$$\Delta H = 2296 - 4212 = -1916 \text{ kJ/mol}$$



Změny entalpie některých přeměn mají speciální názvy

- **Slučovací teplo**

prvky \rightarrow 1 mol sloučeniny + teplo

- **Spalné teplo**

1 mol látky + nadbytek O_2 \rightarrow produkty spalování + teplo

- **Neutralizační teplo**

kyselina + hydroxid \rightarrow sůl + voda + teplo

- **Rozpouštěcí teplo**

látka(s) + voda \rightarrow roztok látky \pm teplo 

- **Zředovací teplo**

koncentrovaná kyselina + voda \rightarrow zředěná kyselina + teplo

Vždy se lije kyselina do vody, ne naopak !!!

Instant Cold/Hot Packs



- využívá se rozpuštěcí teplo
- úderem na obal se roztrhne sáček s vodou a začne se rozpouštět připravená látka, rozpouštění je spojeno s výraznou změnou enthalpie (**↑80 °C**, **↓0 °C**, 20 min)
- první pomoc při zraněních v terénu apod.
- $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ $\Delta H_{\text{rozp}} < 0$ **hot pack**
- $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$ $\Delta H_{\text{rozp}} > 0$ **cold pack**

Entropie* (S)

- míra neuspořádanosti systému
- míra volnosti komponent systému existovat v možných tautomerních, rezonančních a dalších formách
- čím je systém neuspořádanější, tím je jeho pravděpodobnost vyšší a tím vyšší má hodnotu entropie

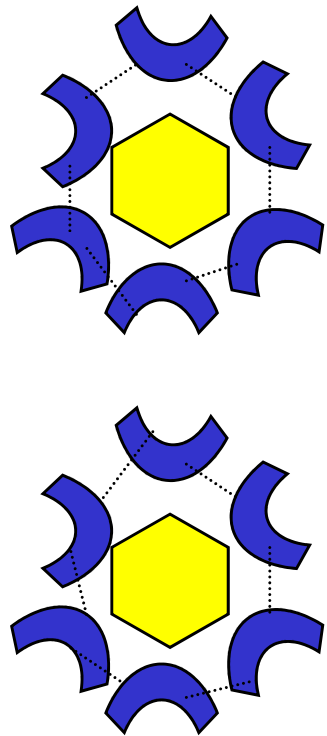
* z řečtiny, *en* = do, *trope* = změna

Změna entropie systému ($\Delta S_{\text{systém}}$)

Entropie systému se zvyšuje při těchto obecných dějích:

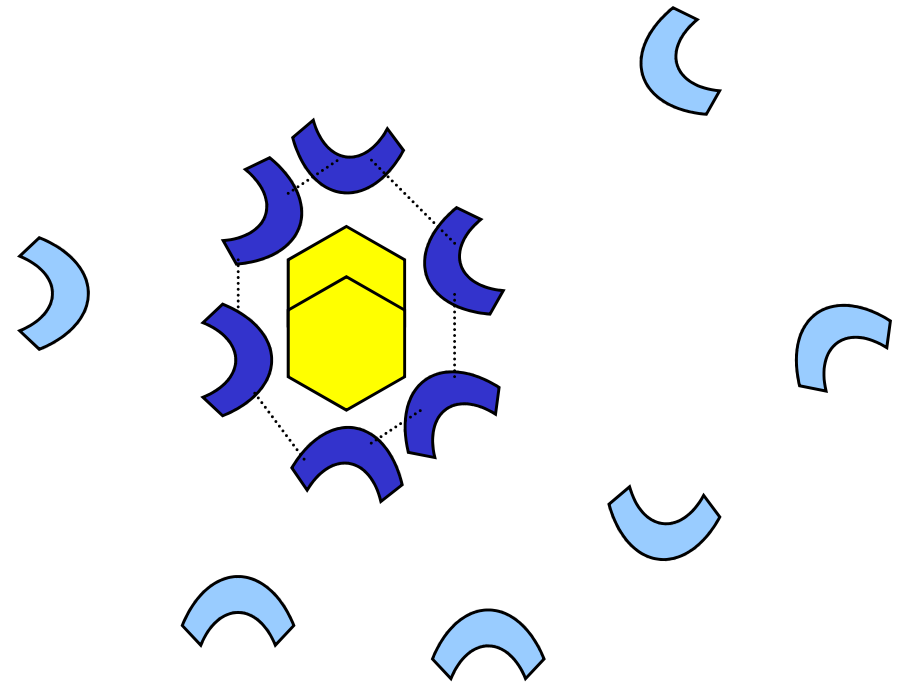
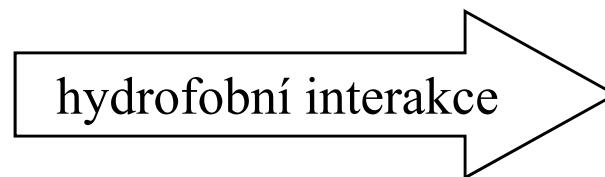
- látka (s) \rightarrow látka (l) tání pevné látky
- látka (l) \rightarrow látka (g) vypařování kapaliny
- látka (s) \rightarrow látka (sol) rozpouštění pevné látky
- 1 molekula $\rightarrow n$ molekul rozpad molekuly
- makromolekula nativní \rightarrow makromolekula denaturovaná
- systém $T_1 \rightarrow$ systém $T_2 > T_1$ zahřívání systému

Příklad: Hydrofobní interakce ve vodném prostředí



dvě nepolární molekuly
ve vodném prostředí

molekuly vody jsou „násilně“
organizované (klíčka, klastr)
– mají **nízkou entropii**

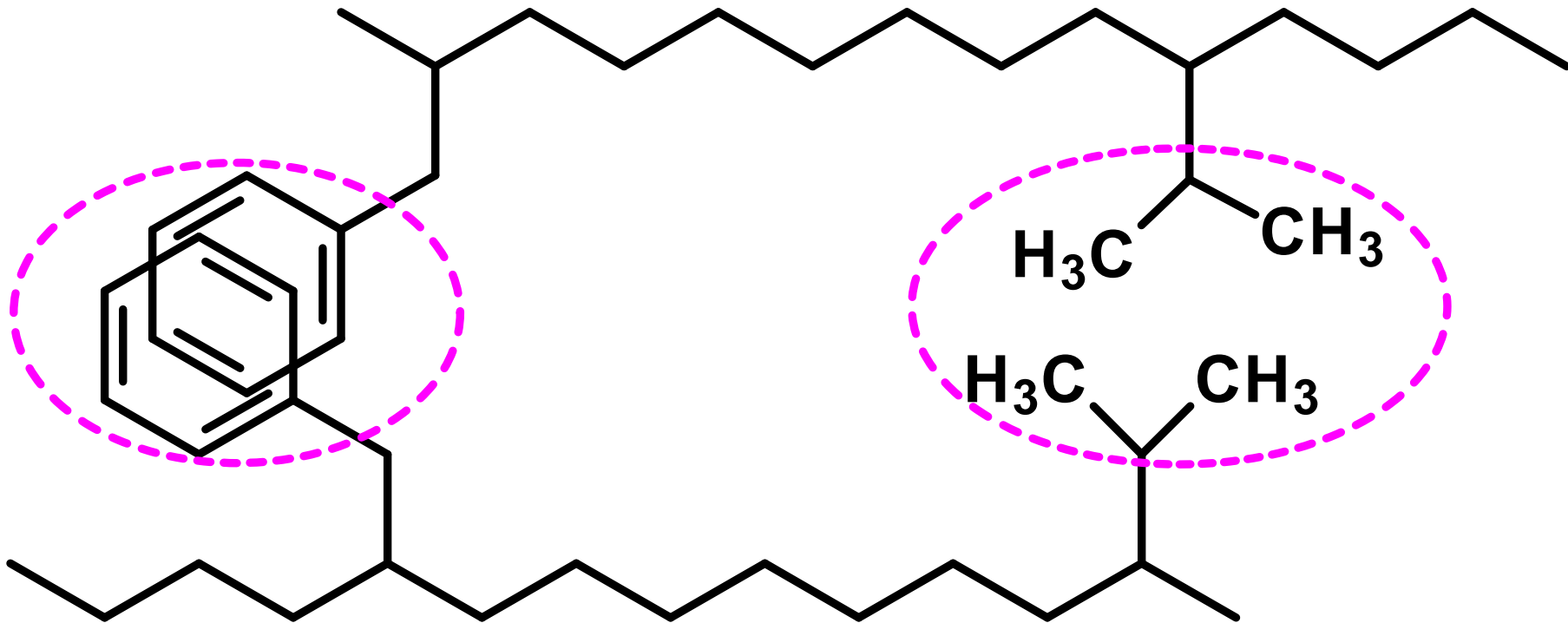


dvě nepolární molekuly se shlukly,
přiblížily k sobě

šest molekul vody se uvolnilo,
jsou „neorganizované“
– mají **vysokou entropii**

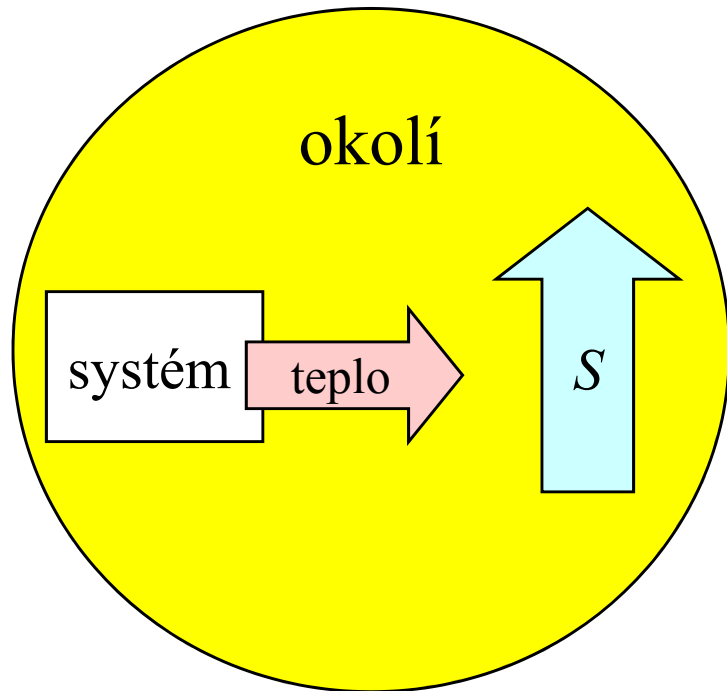
Při hydrofobní interakci se zvyšuje neuspořádanost většího počtu molekul
vody – celková entropie systému se zvyšuje

Hydrofobní interakce mezi nepolárními skupinami fenylalaninu a valinu

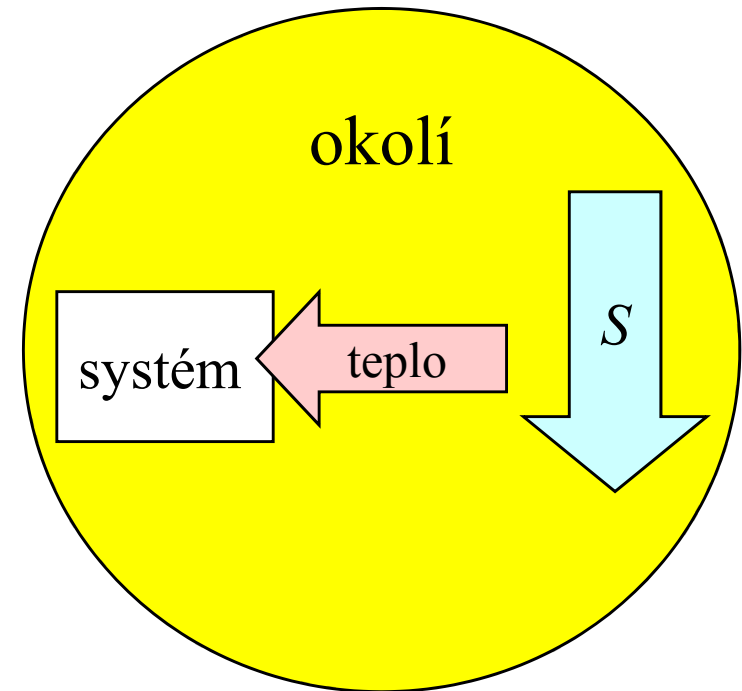


Stabilizují terciární a kvartérní strukturu bílkovin

Změny entropie v okolí systému



Exotermní děj uvolňuje teplo do okolí, entropie okolí vzrůstá



Endotermní děj absorbuje teplo od okolí, entropie okolí klesá

$$\Delta S_{\text{okolí}} \sim -\Delta H_{\text{systém}}$$

Změna entropie okolí

$$\Delta S_{\text{okolí}} = - \Delta H_{\text{system}} / T$$

$\Delta S_{\text{okolí}}$ je úměrná teple, které se ztrácí z okolí nebo je okolím přijato od uvažovaného systému

Celková změna entropie

$$\Delta S_{\text{celk}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$$\text{Samovolný děj: } \Delta S_{\text{celk}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}} > 0$$

Spontánní reakce v otevřeném systému je provázána zvýšením celkové entropie systému a okolí

Příklad 1: Tuhnutí vody při $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

- Systém = voda.
- Samovolný proces? Ano
- Uspořádanost systému (vody)? Stoupá
- Uspořádanost okolí? Klesá
(na úkor tepla, které se uvolní při tuhnutí vody a je předáno do okolí – tzv. skupenské teplo)

Z hlediska systému: exotermní reakce spojená se snížením entropie

Celková entropie (systém + okolí) se zvyšuje

Příklad 2: Student dělá pořádek na psacím stole

- Systém = psací stůl
- Samovolný proces? Ano (student je pořádný)
- Uspořádanost systému? Stoupá
- Uspořádanost okolí? Klesá
(student jako součást okolí musí vynaložit určitou energii na úklid, produkuje přitom teplo, které se předává do okolí)
- Celková entropie (systém + okolí) se zvyšuje

Gibbsova energie (G)

pro děje probíhající v uzavřených soustavách za konst. p a T

změna Gibbsovy energie při reakci:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG odpovídá užitečné práci, kterou systém může vykonat za konstantního tlaku a teploty

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

využitelná energie
(neobjemová práce ΔW)

odpovídá
tepelným ztrátám (ΔQ)

odpovídá vnitřní energii
systému (ΔU)

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \Rightarrow \Delta W = \Delta U - \Delta Q$$

Co je hnací silou samovolných přírodních procesů?

1. dosáhnout co nejnižší energii
2. dosáhnout maximální neuspořádanost

ΔG zahrnuje
oba aspekty

Příklady samovolných dějů:

- vodopád teče shora dolů
- teplo přechází z teplého objektu na chladnější
- krystaly cukru se spontánně rozpouští ve vodě
- plyn expanduje do evakuovaného prostoru
- elementární železo v přítomnosti vody a kyslíku rezaví
- $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow + \text{NaOH}$

ΔG je mírou uskutečnitelnosti reakce

$\Delta G < 0$ reakce exergonní (samovolné, $A + B \rightarrow C + D$)

$\Delta G > 0$ reakce endergonní (neprobíhají samovolně,

$A + B \not\rightarrow C + D$, spontánní je reakce v opačném směru)

$\Delta G = 0$ rovnováha ($A + B \rightleftharpoons C + D$)

rychlosti
tvorby produktů
a jejich rozkladu
se vyrovnají

Pozn.: Hodnota ΔG nemá vztah k rychlosti reakce

Chemická rovnováha

Výchozí (nerovnovážné) koncentrace látek v reakci

$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ slouží k výpočtu reakčního kvocientu Q :

$$Q = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

Rovnovážná konstanta K popisuje rovnováhu

$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

Jestliže $Q < K$, reakce probíhá zleva doprava.

Jestliže $Q > K$, reakce probíhá v opačném směru.

Reakce v uzavřené soustavě

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Charakter reakce
–	+	–	samovolná za všech okolností
+	–	+	nikdy neproběhne
–	–	– při nízkých T	samovolná při nízkých teplotách
+	+	– při vysokých T	samovolná při vysokých teplotách

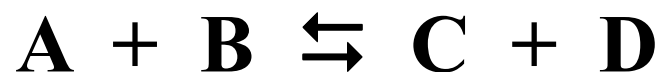
Samovolné děje jsou:

- spojené se vzrůstem entropie a uvolněním tepla
- endotermní děje spojené s výrazným vzrůstem entropie
- děje spojené s poklesem entropie, ale výrazným uvolněním tepla

Standardní změna Gibbsovy energie ΔG°_{298}

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Je to změna Gibbsovy energie potřebná, aby se soustava z počátečního stavu, v němž koncentrace všech látek (reaktantů i produktů) je jednotková (1 mol/l) dostala za standardních podmínek do stavu termodynamické rovnováhy.



Koncentrace na počátku: $[A] = [B] = [C] = [D] = 1 \text{ mol/l}$

Koncentrace na konci: **rovnovážné**

ΔG = změna standardní + změna aktuální

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

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

Q – reakční kvocient, $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ jsou výchozí nebo aktuální koncentrace (jiné než rovnovážné)

Jsou-li koncentrace $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ jednotkové:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln 1 = \Delta G^\circ$$

Na základě čeho posoudíme zda reakce je samovolná?

Rozhodující je hodnota ΔG

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

ΔG° má pomocný význam - nelze z ní odvodit, zda za aktuálních koncentrací bude děj samovolný. I když je ΔG° záporné, výraz v logaritmu může hodnotu zvrátit.

Vztah ΔG° a rovnovážné konstanty K

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

Jsou-li koncentrace $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ rovnovážné \Rightarrow
soustava je v rovnováze, $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

POZOR: Rozlišujte

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \text{ (J/mol)}$$

obecný vztah

$$\Delta G^{\circ} = -5,7 \log K \text{ (kJ/mol)}$$

pro 25 °C + konverzní faktory

Standardní stav v biologických systémech (označuje se $^{\circ}$)



$$c = 1 \text{ mol/l} = 1000 \text{ mmol/l}$$

$$T = \text{udaná, zpravidla } 310 \text{ K}$$

$$p = 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$$

$$\text{pH} = 7,00$$

Zcela nefyziologická podmínka

(např. glukosa v ECT má koncentraci 3-6 mmol/l)

Bioenergetika

Přeměny energie v živých soustavách

Lidský organismus využívá chemickou energii živin

- přijímáme živiny s vysokou entalpií (chem. energií, která se uvolní při spalování) a nízkou entropií (složitá a uspořádaná struktura)
- živiny se přeměňují na odpadní produkty s nízkou enthalpií (energetické žebřáky: CO_2 , H_2O , NH_3) a vysokou entropií (jednoduché struktury)
- část energie se přemění na využitelnou formu (ATP), část na teplo
- nejvíce tepla vzniká při trávení a metabolismu bílkovin
- muži produkují více tepla než ženy (mají více svalů, větší obrat bílkovin, více fyzické práce \Rightarrow více se potí)

Obsah energie v čistých (100%) živinách

Chemická energie živin odpovídá spalnému teplu

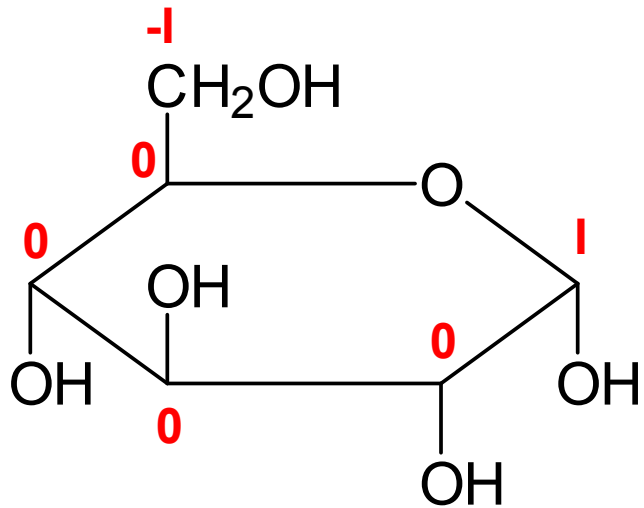
Živina	Energetická hodnota (kJ/g)	
	Biologická	Fyzikální
Tuky	38	38
Sacharidy	17	17
Bílkoviny*	17	24

* V kalorimetru spáleny na CO_2 , H_2O a N_2 .

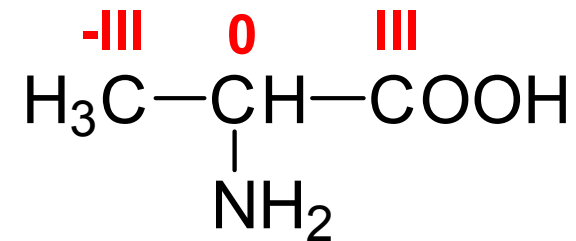
V těle katabolizovány na CO_2 , H_2O a $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Proč mají tuky více jak dvojnásobnou energetickou hodnotu než cukry?

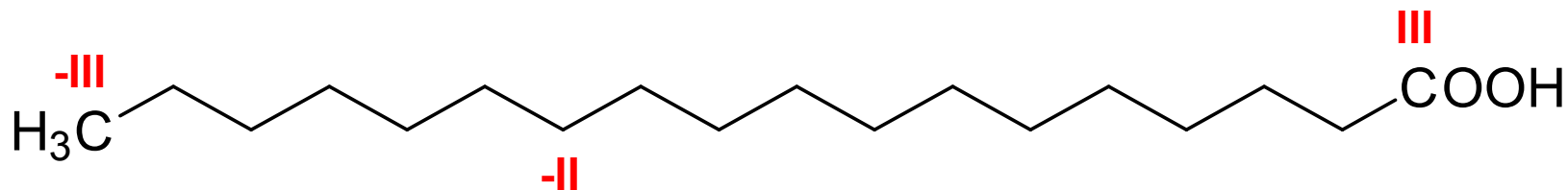
Oxidační čísla uhlíku v modelových živinách



Průměrné ox.č. C = 0,0



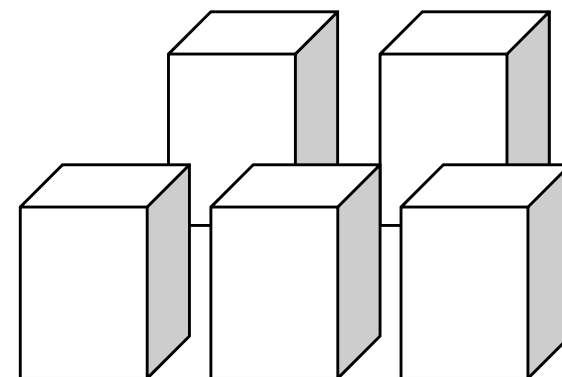
Průměrné ox.č. C = 0,0



Průměrné ox.č. C = -1,8 ⇒ uhlík je nejvíce redukovaný

Pět kostek cukru představuje chemickou energii cca 238 kJ

$$5 \times 2,8 \text{ (g)} \times 17 \text{ (kJ/g)} = 238 \text{ kJ}$$



Spálení v kalorimetru

sacharosa \rightarrow CO₂ + H₂O + teplo (100 %)

Konzumace v šálku kávy

sacharosa \rightarrow CO₂ + H₂O + chem. energie ATP (~70 %) + teplo (~30 %)

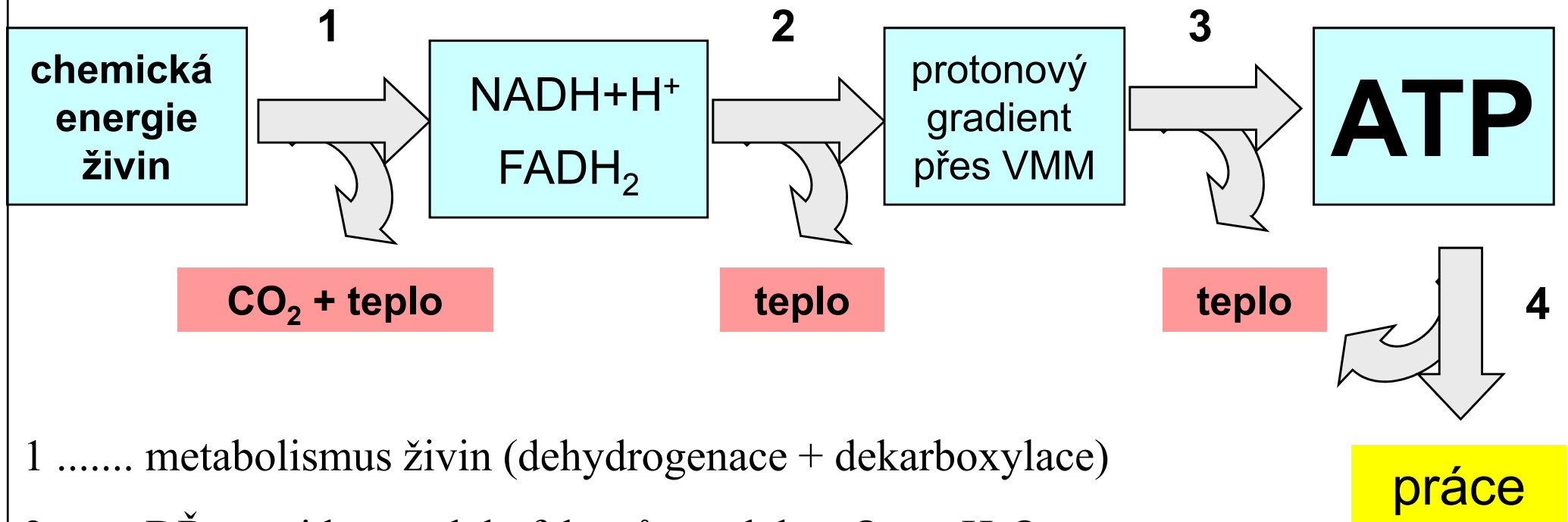
Podmínkou je v obou případech dostatečné množství O₂

Typické energetické hodnoty potravin (kJ/100 g)

Voda	0	Chléb	900
Okurky	50	Rohlík	1100
Citron	100	Čočka	1200
<i>Coca-Cola</i>	180 ^a	Rýže	1300
Jablka	200	Těstoviny	1400
Brambory	280	Vepřové maso	1500
Banány	400	Cukr	1700 ^b
Vejsce	500	Čokoláda	2200
Hovězí maso	600	Máslo	3000
Šunkový salám	700	Sádlo/olej	3800 ^c

^a 1 litr \approx 1800 kJ \approx 38 kostek cukru ^b 17 kJ/g ^c 38 kJ/g

Transformace energie v lidském těle jsou v každém kroku doprovázeny uvolněním tepla



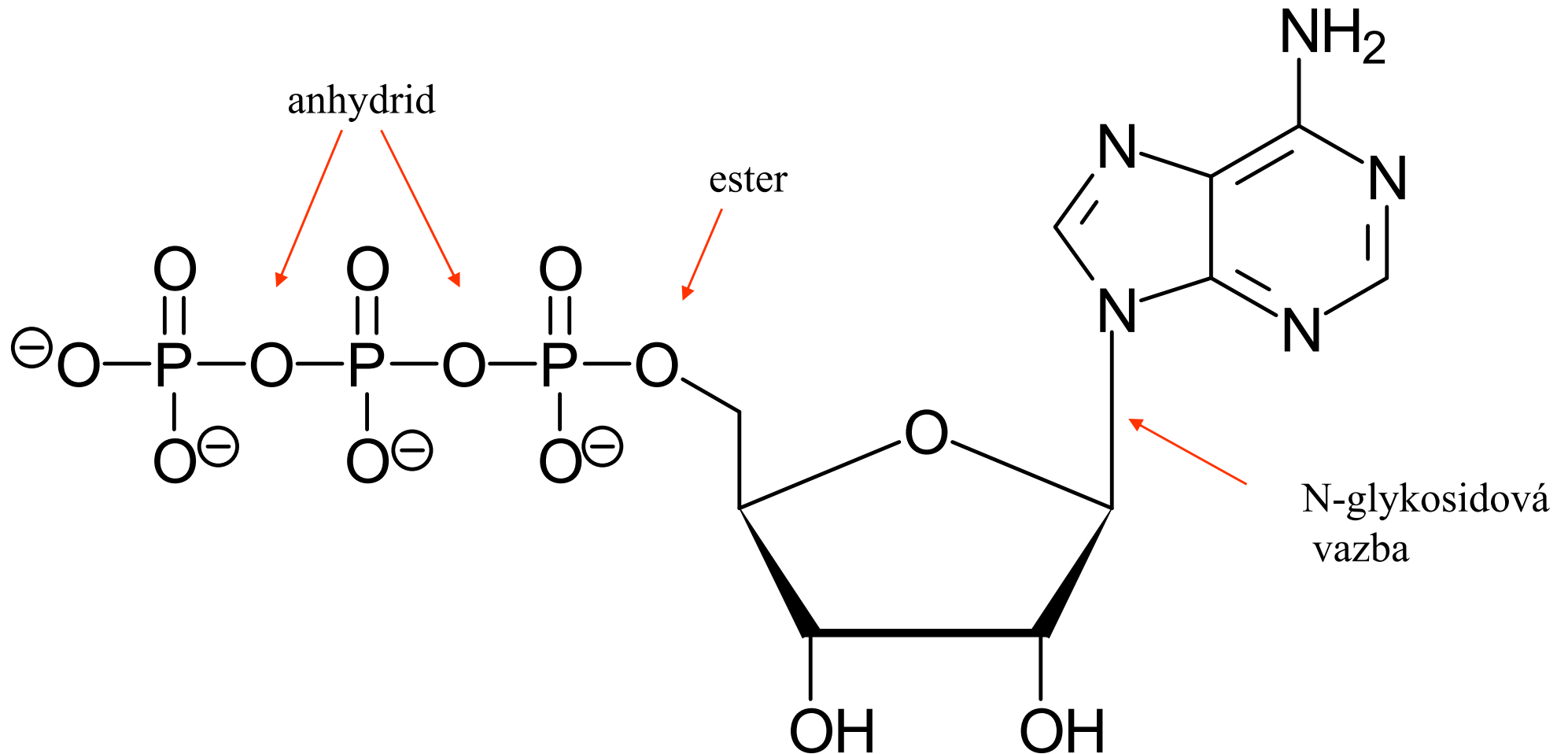
1 metabolismus živin (dehydrogenace + dekarboxylace)

2 DŘ = oxidace red. kofaktorů a redukce O₂ na H₂O

3 aerobní fosforylace (ADP + P_i → ATP)

4 přeměna chemické energie ATP na užitečnou práci + teplo

ATP (adenosintrifosfát) je makroergní sloučenina



za fyziologického pH (7,4) je to tetraanion

Jazyková poznámka

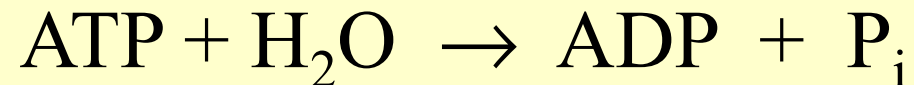
- není správný termín „makroergní vazba“
- správně je makroergní sloučenina
- neměl by se ani užívat symbol vlnovky (R-O~P)

Vznik ATP je endergonní reakce a vyžaduje nějaký zdroj energie



$$\Delta G^{\circ'} = 31 \text{ kJ/mol}$$

Hydrolýza ATP je exergonní reakce



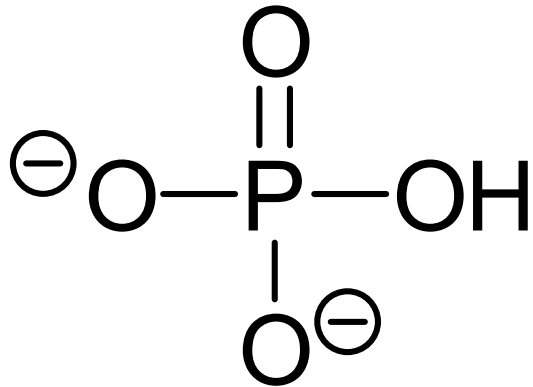
$$\Delta G^{\circ'} = -31 \text{ kJ/mol}$$

Dva důvody proč má molekula ATP vysokou energii

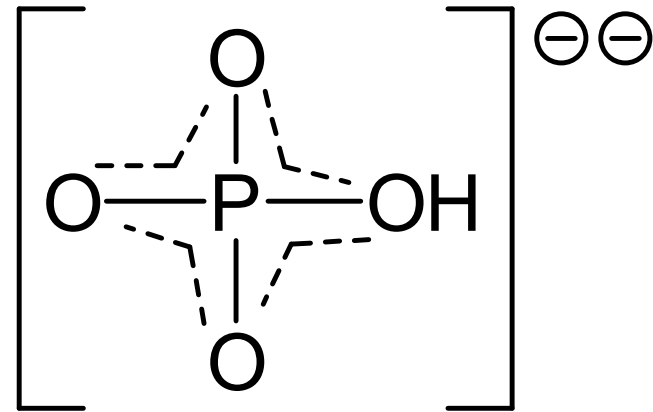
1. při fyziologickém pH (7,4) je trifosfát úplně disociován \Rightarrow **čtyři záporné náboje** na sebe působí odpudivou silou \Rightarrow rozklad na ADP a P_i sníží elektrostatickou energii
2. trifosfátový řetězec může existovat v několika rezonančních stavech - rozkladem se počet možných stavů zvyšuje \Rightarrow struktura se stabilizuje

Rezonanční stavy fosfátu (P_i)

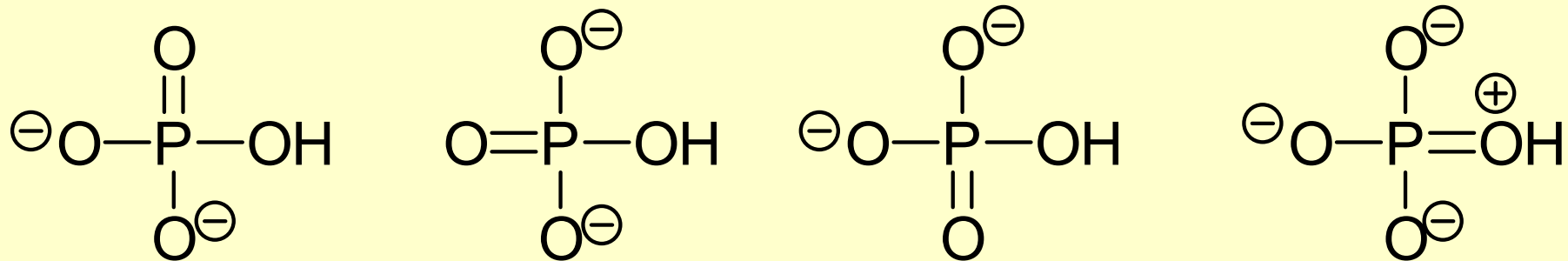
P_i = phosphate inorganic = HPO_4^{2-}



učebnicový vzorec



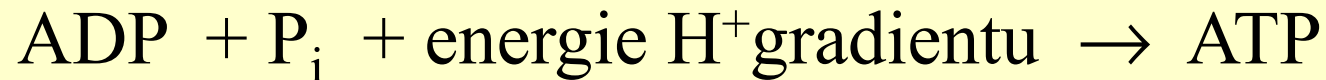
realita



čtyři možné rezonanční stavy fosfátu

Dva způsoby vzniku ATP v buňce

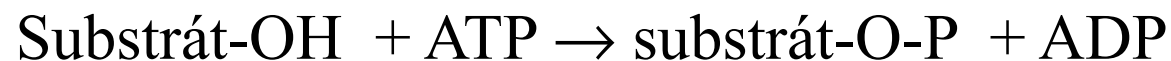
95 % ATP vzniká **aerobní fosforylací:**



5 % vzniká **substrátovou fosforylací:**



Rozlišujte - Fosforylace:



(např. fosforylace glukosy, proteinů ... kinasy)

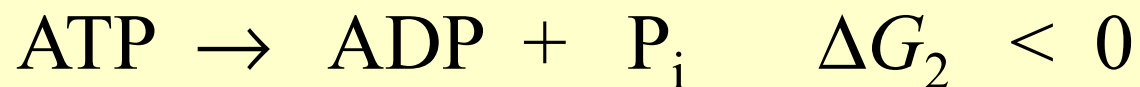
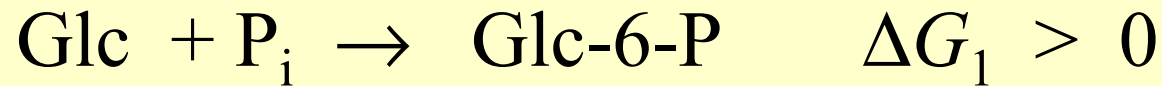
Chemická energie ATP se využívá na:

- chemickou práci (syntézy)
- mechanickou práci (pohyb molekul, buněk, organismu)
- teplo
- elektroosmotickou práci (transport iontů – viz tabulka)

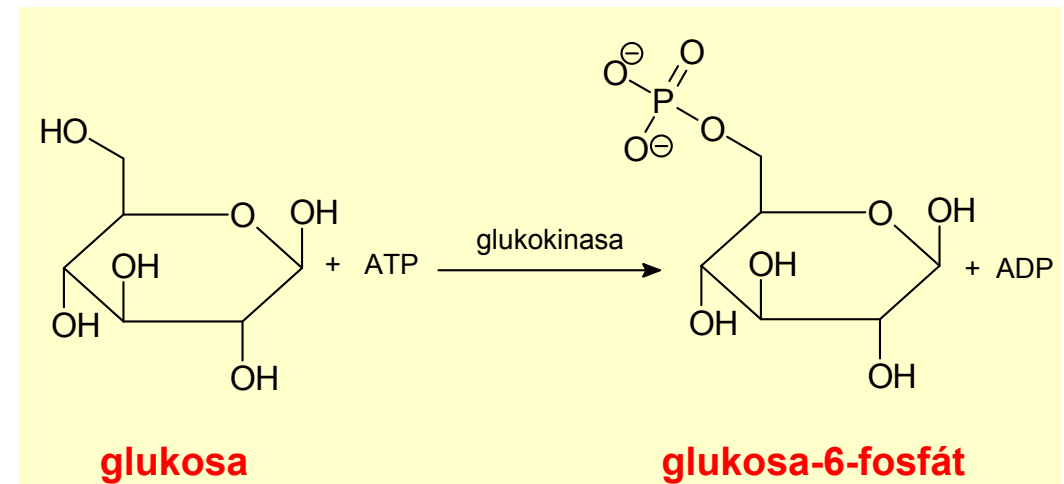
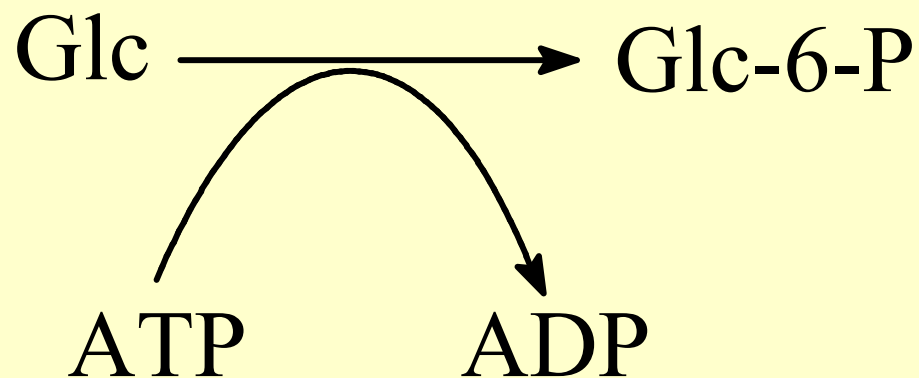
Průměrné koncentrace vybraných iontů (mmol/l)

Tekutina	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
ECT	140	4	2,5	110
ICT	10	160	0,0001	3

Příklad spřažené reakce: fosforylace glukosy

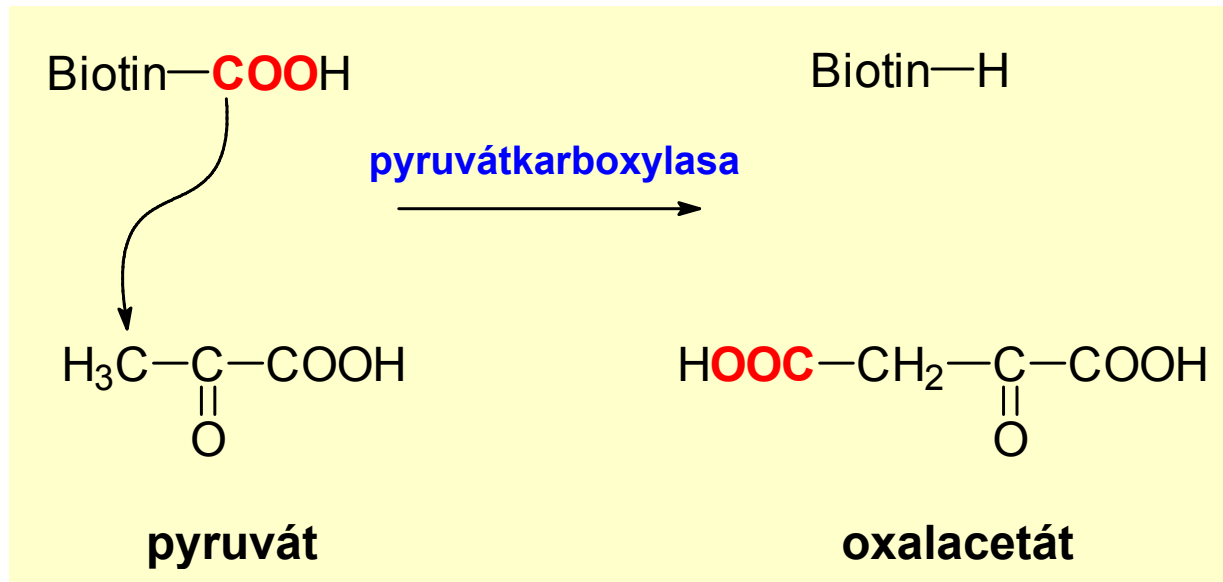
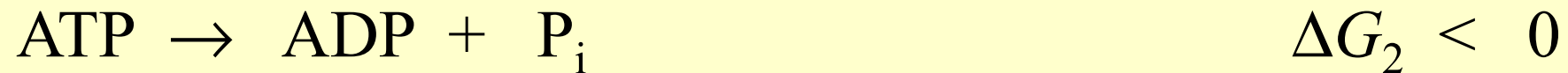


$$(\Delta G_1 + \Delta G_2) < 0$$



Obě reakce mají společný meziproduct s enzymem
(spřažení je zajištěno pomocí enzymu)

Příklad spřažené reakce: karboxylace pyruvátu



$$(\Delta G_1 + \Delta G_2) < 0$$

Obě reakce probíhají souběžně a spřažení je zprostředkováno enzymem pyruvátkarboxylasou

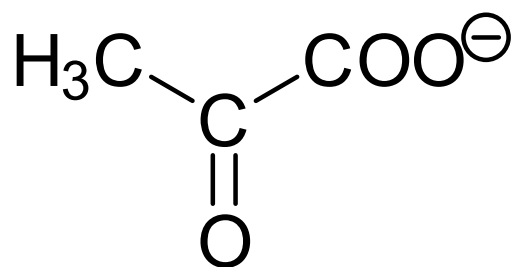
Makroergní fosfáty

a $\Delta G^{\circ'}$ jejich hydrolýzy (kJ/mol)

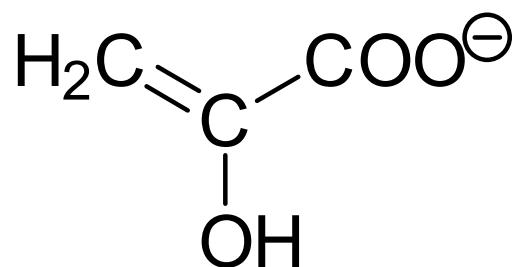
Makroergní fosfát	Funkční derivát H_3PO_4	$\Delta G^{\circ'}$
ATP	dvojnásobný anhydrid	-31
Fosfoenolpyruvát*	enolester	-62
1,3-Bisfosfoglycerát*	smíšený anhydrid (acylfosfát)	-50
Karbamoylfosfát	smíšený anhydrid (acylfosfát)	-52
Kreatinfosfát	amid	-43

* Z těchto makroergních fosfátů vzniká ATP při substrátové fosforylaci

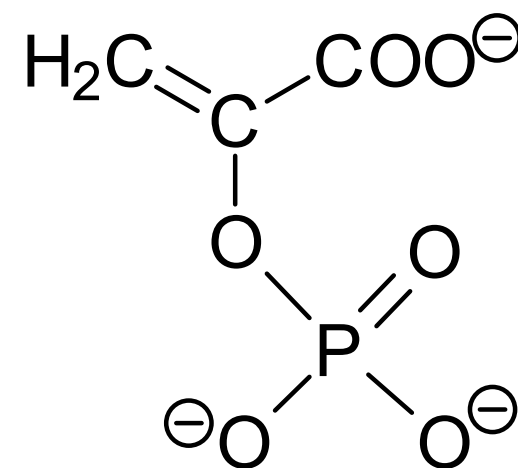
Formální* odvození struktury fosfoenolpyruvátu



pyruvát



enolpyruvát



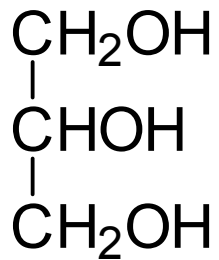
fosfoenolpyruvát

* v buňce vzniká jinak

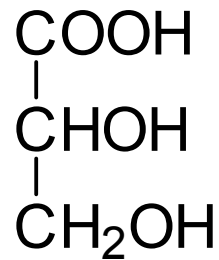


en + ol = hydroxylová skupina na dvojně vazbě C=C

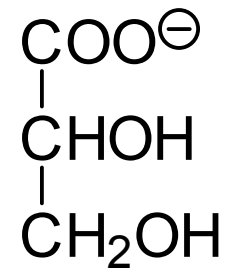
Formální* odvození 1,3-bisfosfoglycerátu



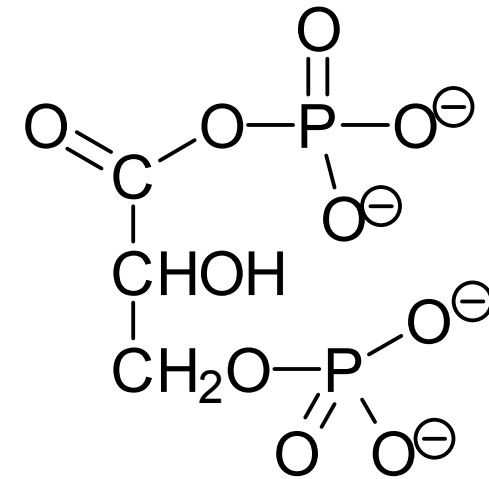
glycerol



glycerová kys.



glycerát



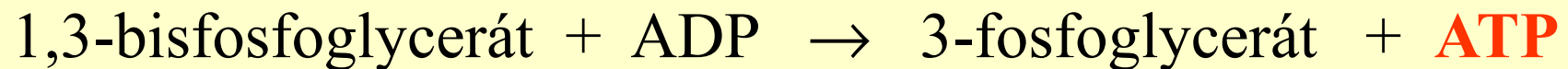
1,3-bisfosfoglycerát

* v buňce vzniká jinak

Fosfoenolpyruvát a 1,3-bisfosfoglycerát jsou makroergní meziprodukty glykolýzy. Jejich energie se uplatní při vzniku ATP substrátovou fosforylací

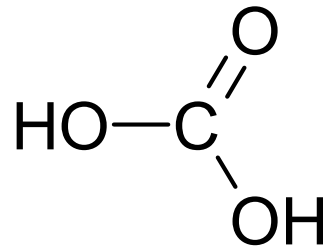


substrátová fosforylace

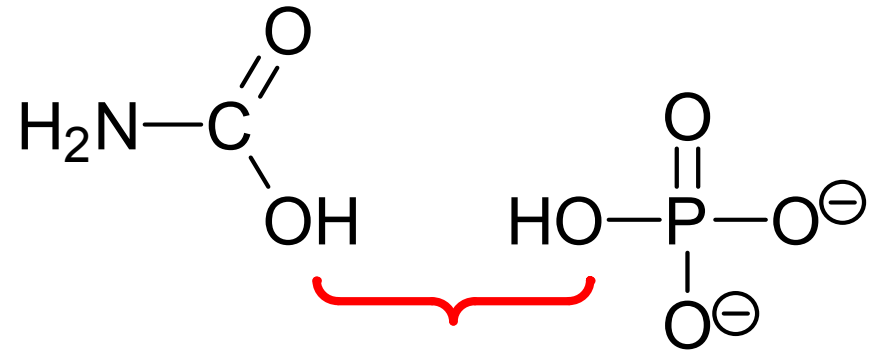


substrátová fosforylace

Formální* odvození karbamoylfosfátu

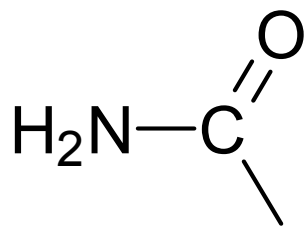


kys. uhličitá H_2CO_3

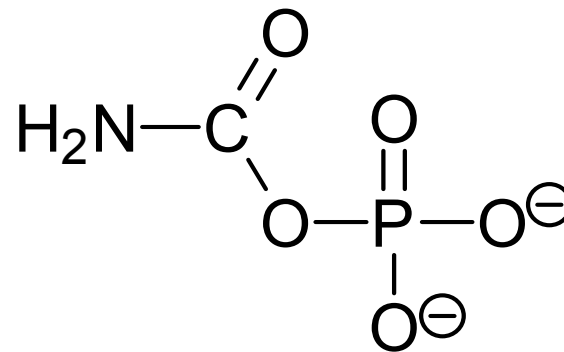


kys. karbamová

fosfát



karbamoyl
(acyl karbamové kys.)



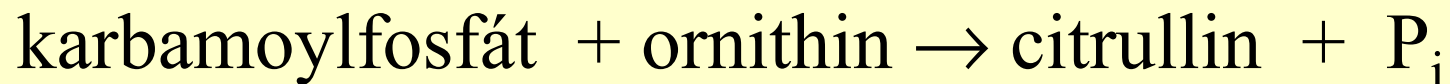
karbamoylfosfát

* v buňce vzniká jinak

Karbamoylfozfát se uplatňuje při syntéze močoviny



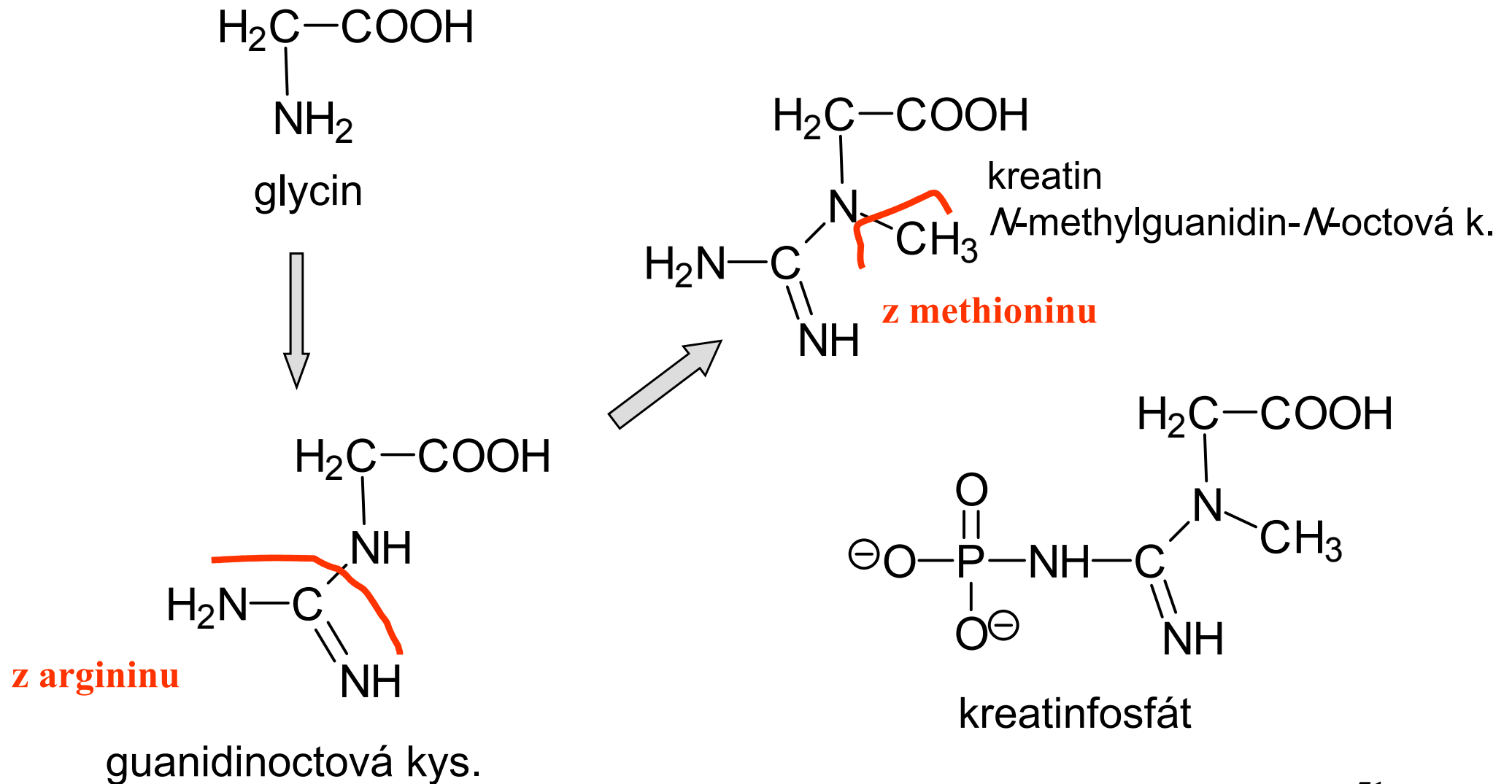
Reakcí se 2 ATP vzniká energeticky bohatá sloučenina



močovina

Biogenetické* odvození kreatinfosfátu

Kreatinfosfát se využívá při svalové práci



* skutečně takto vzniká v buňce

Kinetika

Základní pojmy z kinetiky

- reakce: $S \rightarrow P$ (S = substrát, P = produkt)
- definice reakční rychlosti:

$$v = -\frac{\Delta[S]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} > 0 \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}} \right]$$

Poznámka: takto je definována průměrná reakční rychlost,
okamžitá rychlost: $d[S]/dt$ (derivace, podíl dvou nekonečně malých čísel)

Na čem závisí rychlost reakce?

- na koncentraci substrátu [S]
- na teplotě
- na přítomnosti efektoru (katalyzátoru, inhibitoru)

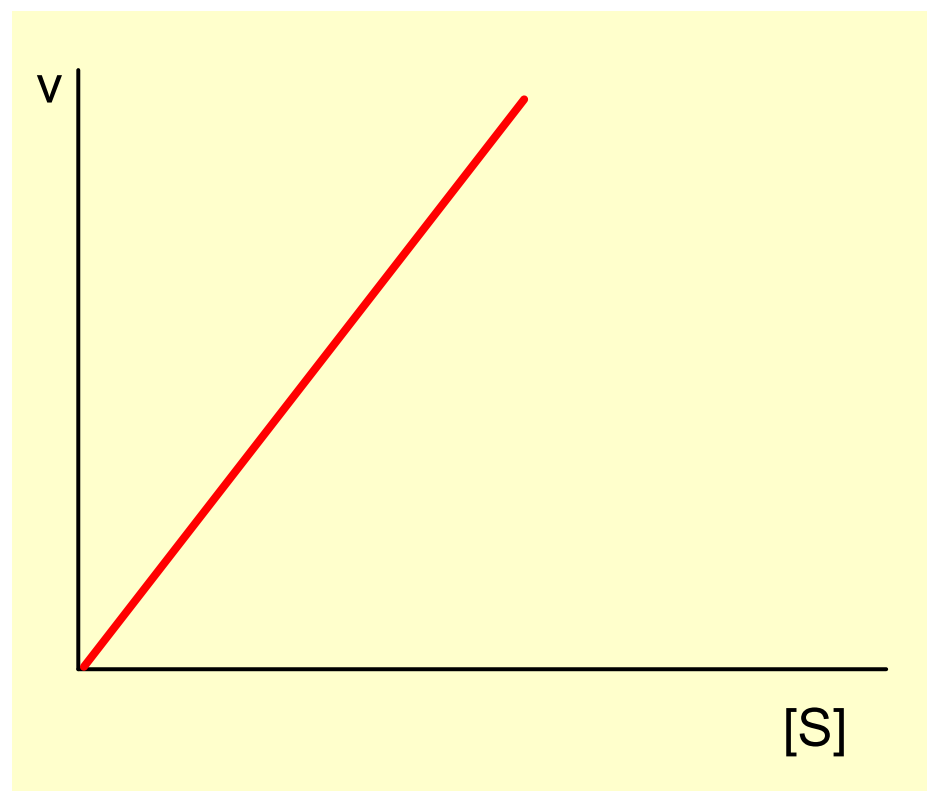
U enzymových reakcí navíc:

- koncentrace enzymu [E]
- pH

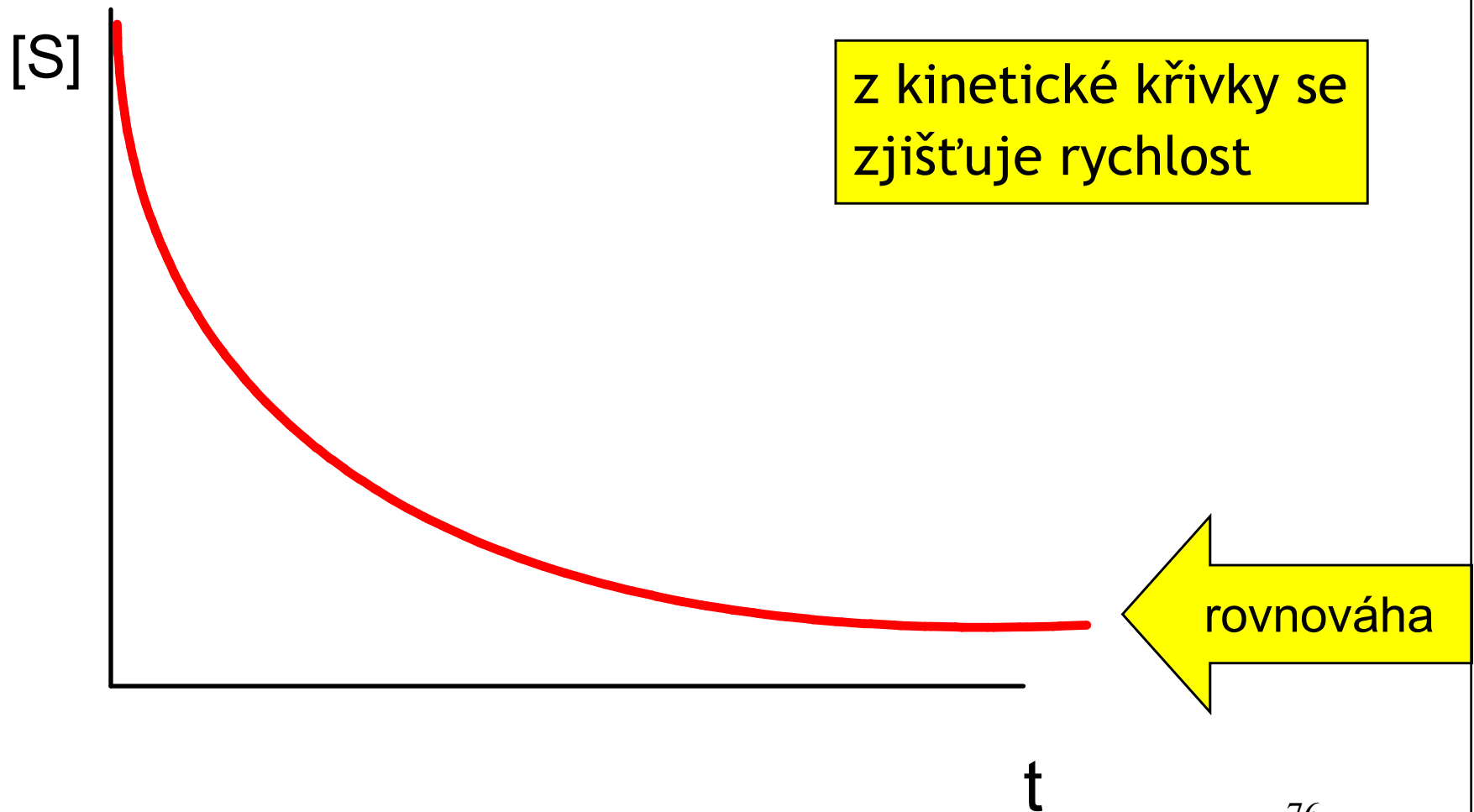
Kinetická rovnice pro reakci $S \rightarrow P$

$$v = k [S] = k [S]^1 \Rightarrow \text{reakce 1. řádu}$$

k = rychlostní konstanta



Koncentrace substrátu během reakce klesá ⇒ kinetická křivka pro substrát



[P]

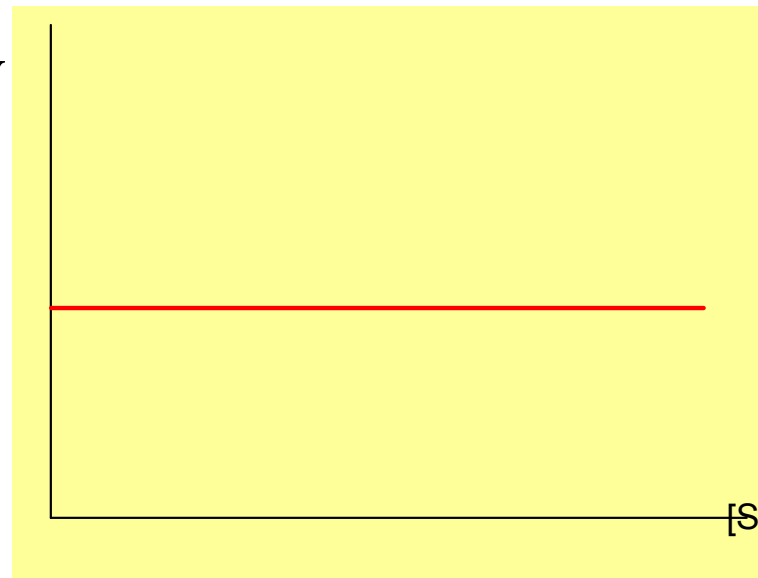
kinetická křivka pro produkt P

t

Reakce 0. řádu je zvláštní případ

- rychlost reakce nezávisí na koncentraci substrátu
- $v = k [S]^0 = k \cdot 1 = k = \text{konstanta}$
- nastává při velkém nadbytku S, takže jeho úbytek je prakticky zanedbatelný

u enzymových reakcí
pouze v laboratorních
podmínkách



Počáteční rychlost v_0

- rychlost změřená dříve než vznikne významnější množství produktu
- nejvyšší hodnota rychlosti
- není ovlivněna úbytkem substrátu ani vratnou přeměnou produktu
- **stanovuje se z kinetických křivek**