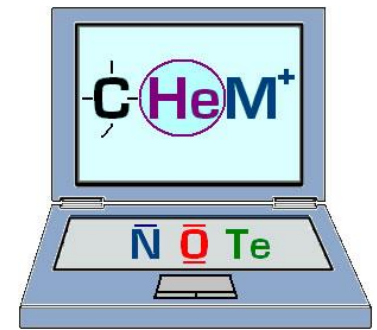




Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti



Studijní opora předmětu Seminář biochemie II – řešené příklady bioenergetika

Důležité vztahy:

- $\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln ([\text{produkty}] / [\text{reaktanty}])$
- v rovnováze $\Delta G = 0$ a potom $\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K$
- $\Delta G^{0'} = \Delta G^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln [H^+]$ (n je záporné, vstupuje-li H^+ do reakce; n je kladné, je-li H^+ v reakci uvolňován)
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $1 \text{ cal} = 4,2 \text{ J}$

Příklady

- Isomerace dihydroxyacetonfosfátu na glyceraldehyd-3-fosfát. V rovnovážném stavu je poměr koncentrací produktu k substrátu 0,0475 při 25°C a pH 7.
 - Spočítejte $\Delta G^{0'}$
 - Spočítejte $\Delta G'$ pro koncentraci substrátu $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l a produktu $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l.
 - Spočítejte $\Delta G'$ pro koncentraci substrátu $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l a produktu $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l
- Známe $\Delta G^{0'}$ následujících reakcí
 - $\text{ATP} \leftrightarrow \text{c-AMP} + \text{PPi}$ $\Delta G^{0'} = 1,6 \text{ kcal/mol}$
 - $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AMP} + \text{PPi}$ $\Delta G^{0'} = -10,3 \text{ kcal/mol}$
 - Vypočítejte $\Delta G^{0'}$ pro reakci $\text{c-AMP} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AMP}$

- Změna standardní Gibbsovy energie pro reakci
 $\text{Pyruvát} + \text{NADH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{laktát} + \text{NAD}^+$
 Při 25°C a pH 7 je -6 kcal/mol. Vypočtete $\Delta G^{0'}$ pro pH 7,5
- Glukosa-6-fosfát byl enzymově hydrolyzován při pH 7 a 25°C za vzniku glukosy a anorganického fosfátu. Koncentrace reaktantu na počátku reakce byla 0,1 mol/l. V rovnováze zůstalo nepřeměněno pouze 0,05% výchozí látky. Vypočtete rovnovážnou konstantu a příslušnou $\Delta G^{0'}$ pro rozklad Glc-6-P a pro jeho syntézu z glukosy a fosfátu.
- Rozklad citrátu na acetát a oxalacetát je provázen poklesem standardní Gibbsovy energie o 2,85 kJ/mol. Rovnovážná konstanta syntézy citrátu z oxalacetátu a acetylCoA je $3,2 \cdot 10^5$. Vypočtete $\Delta G^{0'}$ hydrolysy AcSCoA na acetát a HSCoA.

- Pro reakci $A \leftrightarrow B$ kde $\Delta G^{0'} = 4 \text{ kcal/mol}$ nalezněte oblast počátečních koncentrací, kde bude reakce probíhat samovolně.
- Vypočítejte celkovou rovnovážnou konstantu a standardní změnu Gibbsovy energie (pH 7, 25°C) pro konverzi fumarátu na citrát v přítomnosti příslušných enzymů. Jsou známy následující rovnovážné konstanty.
 - fumarát + H₂O $\leftrightarrow$ malát
fumarasa $K_1 = 4,5$
 - malát + NAD⁺ $\leftrightarrow$ oxalacetát + NADH + H⁺
malátdehydrogenasa $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-5}$
 - oxalacetát + AcSCoA + H₂O $\leftrightarrow$ citrát + HSCoA
citrátsynthasa $K_3 = 3,2 \cdot 10^5$

- Pro reakci

fruktosa-1,6-bisfosfát $\leftrightarrow$ glyceraldehydfosfát a dihydroxyacetonfosfát
při 37°C byla určena $\Delta G^{0'} = 24,2$ kJ/mol. *In vivo*
jsou koncentrace jednotlivých látek 31, 18,5 a
138 $\mu\text{mol/l}$ (F-1,6-B, GAP, DAP). Může za těchto
koncentračních poměrů reakce v organismu
probíhat?

- Vypočítejte standardní změnu Gibbsovy energie
pro reakci

fumarát + H_2O $\leftrightarrow$ malát
jsou-li standardní slučovací Gibbsovy energie
fumarátu, malátu a vody za stejných podmínek
rovny -144,41; -201,98 a -56,69 kcal/mol.

- Jaké jsou relativní koncentrace citrátu, isocitrátu a cis-akonitátu v rovnovážném stavu?
 - citrát $\leftrightarrow$ cis-akonitát + H₂O $\Delta G^{0'} = 2 \text{ kcal/mol}$
 - cis-akonitát + H₂O $\leftrightarrow$ isocitrát $\Delta G^{0'} = -0,5 \text{ kcal/mol}$
- Oxidace malátu na oxalacetát je vysoce endergonická reakce, $\Delta G^{0'} = 7 \text{ kcal/mol}$. Víte, že za fyziologických podmínek reakce probíhá (CC), protože koncentrace produktů jsou mnohonásobně nižší než substrátu. Jaký je poměr koncentrací malát/oxalacetát, při kterém ještě reakce probíhá?
 - pH 7, [NAD⁺]/[NADH]=8



$$\frac{[P]}{[S]} = K = 0,0475$$

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \cdot \ln K$$

$$25^{\circ}\text{C} \Rightarrow T = 298\text{K}$$

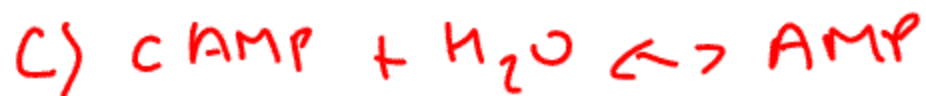
a) $\Delta G^{\circ'} = -8,314 \cdot (273+25) \cdot \ln 0,0475 = \underline{7,55 \text{ kJ/mol}}$

b) $K = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-4}} = 0,015$

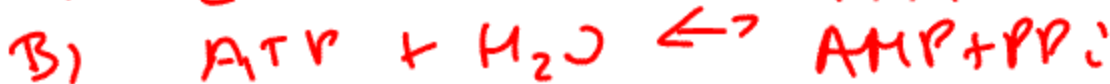
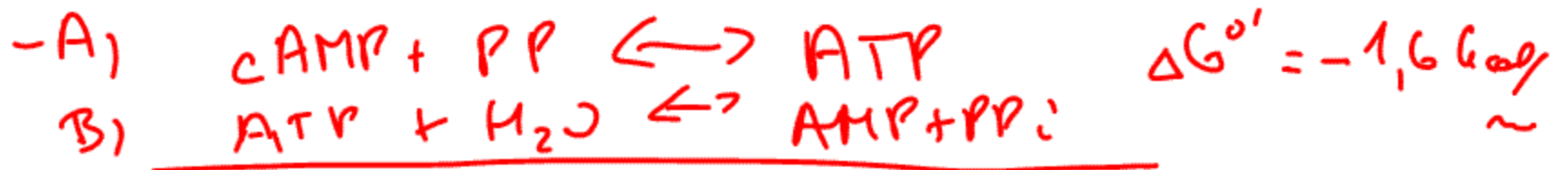
$$\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + RT \ln K = 7550 - 10405 = \underline{-2,86 \text{ kJ/mol}}$$

c) $K = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-4}}$

$$\Delta G' = 7550 - 4700 = 2,9 \text{ kJ/mol}$$

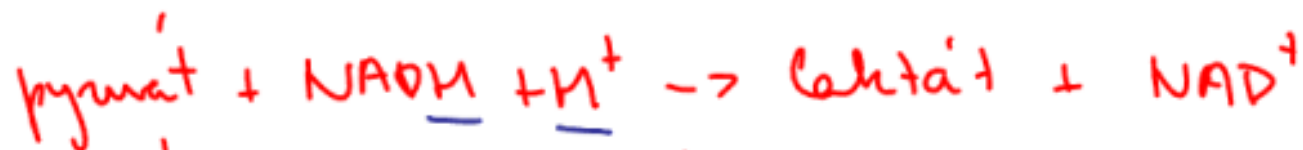


? = -A + B



$$\Delta G^{\circ'}_C = -\Delta G^{\circ'}_A + \Delta G^{\circ'}_B = -1,6 + (-10,3) = -11,9 \text{ kcal/mol}$$

3



$$\Delta G_7^{\circ'} = -6 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{7,5}^{\circ'} = ?$$

$$\text{pH} \sim -\log [\text{H}^+]$$

$$\ln x = 2.303 \cdot \log x$$

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} + n \cdot R \cdot T \cdot \ln [\text{H}^+]$$

H^+ vstupuje do reakce $\Rightarrow n = -2$

$$\Delta G_7^{\circ'} + 2RT \ln [\text{H}^+]_7 = \Delta G_{7,5}^{\circ'} + 2RT \ln [\text{H}^+]_{7,5}$$

$$\Delta G_{7,5}^{\circ'} = \Delta G_7^{\circ'} + 2 \cdot RT \ln [\text{H}^+]_7 - 2RT \ln [\text{H}^+]_{7,5}$$

$$\Delta G_{7,5}^{\circ'} = \Delta G_7^{\circ'} + 2 \cdot R \cdot T \cdot (\ln [\text{H}^+]_7 - \ln [\text{H}^+]_{7,5})$$

$$\Delta G_{7,5}^{\circ'} = \Delta G_7^{\circ'} + 2 \cdot R \cdot T \cdot 2,303 (\log [\text{H}^+]_7 - \log [\text{H}^+]_{7,5})$$

$$\Delta G_{7,5}^{\circ'} = \Delta G_7^{\circ'} + 2 \cdot R \cdot T \cdot 2,303 \cdot (-7 + 7,5)$$

$$\Delta G_{7,5}^{\circ'} = -6000 + 2 \cdot 1,98 \cdot 298 \cdot 2,303 \cdot 0,5$$

$$\Delta G_{7,5}^{\circ'} = -4641 \text{ cal/mol}$$

④



0,05% nepřiměřeno $\Rightarrow [\text{glu-6-P}] = 0,05\% \text{ z } 0,1 \text{ mol/l} =$
 $K = ?$
 $\Delta G^{\circ'} = ?$

$$[\text{glu-6-P}] = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$= 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{glu}] = [\text{P}] = 99,95\% \text{ z } 0,1 \text{ mol/l} =$$

$$= 0,09995 \text{ mol/l}$$

$$K = \frac{[\text{produkty}]}{[\text{reaktanty}]}$$

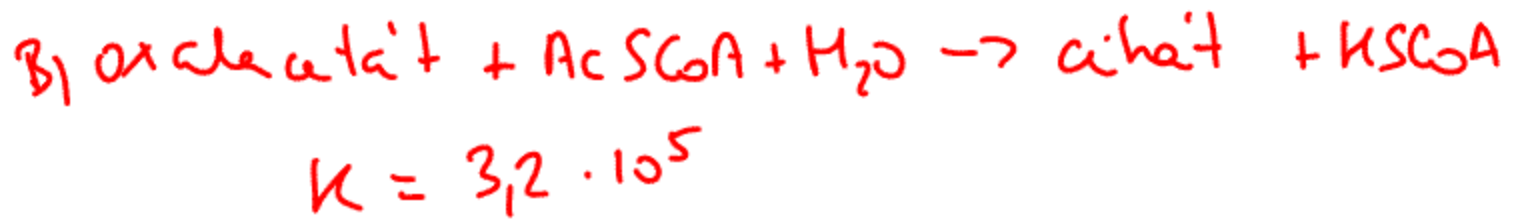
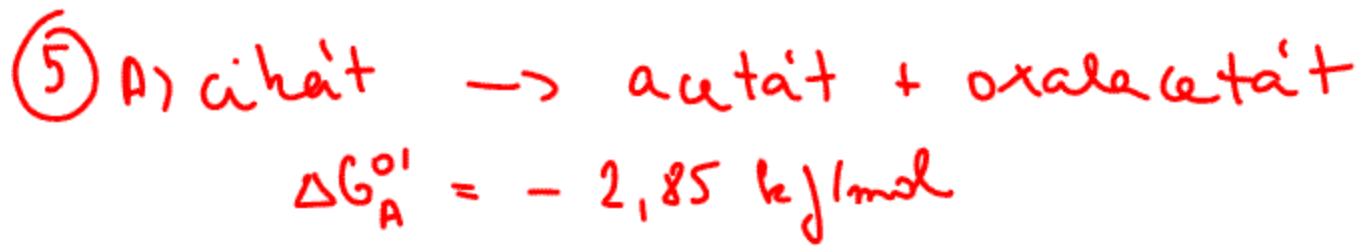
$$K = \frac{0,09995^2}{0,00005} = \underline{199,8}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ'} = -13,12 \text{ kJ/mol}$$

po syntéze $\Delta G^{\circ'} = 13,12 \text{ kJ/mol}$

protože $\ln(x^{-1}) = -1 \cdot \ln x$



$$C = A + B$$

$$\Delta G_C^{\circ'} = \Delta G_A^{\circ'} + \Delta G_B^{\circ'}$$

$$\Delta G_C^{\circ'} = -2,85 - 31,4 = \underline{\underline{-34,3 \text{ kJ/mol}}}$$

$$B) \Delta G_B^{\circ'} = -RT \ln K$$

$$\Delta G_B^{\circ'} = -31,4 \text{ kJ/mol}$$

⑥



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

$$\text{SAMOVOLNĚ} \Rightarrow \Delta G' < 0$$

$$0 < \Delta G^{\circ'} + RT \ln K$$

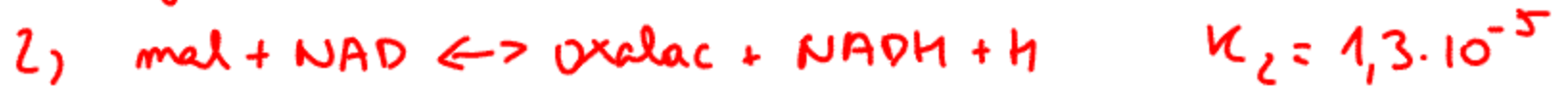
$$\text{limitní podm. } \Delta G' = 0 : -\Delta G^{\circ'} = RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

$$-4000 = 1,98 \cdot 298 \cdot \ln \frac{[B]}{[A]}$$

$$\frac{-4000}{1,98 \cdot 298} = \ln \frac{[B]}{[A]}$$

$$\frac{[B]}{[A]} = 1,14 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \underline{\underline{\frac{[B]}{[A]} < 1,14 \cdot 10^{-3}}}$$

⑦



$4) = 1) + 2) + 3)$

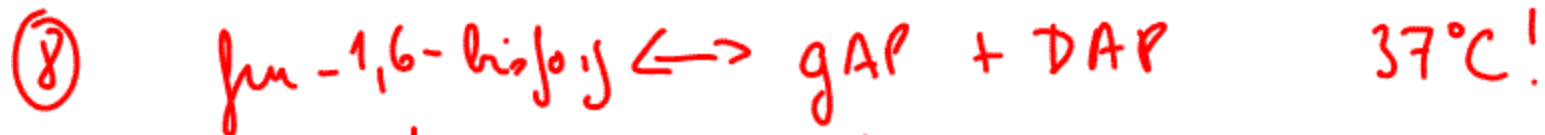
$$\Delta G^{\circ'}_4 = \Delta G^{\circ'}_1 + \Delta G^{\circ'}_2 + \Delta G^{\circ'}_3$$

$$\Delta G^{\circ'}_4 = -7,27 \text{ kJ/mol}$$

$$K_4 = 18,8$$

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \Delta G^{\circ'}_1 = -3,73 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G^{\circ'}_2 = 27,87 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G^{\circ'}_3 = -31,41 \text{ kJ/mol} \end{cases}$$



$$\Delta G^{\circ'} = 24,2 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 273 + 37 =$$

$$= 310 \text{ K}$$

$$[\text{fr}] = 31 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[\text{GAP}] = 18,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[\text{DAP}] = 138 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\Delta G' = ?$$

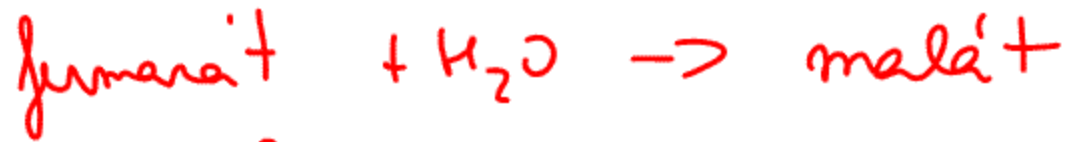
$$\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + RT \ln K$$

$$\Delta G' = 24200 + 8,314 \cdot 310 \cdot \ln \frac{18,5 \cdot 10^{-6} \cdot 138 \cdot 10^{-6}}{31 \cdot 10^{-6}}$$

$$\underline{\Delta G' = -38,5 \text{ J/mol}}$$

SKORO V ROVNOVÁŽE, ALE POBĚŽÍ!

⑨



$$\Delta G^\circ = ?$$

$$\Delta G_F = -144,41 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_M = -201,98 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -56,69 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_M - \Delta G_F - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta G^\circ = -0,88 \text{ kcal/mol}$$



normális $\Rightarrow \Delta G^{\circ'} = -RT \ln K$

$$A: 2000 = -1,98 \cdot 298 \cdot \ln \frac{[ako] \cdot [H_2O]}{[citrát]}$$

$$\frac{[AKO] \cdot [H_2O]}{[CITR]} = 0,0337$$

$$B: \frac{[ISOC]}{[AKO] \cdot [H_2O]} = 2,33$$

$$\frac{[ISOC]}{[CITR]} = A \cdot B = 0,0786$$

11



$$\Delta G^{\circ'} = 7 \text{ kcal/mol}$$

limitní podmínka: $\Delta G' = 0$

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K$$

$$K = 7,04 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{[\text{NAD}]}{[\text{NADH}]} = 8$$

$$\frac{[\text{oxalec}] \cdot [\text{NADH}]}{[\text{malát}] \cdot [\text{NAD}]} = 7,04 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{[\text{malát}]}{[\text{oxalacetát}]} = \frac{1}{7,04 \cdot 10^{-6}} / 8 = 17750$$

$$\text{PROBÍHA} \text{ pro } \frac{[\text{malát}]}{[\text{oxalacetát}]} > 17750$$