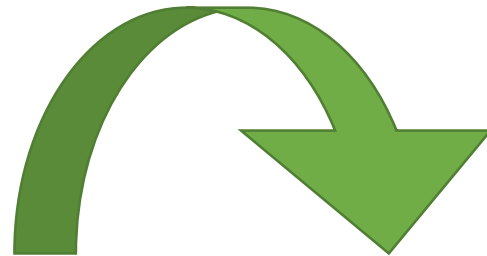


Τα θεμέλια της χημείας

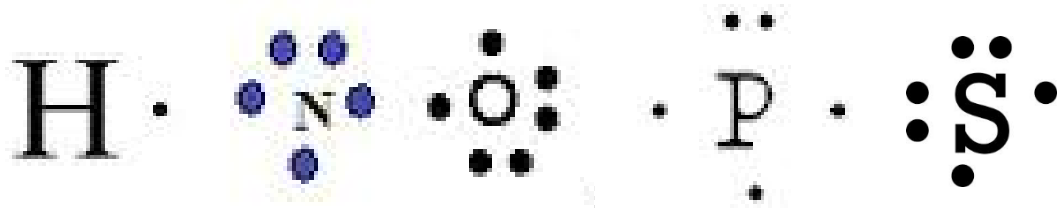
Βιοχημεία

Μελέτη της χημείας των διεργασιών της ζωής.

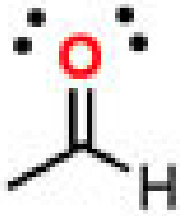


Εφαρμογή της τεράστιας γνώσης της βιοχημείας σε προβλήματα:

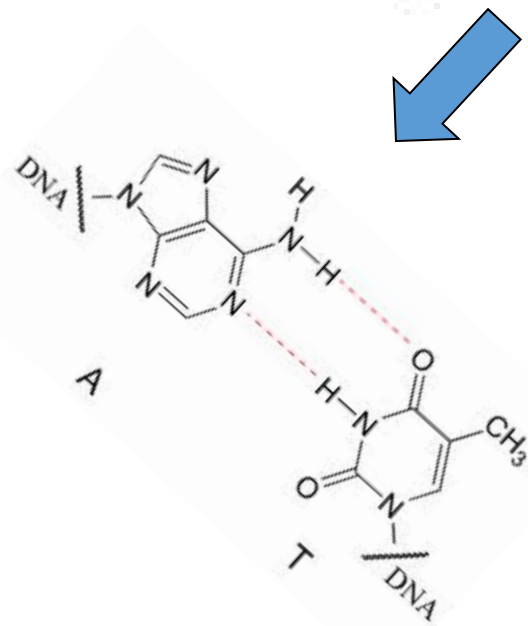
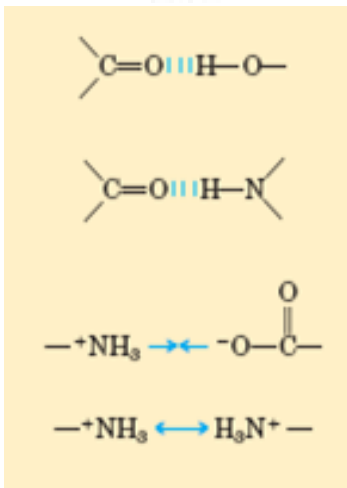
- της ιατρικής/ κτηνιατρικής,
- της γεωργίας,
- της ιατροδικαστικής



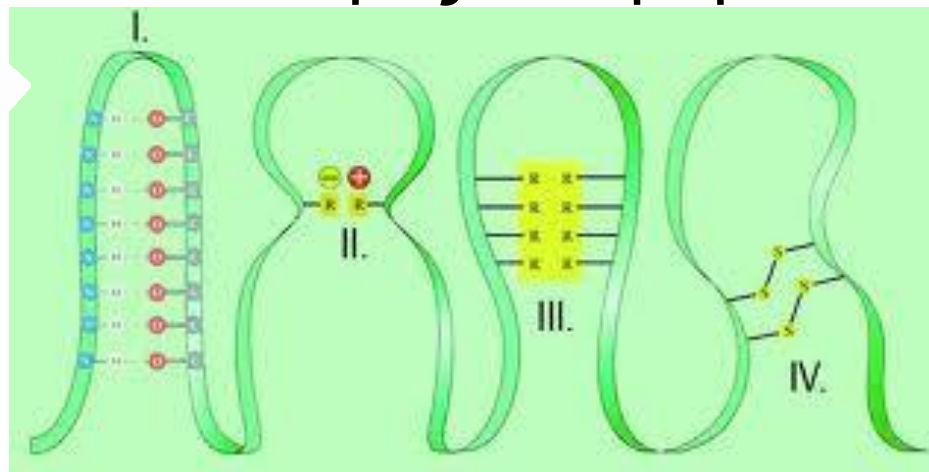
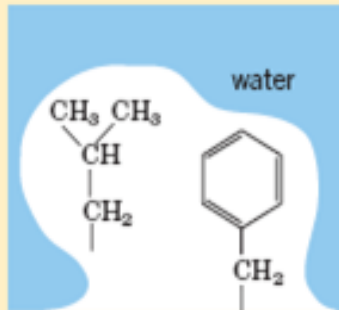
Γνωρίζοντας τις ιδιότητες των ατόμων



Προβλέπουμε τις ιδιότητες των ομάδων



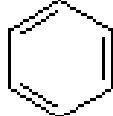
Κατανοούμε τις ιδιότητες των μορίων

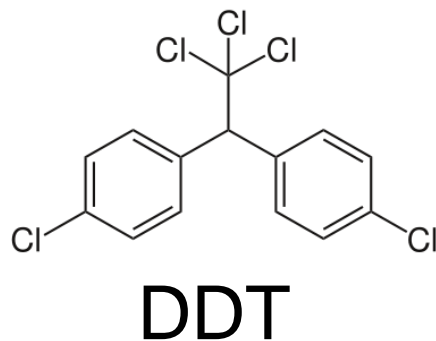


Όλα τα παραπάνω ισχύουν για το υδατικό περιβάλλον (κύτταρο, αίμα κτλ)

Το αντίθετο ισχύει για οργανικά περιβάλλοντα (λίπος, λιποκύτταρα, λιπώδες καρποί)

Πολικά και μη πολικά διαλύματα

Name	Structure	bp, °C	dipole moment	dielectric constant
water	H-OH	100	1.85	80
methanol	CH ₃ -OH	68	1.70	33
hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	69	----	2.02
benzene		80	0	2.28



DDT ισχυρά τοξική ένωση που χρησιμοποιήθηκε ως [εντομοκτόνο](#) για την καταπολέμηση των [κουνουπιών](#) στις [ελώδεις](#) περιοχές για περιορισμό της μετάδοσης της [ελονοσίας](#)

Διαλυτότητα σε νερό 25 μg/L (0,000025 g/L)

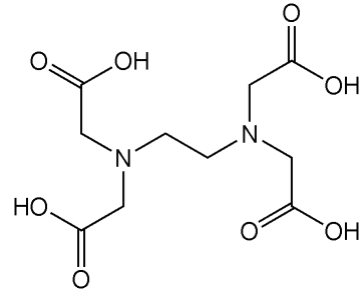
βρέθηκαν ποσότητες DDT στο [γάλα](#) (31% λίπος) των [Πολικών αρκούδων](#) στο [Βόρειο πόλο](#) και στα [αυγά](#) των [πιγκουίνων](#) στο Ν. πόλο

Τώρα θα πρέπει να μπορείτε να απαντάτε στις ακόλουθες ερωτήσεις

(0,5 μονάδας) Χρειάζεται να φτιάξετε ένα διάλυμα EDTA το οποίο έχει την ικανότητα να δεσμεύει ιόντα Ca^{2+} για να το χορηγήσετε σε ένα ζώο ενδοφλέβια . Ο χημικός τύπος του EDTA είναι:

Όταν προστεθεί 50 mM EDTA στο διάλυμα, ποιες από τις παρακάτω προτάσεις, είναι σωστές (Σ) και ποιες λάθος (Λ):

- A) από τον χημικό τύπο (πολικότητα) αναμένεται η ένωση να είναι υδροδιαλυτή
- B) από τον χημικό τύπο (πολικότητα) αναμένεται η ένωση να είναι υδρόφοβη και να εμφανιστεί ίζημα
- Γ) η προσθήκη του EDTA θα έχει σαν αποτέλεσμα πτώση του pH του διαλύματος
- Δ) η προσθήκη του EDTA δεν θα έχει καμία επίδραση στο pH του διαλύματος
- E) η προσθήκη του EDTA θα έχει σαν αποτέλεσμα άνοδο του pH του διαλύματος



•(0,5 μονάδας) Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες λάθος (Λ):

- A) το αίμα είναι αιώρημα
- B) το γάλα είναι διάλυμα
- Γ) ομοιογενές μίγμα στερεού και υγρού είναι κολλοειδές (Λ)
- Δ) το αιώρημα περιέχει μικροσκοπικά σωματίδια που δεν καθιζάνουν με τον χρόνο
- E) σε ένα διάλυμα μπορούμε με φυγοκέντρηση να διαχωρίσουμε το στερεό από το υγρό

• (1 μονάδα) Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες λάθος (Λ):

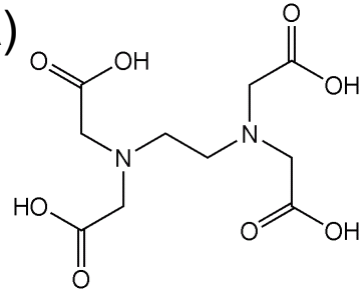
- A) Η μονάδα M περιγράφει gr ουσίας σε L διαλύματος
- B) Η μονάδα m περιγράφει gr ουσίας σε L διαλύτη
- Γ) Η μονάδα ppm περιγράφει mg ουσίας σε Kg διαλύματος
- Δ) Η μονάδα ppm περιγράφει g ουσίας σε Kg διαλύματος
- E) Η μονάδα % περιγράφει g ουσίας σε 100g διαλύματος
- Z) Η μονάδα % περιγράφει g ουσίας σε 100g διαλύτη
- H) Η μονάδα % περιγράφει ml ουσίας σε 100ml διαλύματος

Τώρα θα πρέπει να μπορείτε να απαντάτε στις ακόλουθες ερωτήσεις

(0,5 μονάδας) Χρειάζεται να φτιάξετε ένα διάλυμα EDTA το οποίο έχει την ικανότητα να δεσμεύει ιόντα Ca^{2+} για να το χορηγήσετε σε ένα ζώο ενδοφλέβια . Ο χημικός τύπος του EDTA είναι:

Όταν προστεθεί 50 mM EDTA στο διάλυμα, ποιες από τις παρακάτω προτάσεις, είναι σωστές (Σ) και ποιες λάθος (Λ):

- A) από τον χημικό τύπο (πολικότητα) αναμένεται η ένωση να είναι υδροδιαλυτή (Σ)
- B) από τον χημικό τύπο (πολικότητα) αναμένεται η ένωση να είναι υδρόφοβη και να εμφανιστεί ίζημα (Λ)
- Γ) η προσθήκη του EDTA θα έχει σαν αποτέλεσμα πτώση του pH του διαλύματος (Σ)
- Δ) η προσθήκη του EDTA δεν θα έχει καμία επίδραση στο pH του διαλύματος (Λ)
- E) η προσθήκη του EDTA θα έχει σαν αποτέλεσμα άνοδο του pH του διαλύματος (Λ)



•(0,5 μονάδας) Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες λάθος (Λ):

- A) το αίμα είναι αιώρημα (Σ) B) το γάλα είναι διάλυμα (Λ) Γ) ομοιογενές μίγμα στερεού και υγρού είναι κολλοειδές (Λ) Δ) το αιώρημα περιέχει μικροσκοπικά σωματίδια που δεν καθιζάνουν με τον χρόνο (Σ) E) σε ένα διάλυμα μπορούμε με φυγοκέντρηση να διαχωρίσουμε το στερεό από το υγρό (Λ)

• (1 μονάδα) Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες λάθος (Λ):

- A) Η μονάδα M περιγράφει gr ουσίας σε L διαλύματος (Λ) B) Η μονάδα m περιγράφει gr ουσίας σε L διαλύτη (Λ)
- Γ) Η μονάδα ppm περιγράφει mg ουσίας σε Kg διαλύματος (Σ) Δ) Η μονάδα ppm περιγράφει g ουσίας σε Kg διαλύματος (Λ) E) Η μονάδα % περιγράφει g ουσίας σε 100g διαλύματος (Σ) Z) Η μονάδα % περιγράφει g ουσίας σε 100g διαλύτη (Σ) H) Η μονάδα % περιγράφει ml ουσίας σε 100ml διαλύματος (Σ)

οι διαστάσεις των κυττάρων περιορίζονται από τη διάχυση

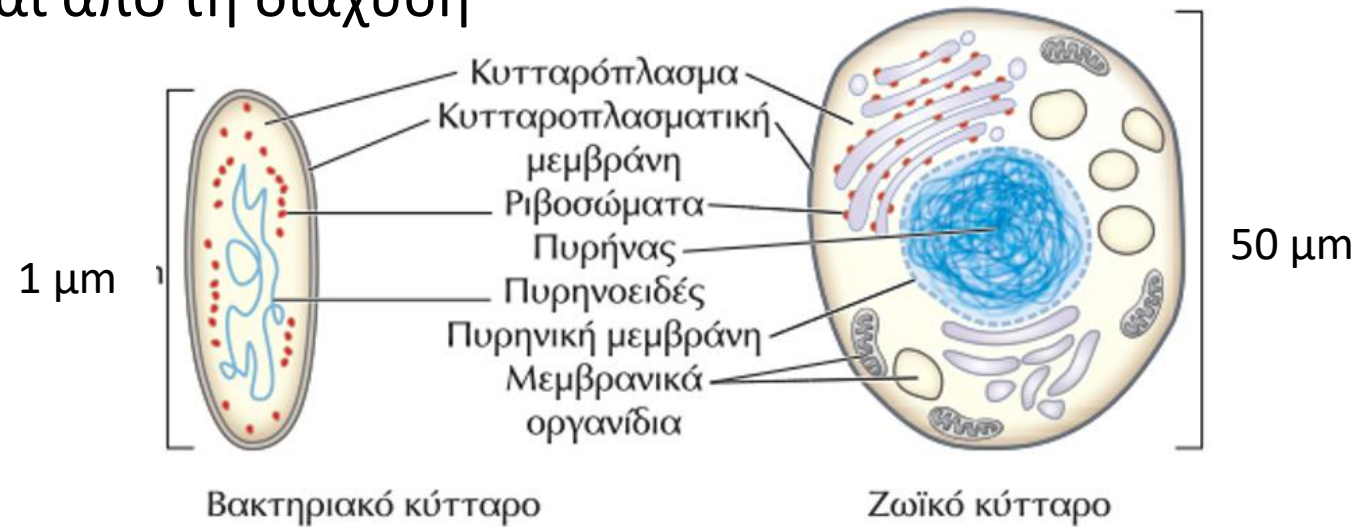
τα συνηθισμένα ζωικά και φυτικά κύτταρα έχουν διάμετρο από 5 - 100 μm

Οι περισσότεροι μονοκύτταροι οργανισμοί έχουν μήκος μόνο 1-2 μm

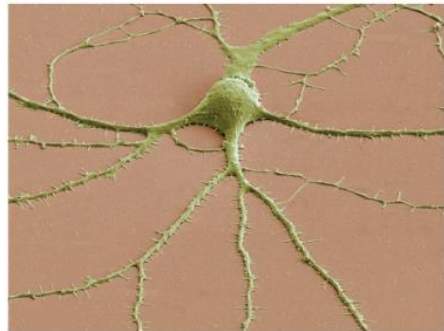
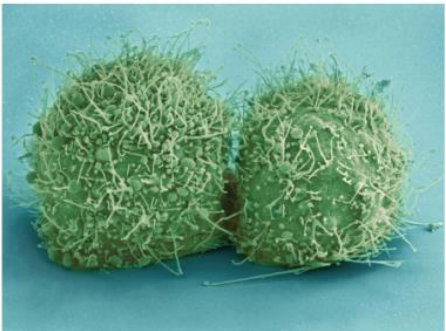
τα μικρότερα κύτταρα (μυκόπλασμα) έχουν διάμετρο 300nm και όγκο 10^{-14}ml

Ριβόσωμα 20nm

το βακτήριο/κύτταρο εξαρτάται από την παραγωγή ενέργειας το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται από τη διάχυση του O_2 παρόλα αυτά ο λόγος της επιφάνειας/όγκο είναι τόσο μεγάλος ώστε κάθε τμήματος κυτταροπλάσματος έρχεται σε επαφή με το O_2



ΕΙΚΟΝΑ 1-3 Τα κοινά χαρακτηριστικά των ζωντανών κυττάρων. Όλα τα κύτταρα έχουν πυρήνα ή ένα πυρηνοειδές που περιέχει DNA, κυτταροπλασματική μεμβράνη και κυτταρόπλασμα. Το κυτοσόλιο ορίζεται ως το τμήμα του κυτταροπλάσματος που παραμένει στο υπερκείμενο μετά από ήπια διάσπαση της κυτταροπλασματικής μεμβράνης και φυγοκέντρηση του προκύπτοντος εκχυλίσματος σε 150.000 g επί 1 ώρα. Τα ευκαρυωτικά κύτταρα περιέχουν μια ποικιλία οργανιδίων δεσμευμένων σε μεμβράνες (όπως μιτοχόνδρια, χλωροπλάστες) και μεγάλα σωματίδια (για παράδειγμα, ριβοσώματα), τα οποία καθιζάνουν μέσω της φυγοκέντρησης και μπορούν να ανακτηθούν από το ίζημα.

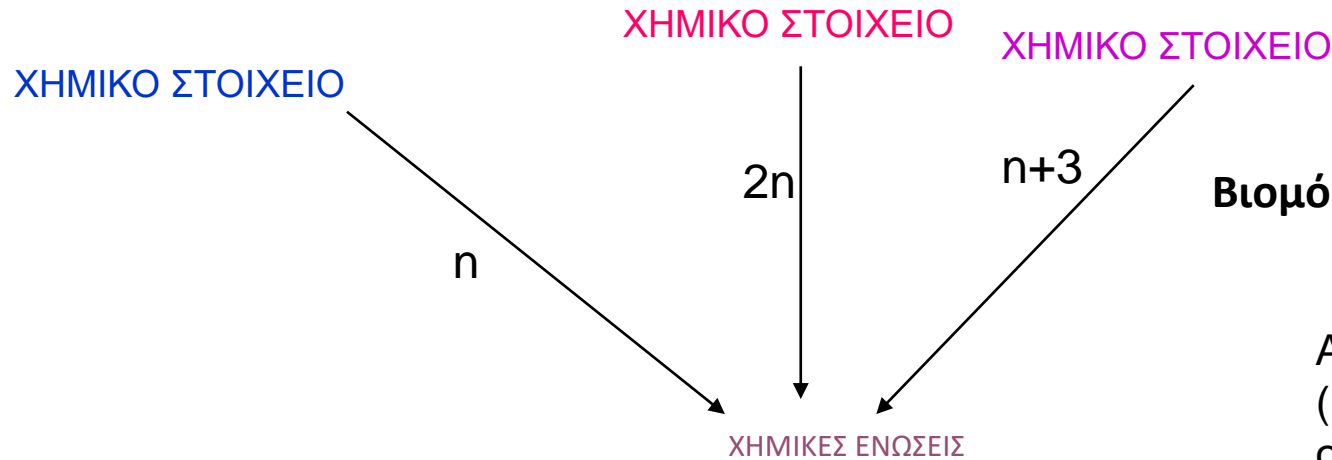


τα περισσότερα κύτταρα έχουν πτυχωτές επιφάνειες ώστε να αυξάνεται ο λόγος επιφάνεια/όγκος και να διαχέεται το O_2 σε όλα τα σημεία

ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Δεν μπορούν να χωριστούν/διασπαστούν σε απλούστερες ουσίες...

που να είναι σταθερές στη φύση!!



- Σταθερές, ίδιες ιδιότητες κ.τ.λ

Χημικός τύπος της ζωντανής ύλης
 $H_{1500}O_{600}C_{225}N_{63}P_5S_1$

... και ιχνοστοιχεία Co, Mg, I₂, Mn, Zn ...

τα θεμέλια της χημείας

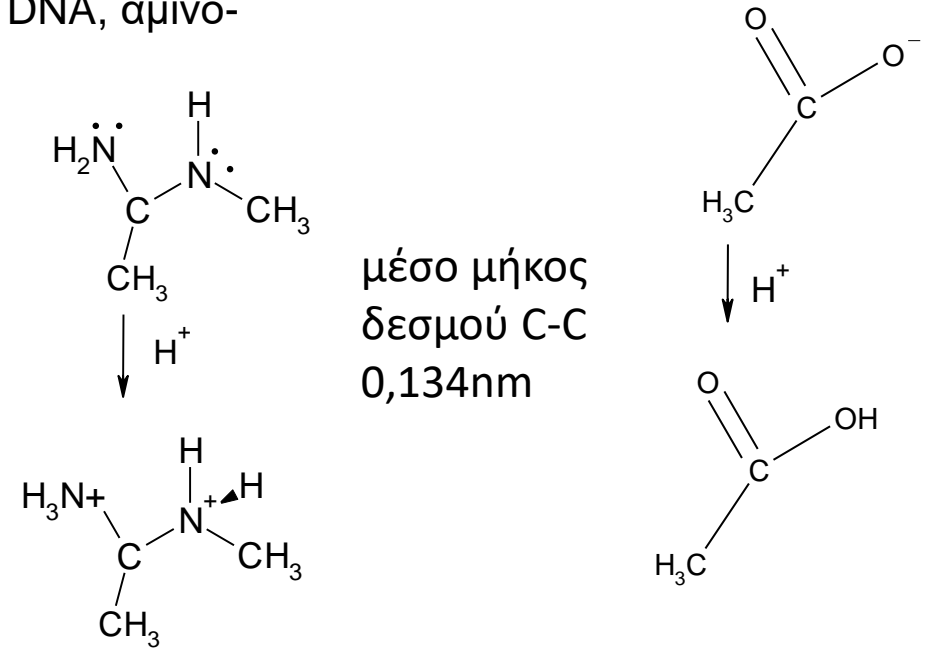
1 H																	2 He									
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne									
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr									
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe									
55 Cs	56 Ba											72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra											Λανθανίδες		Ακτινίδες												

 Κύρια στοιχεία
 Ιχνοστοιχεία

Βιομόρια: ενώσεις του άνθρακα με ποικίλες λειτουργικές ομάδες

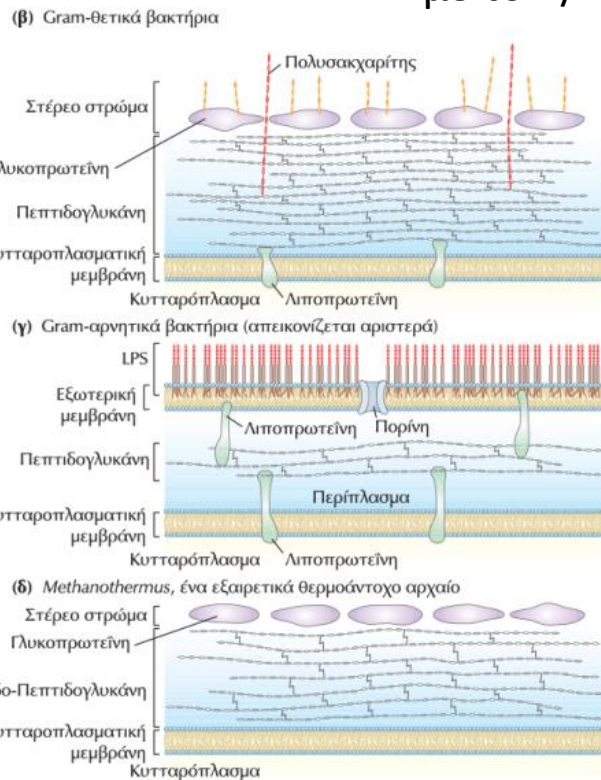
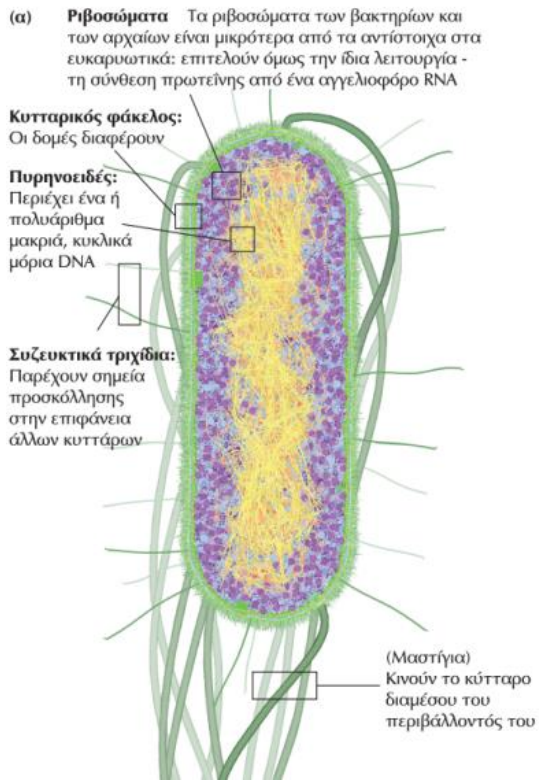
Αμινομάδες (NH₃, βάσεις DNA, αμινο-οξέα,...)

Καρβοξυλικό οξύ (Οξικό οξύ, H₂CO₃⁻² ανθρακικό οξύ,

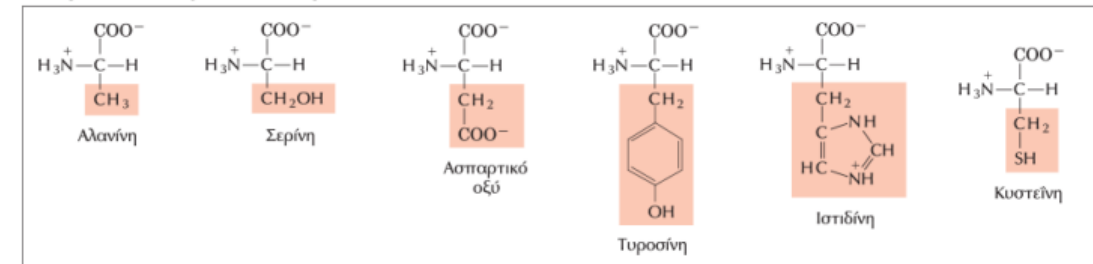


τα κύτταρα των βακτηρίων και των αρχαίων τα κύτταρα περιέχουν μία οικογενειακή ομάδα μικρών μορίων μοιράζονται κοινά χαρακτηριστικά αλλά διαφέρουν με σημαντικούς τρόπους

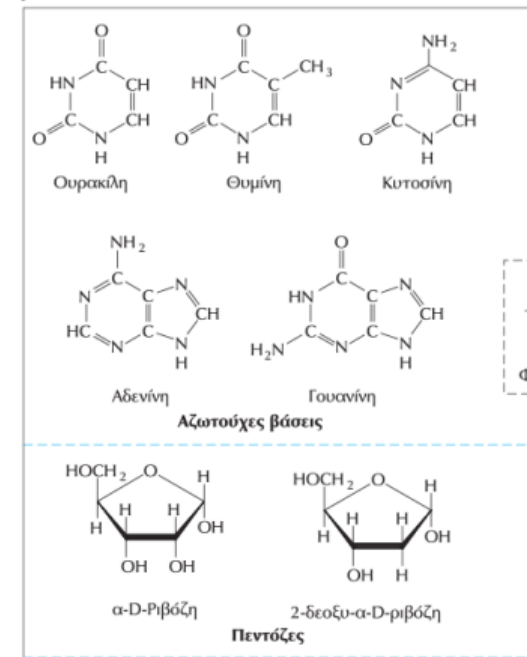
~ 1.000 διαφορετικά μικρά μόρια MB 100-500 με συγκεντρώσεις nM - mM η μοριακή μάζα εκφράζεται σε Daltons συντόμευση (Da) είναι ισοδύναμο με το 1/12 της μάζας άνθρακα 1 kDa-1000Da ένα MDa=1.000.000 Da



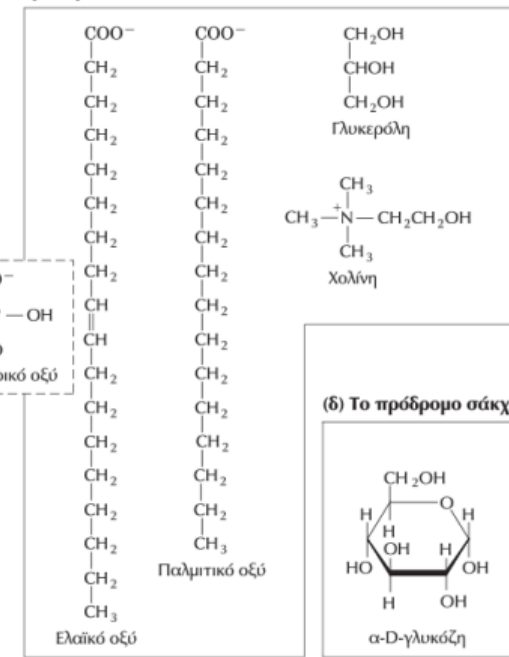
(α) Μερικά από τα αμινοξέα των πρωτεϊνών



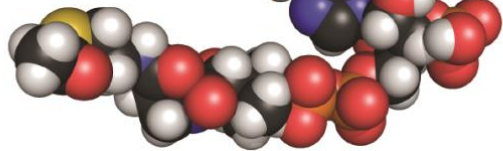
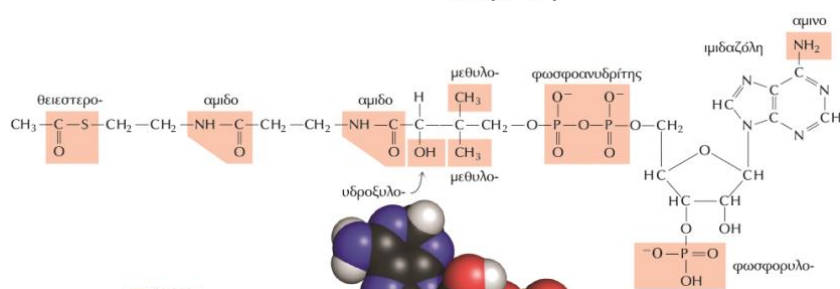
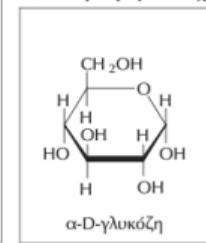
(β) Τα συστατικά των νουκλεϊνικών οξέων



(γ) Μερικά συστατικά των λιπιδίων



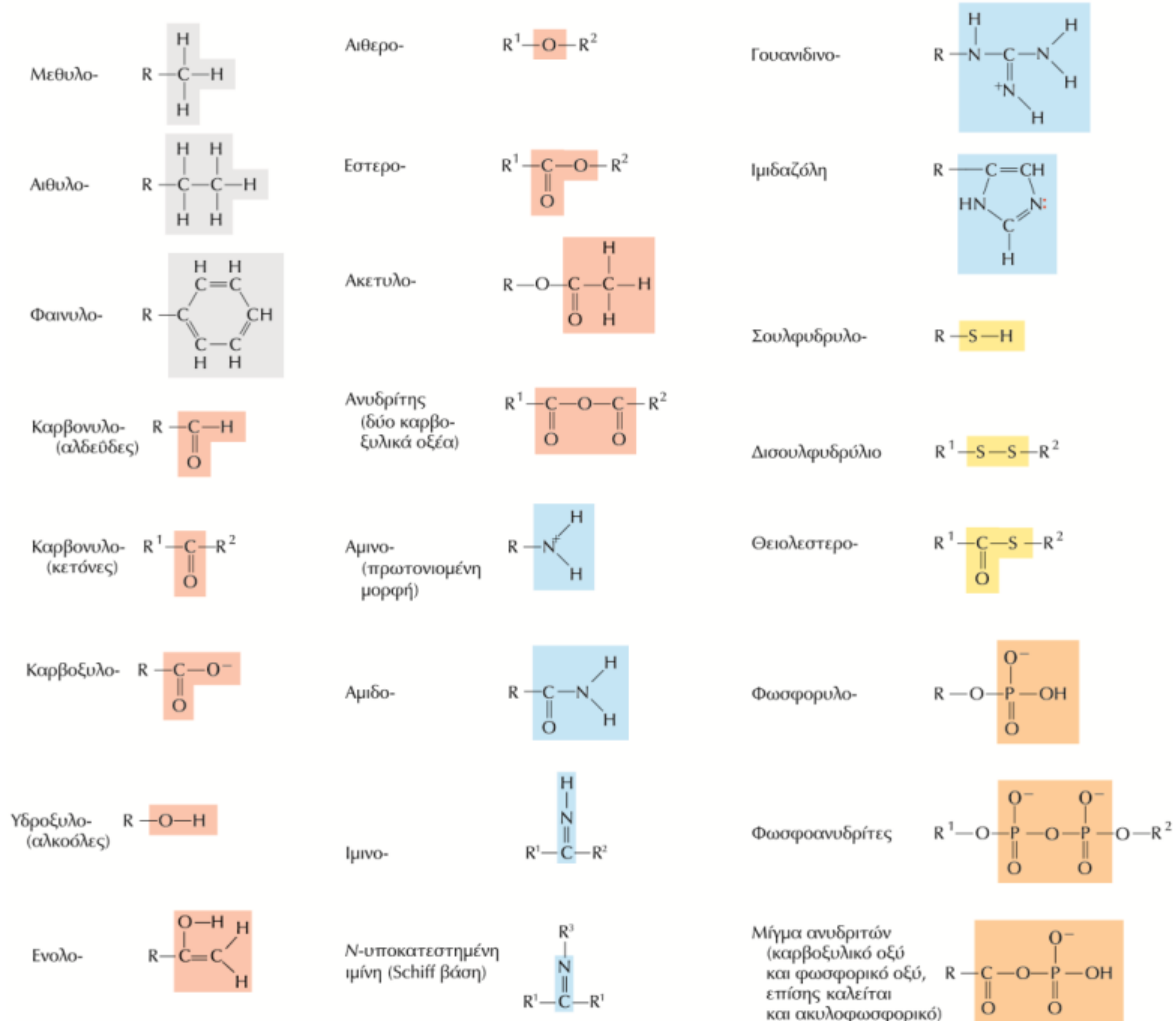
(δ) Το πρόδρομο σάκχαρο



ΔΑ 1-11 Οι οργανικές ενώσεις από τις οποίες δομούνται τα περισσότερα κυτταρικά υλικά: η αλφαβήτα της Βιοχημείας. Εδώ φαίνονται (α) έξι από τα 20 αμινοξέα από τα οποία δομούνται όλες οι πρωτεΐνες (οι πλευρικές αλυσίδες επισημαίνονται με ροζ), (β) οι πέντε αζωτούχες βάσεις, δύο πεντόζες και φωσφορικό οξύ από τα οποία δομούνται τα νουκλεϊνικά οξέα, (γ) πέντε συστατικά των μεμβρανικών λιπιδίων (περιλαμβάνουν και φωσφορικό), και (δ) η D-γλυκόζη, το πρόδρομο σάκχαρο από το οποίο προέρχονται οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες.

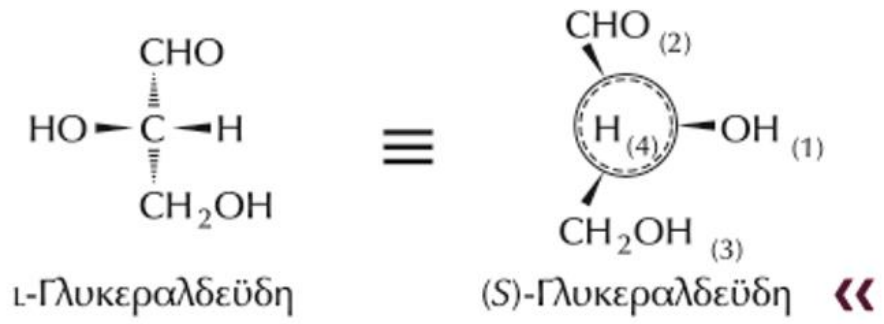
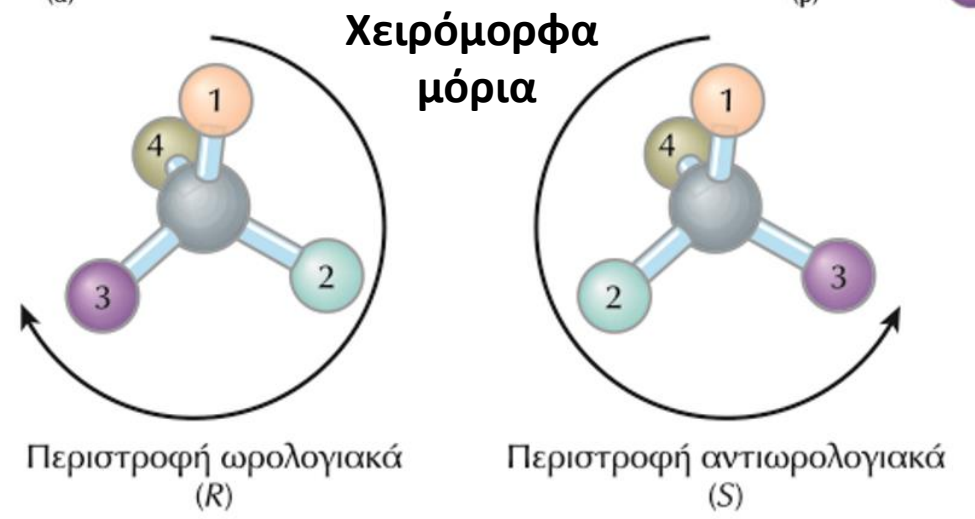
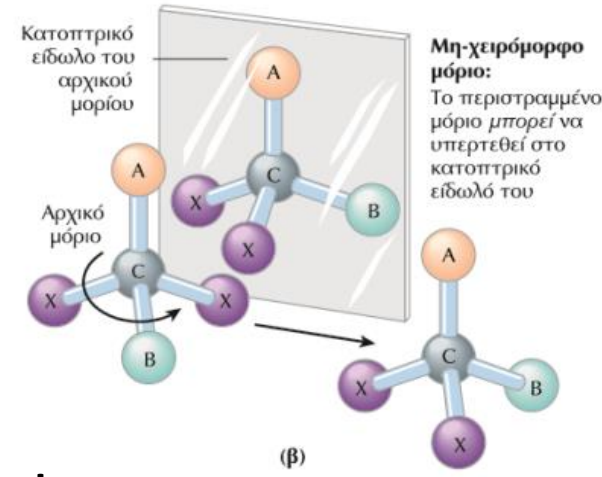
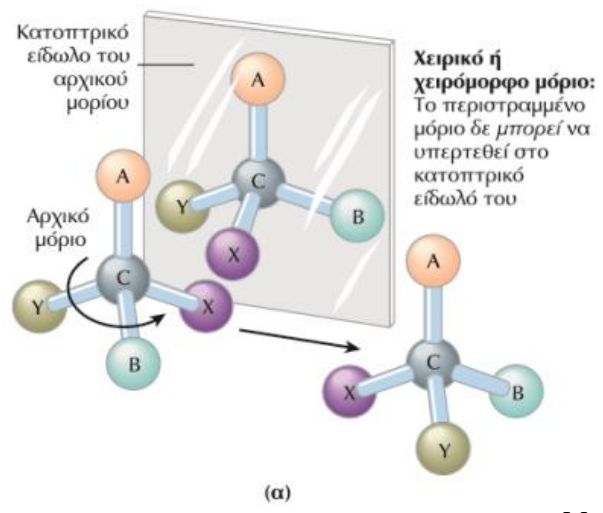
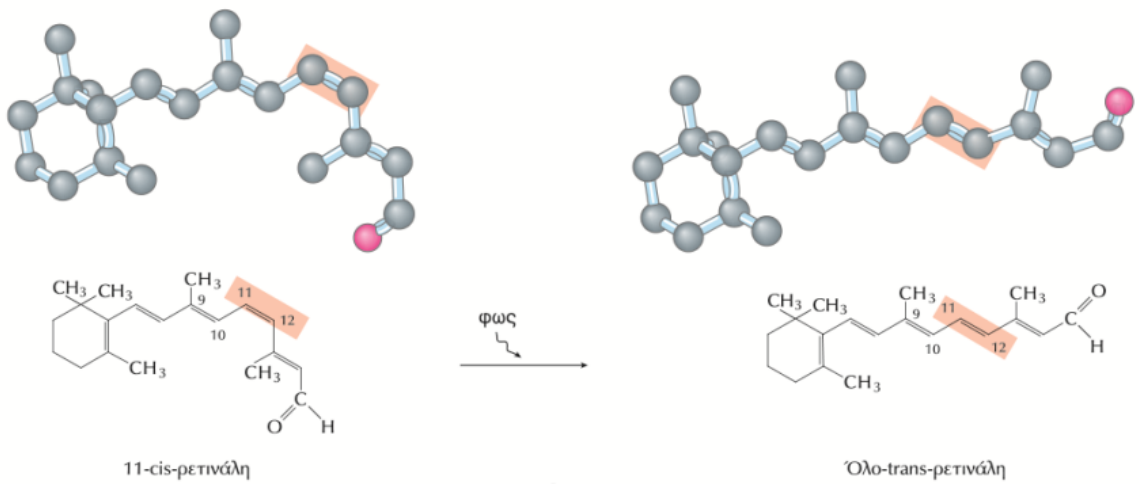
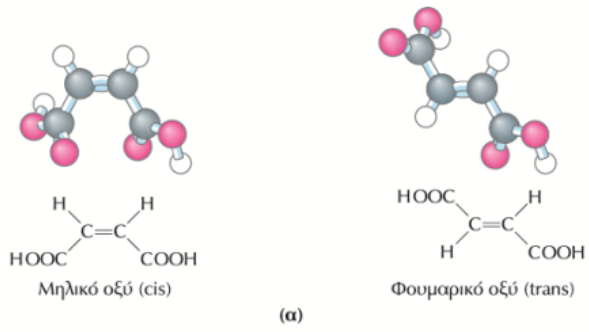
τα μακρομόρια (MB> 5.000) είναι τα κυριότερα συστατικά των κυττάρων

Table 1-1 Molecular Components of an <i>E. coli</i> Cell		
	Percentage of total weight of cell	Approximate number of different molecular species
Water	70	1
Proteins	15	3,000
Nucleic acids: DNA	1	1-4
Nucleic acids: RNA	6	>3,000
Polysaccharides	3	20
Lipids	2	50 ^a
Monomeric subunits and intermediates	2	2,600
Inorganic ions	1	20

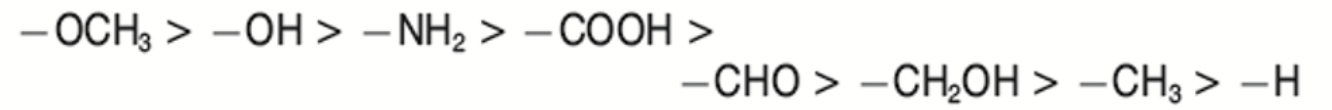


από τον παραπάνω πίνακα μπορείτε να εξάγετε πληροφορίες σχετικά με την τροφή που τρώμε (διότι αποτελείται από κύτταρα)

τριδιάστατη δομή διάταξη & διαμόρφωση



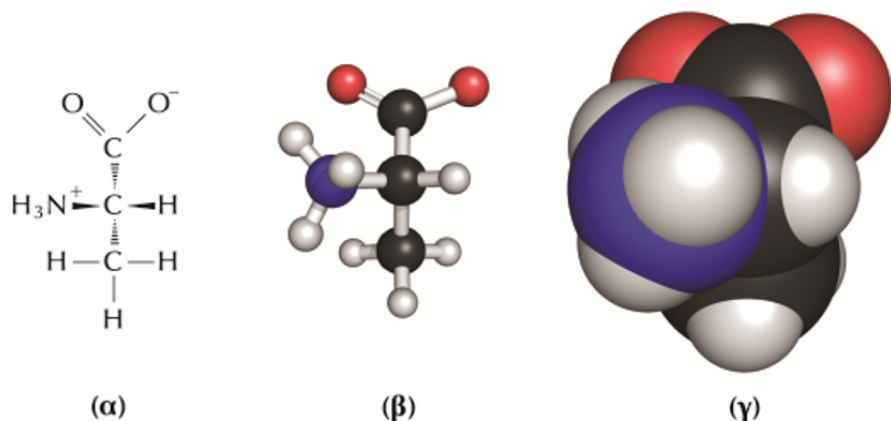
Σειρά προτεραιότητας υποκαταστατών στον χειρικό άνθρακα



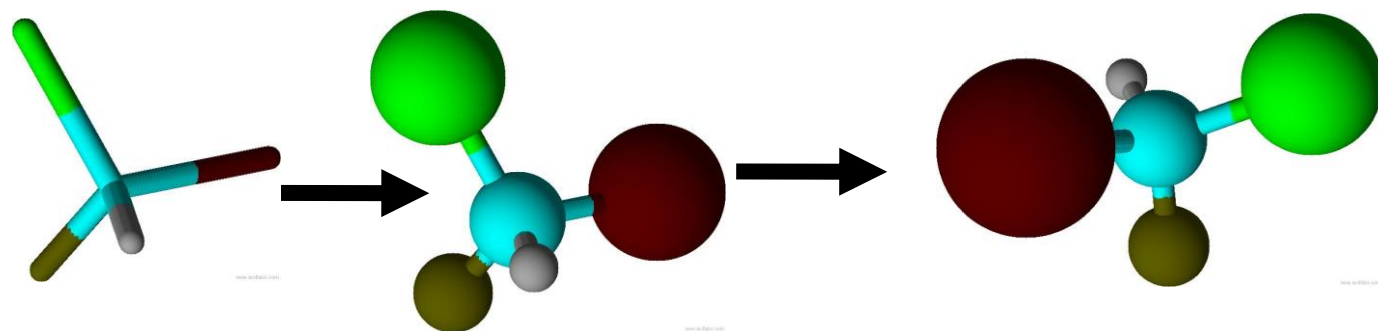
Στερεοχημεία

Στερεοχημεία είναι μία υποκατηγορία της χημείας, περιλαμβάνει τη μελέτη της διεύθεσης των ατόμων στον χώρο μέσα στα μόρια. Στην περίπτωση των αμινοξέων του C με χειρικό κέντρο Ένας σημαντικός κλάδος της στερεοχημείας είναι η μελέτη των ενεργών κέντρων των ενζύμων.

Τοποθετούμε την ένωση με το H να κοιτάζει προς τα μέσα από το επίπεδο του παρατηρητή (εμάς)



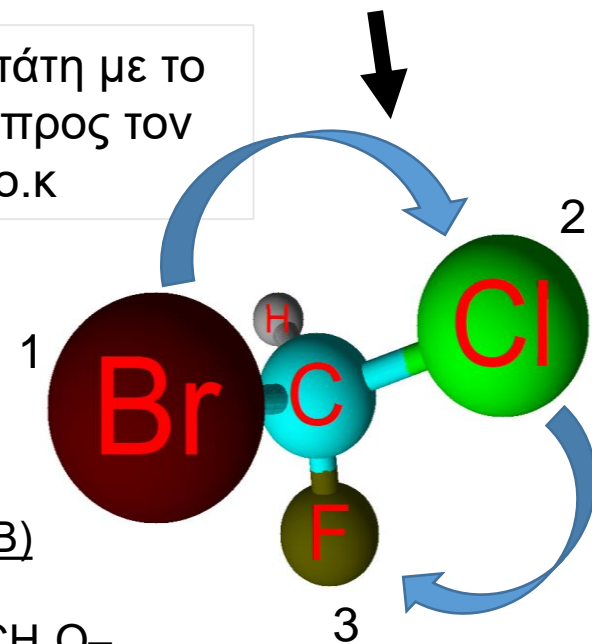
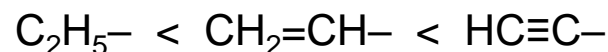
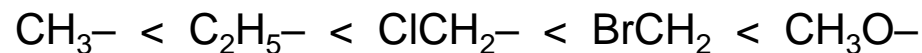
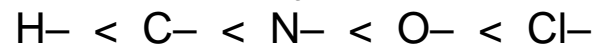
ΕΙΚΟΝΑ 1-19 Αναπαράσταση μορίων. Τρεις τρόποι για την αναπαράσταση της δομής του αμινοξέος αλανίνη (απεικονίζεται η ιοντική μορφή σε ουδέτερο pH). (α) Ο συντακτικός τύπος σε προοπτική προβολή: η συμπαγής σφήνα (◀) αντιπροσωπεύει ένα δεσμό στον οποίο το άτομο που βρίσκεται στο φαρδύ άκρο εκτείνεται έξω από το επίπεδο του χαρτιού προς τον αναγνώστη, η διακεκομμένη σφήνα (◄) αντιπροσωπεύει ένα δεσμό που εκτείνεται πίσω από το επίπεδο του χαρτιού. (β) Το μοντέλο σφαιρών και ραβδίων δείχνει τις γωνίες και το σχετικό μήκος των δεσμών. (γ) Το χωροπληρωτικό μοντέλο, στο οποίο κάθε άτομο φαίνεται με την ορθή σχετική ακτίνα van der Waals.



και ξεκινάμε από τον υποκαταστάτη με το **μεγαλύτερο MB** και κινούμαστε προς τον επόμενο με **μικρότερο MB** ΤΟ Κ.Ο.Κ

Δεξιόστροφα (R για recto) ή
Αριστερόστροφα (S για sinister).

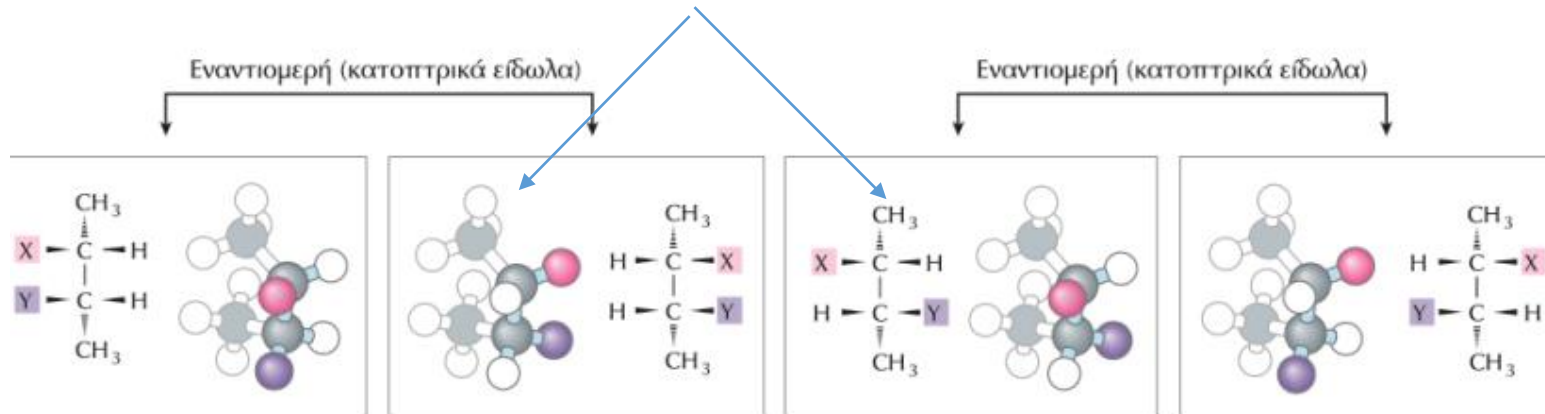
Προτεραιότητες υποκαταστατών (εκτός MB)



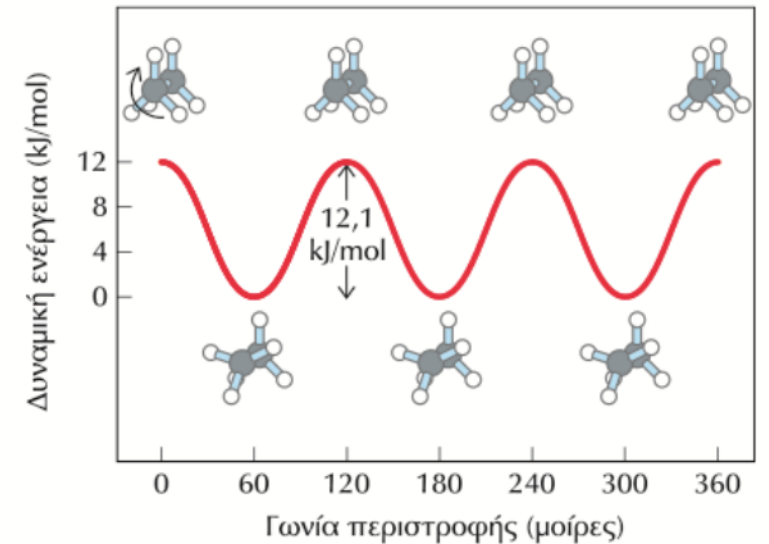
Δεξιόστροφο (R)

η αλληλεπίδραση μεταξύ των βιομορίων είναι στέρεο ειδικές

ζευγάρια στερεοϊσομερών που δεν αποτελούν κατοπτρικά είδωλα καλούνται διαστεροϊσομερή



Μαζί με όλα τα προηγούμενα η τρισδιάστατη δομή εξαρτάτε και από την τριτροπή των απλών (μονών) δεσμών

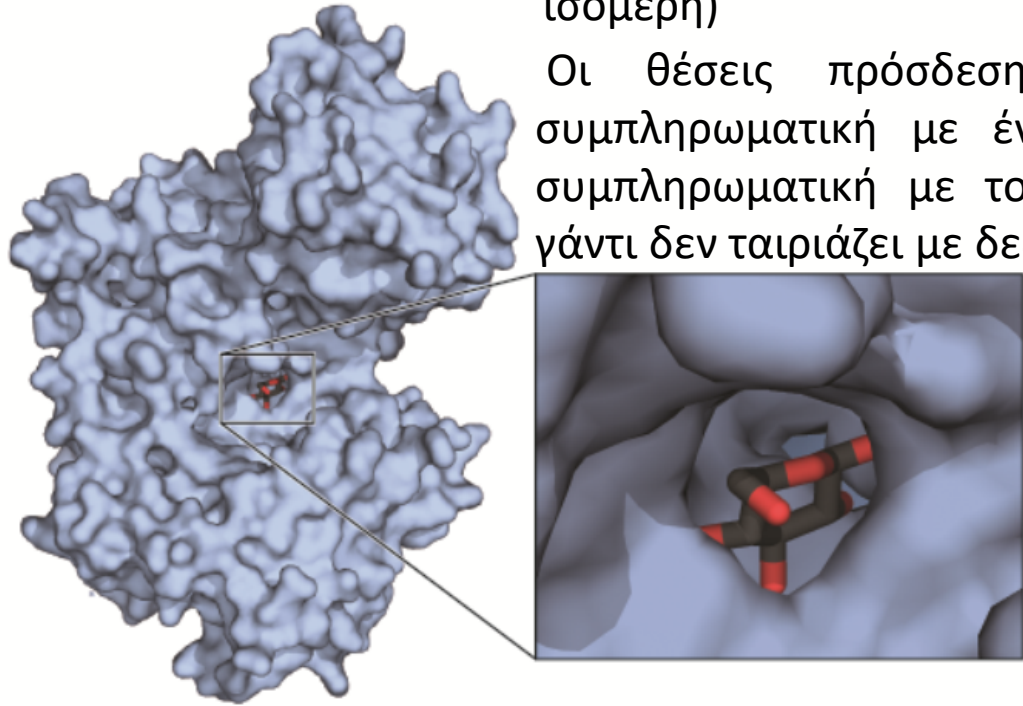


ΕΙΚΟΝΑ 1-23 Διαμορφώσεις. Το αιθάνιο μπορεί να προσλάβει πολλές διαμορφώσεις χάρη στην ελεύθερη περιστροφή γύρω από το δεσμό C—C. Στο μοντέλο σφαιρών και ραβδίων, εάν το μπροστινό άτομο άνθρακα (όπως το βλέπει ο αναγνώστης) με τα τρία προσδεδεμένα άτομα υδρογόνου στραφεί σε σχέση με το πίσω άτομο άνθρακα, η δυναμική ενέργεια του μορίου αυξάνει στο μέγιστο όταν το μόριο προσλάβει την απόλυτα εκλειπτική διαμόρφωση (γωνία περιστροφής 0°, 120°, κτλ.), ενώ μειώνεται στο ελάχιστο όταν το μόριο προσλάβει την απόλυτα διαβαθμισμένη διαμόρφωση (γωνία περιστροφής 60°, 180° κτλ.). Επειδή οι ενεργειακές διαφορές είναι αρκετά μικρές και επιτρέπουν τη γρήγορη εναλλαγή μεταξύ των δύο μορφών (εκατομμύρια φορές το δευτερόλεπτο) η εκλειπτική και η διαβαθμισμένη διαμόρφωση δεν είναι δυνατό να διαχωριστούν και να απομονωθούν ανεξάρτητα.

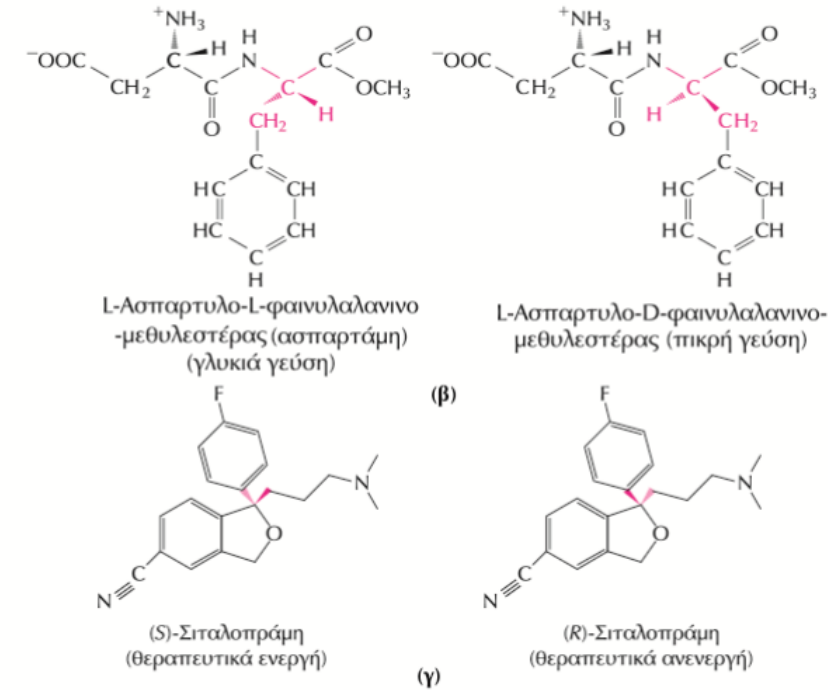
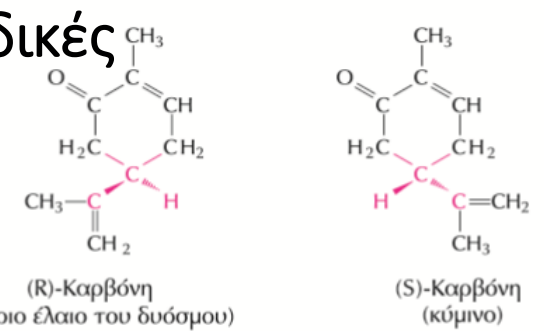
η αλληλεπίδραση μεταξύ των βιομορίων είναι στέreo-ειδικές

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ότι τα χειρόμορφα μόρια εμφανίζεται με μία μόνο από τις χειρικές μορφές τους (Τα αμινοξέα των πρωτεϊνών υπάρχουν μόνο σε L-ισομερή ≡ S-ισομερή)

Οι θέσεις πρόσδεσης μιας πρωτεΐνης είναι συμπληρωματική με ένα ισομερές και δεν είναι συμπληρωματική με το άλλο όπως ένα αριστερό γάντι δεν ταιριάζει με δεξί χέρι.



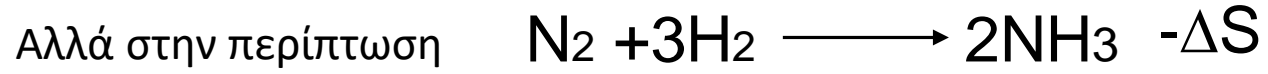
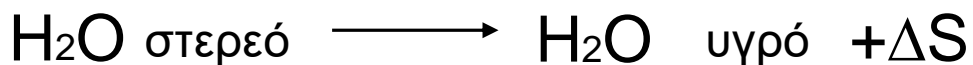
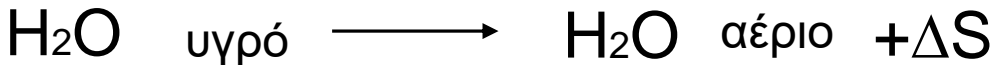
EIKONA 1-24 Συμπληρωματικό ταίριασμα μεταξύ ενός μακρομορίου κι ενός μικρού μορίου. Ένα μόριο γλυκόζης ταιριάζει σε έναν θύλακο στην επιφάνεια του ενζύμου εξοκινάση και διατηρεί αυτόν τον προσανατολισμό μέσω πολυάριθμων μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πρωτεΐνης και του σακχάρου. Αυτή η αναπαράσταση του μορίου της εξοκινάσης έγινε με λογισμικό, το οποίο μπορεί να υπολογίσει το σχήμα της εξωτερικής επιφάνειας ενός μακρομορίου που ορίζεται είτε από τις ακτίνες van der Waals όλων των ατόμων του μορίου, είτε από τον «όγκο αποκλεισμού του διαλύτη», τον όγκο μέσα στον οποίο δεν μπορεί να διεισδύσει ένα μόριο νερού. [Πηγή: PDB ID 3B8A, P. Kuser et al., *Proteins* 72: 731, 2008].



EIKONA 1-25 Τα στερεοϊσομερή έχουν διαφορετικές επιδράσεις στους ανθρώπους. (α) Δύο στερεοϊσομερή καρβονικού: (R)-καρβόνη (από το δυόσμο), έχει το χαρακτηριστικό άρωμα του δυόσμου, (S)-καρβόνη (από το αγριοκύμινο), μυρίζει όπως το κύμινο. (β) Οι υποδοχείς της γεύσης εύκολα διακρίνουν την ασπαρτάμη, το τεχνητό γλυκαντικό που κυκλοφορεί με το εμπορικό όνομα NutraSweet, από το πικρό στερεοϊσομερές της, παρότι οι δύο ενώσεις διαφέρουν μόνο ως προς την ισομέρεια ενός από τα δύο χειρόμορφα άτομα άνθρακα. (γ) Το αντικαταθλιπτικό φάρμακο σιταλοπράμη (εμπορική ονομασία Celexa), ένας εκλεκτικός αναστολέας της επαναπρόσληψης της σεροτονίνης, είναι ένα ρακεμικό μίγμα αυτών των δύο στερεοϊσομερών, αλλά η απομονωμένη (S)-σιταλοπράμη (οξαλική εσκιταλοπράμη) πωλείται υπό την εμπορική επωνυμία Lexapro. Όπως θα περιμένατε, η αποτελεσματική δόση του Lexapro είναι η μισή της αποτελεσματικής δόσης του Celexa.

τα θεμέλια της φυσικής **εντροπία** (εν-τροπή=εσωτερική μετατροπή): μέτρο αταξίας ενός συστήματος
 υψηλά επίπεδα **εντροπίας** ισοδυναμούν με άτακτες καταστάσεις (περισσότερα μόρια)

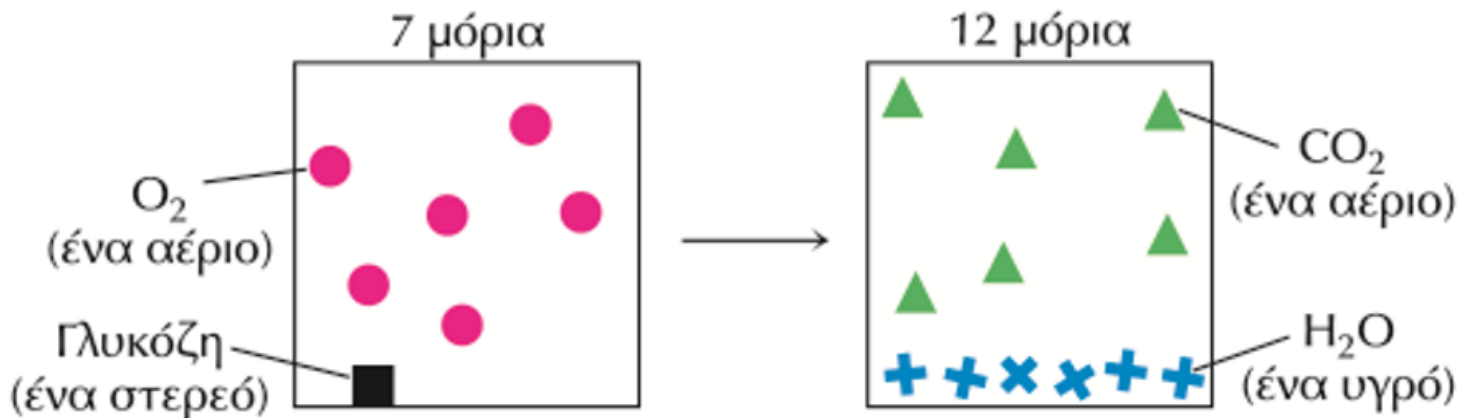
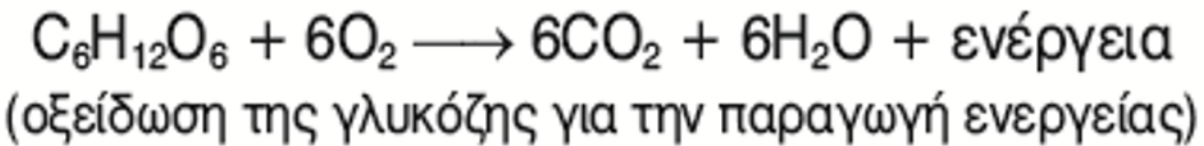
χαμηλά επίπεδα εντροπίας χαρακτηρίζουν τακτικές καταστάσεις



τι συμβαίνει κατά τη γλυκόλυση;



Η (αντίδραση) διεργασία μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω με όρους **ενέργειας, σωματιδίων & καταστάσεων**



Οι ζωντανοί οργανισμοί βρίσκονται σε σταθερή δυναμική κατάσταση δεν έρχονται ποτέ σε ισορροπία με το περιβάλλον τους

όταν επέλθει **ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ** επέρχεται & θάνατος διότι δεν μπορούν να γίνουν άλλες μεταβολές και να παραχθεί ενέργεια
οι οργανισμοί (κύτταρο) μετασχηματίζουν συνεχώς **ενέργεια & ύλη** από το περιβάλλον τους (ανοιχτό σύστημα)

☐ 1^{ος} ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

** Η συνολική ενέργεια ενός συστήματος και του περιβάλλοντός του παραμένει σταθερή.**

☐ Η ενέργεια που υπάρχει στο σύμπαν παραμένει σταθερή, δεν χάνεται, δεν δημιουργείται.

☐ Η ενέργεια μπορεί να πάρει διαφορετικές μορφές (π.χ. θερμότητα, δυναμική ενέργεια, χημική/σχηματισμό διάσπαση δεσμών

☐ 2^{ος} ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

** ένα ποσό της ενέργειας μετατρέπεται σε μορφή έργου και το υπόλοιπο σε μορφή θερμότητας.**

☐ δεν μπορεί αυθόρμητα, ένα σύστημα να μεταβεί σε κατάσταση μεγαλύτερης τάξης, αλλά τείνει σε κατάσταση μεγαλύτερης αταξίας (εντροπίας)

☐ με την θερμότητα που αποβάλλεται στο περιβάλλον από κάθε κύκλο/διεργασία/χημική αντίδραση αυξάνεται η εντροπία

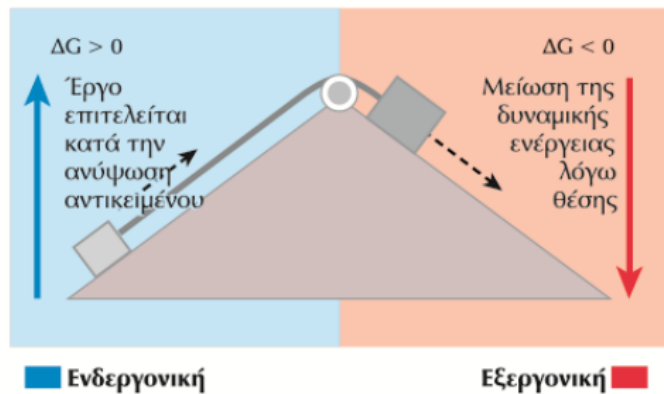
Ελεύθερη ενέργεια του Gibbs (G) $G = H - TS$ $H = \text{ενθαλπία}$ $S = \text{εντροπία}$

$\Delta G = G \text{ προϊόντων} - G \text{ αντιδρώντων}$

$H \text{ προϊόντων} - H \text{ αντιδρώντων} - T(S \text{ προϊόντων} - S \text{ αντιδρώντων}) = \Delta H - T\Delta S$

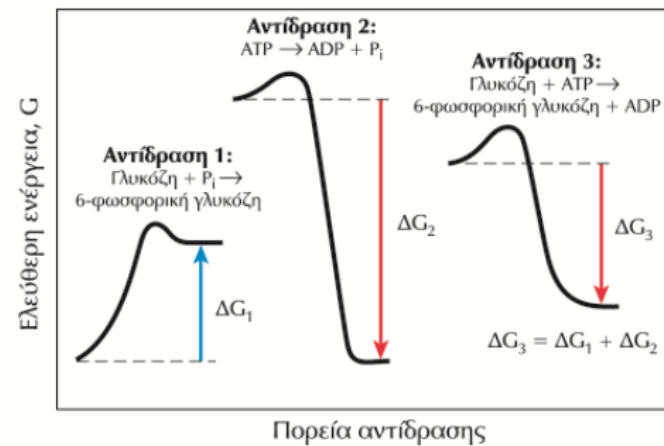
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

(α) Μηχανικό παράδειγμα



Αλλαγή ή ΔG Προϊόντα \rightarrow αντιδρώντα	Συμβάντα
(εξεργονικές) -	Η αντίδραση είναι αυθόρμητη, θα γίνει από μόνη της
0	Η αντίδραση είναι σε ισορροπία, καθόλου αλλαγές
(ενδεργονικές) +	Η αντίδραση δεν θα γίνει (θα γίνει στην αντίθετη κατεύθυνση)

(β) Χημικό παράδειγμα



η μεταβολή στην ενέργεια καθώς το σύστημα μεταβαίνει από την αρχική στην κατάσταση ισορροπίας (χωρίς μεταβολές θερμοκρασίας) δίνεται από την Ελεύθερη ενέργεια ΔG εξαρτάται από τη συγκεκριμένη χημική αντίδραση και από το πόσο απέχει το σύστημα από την ισορροπία

Έκφραση της Σταθεράς Ισορροπίας

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Εκφράζεται με την σταθερά ισορροπίας

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

Εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία

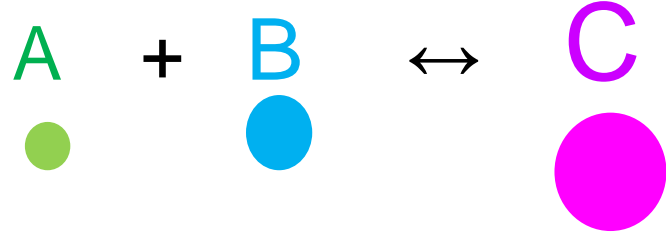
οι συγκεντρώσεις που αναγράφονται είναι στην κατάσταση της ισορροπίας (eq) λογικά η K_{eq} είναι άνευ διαστάσεων αλλά συμπεριλαμβάνουμε τις γραμμομοριακές και μονάδες για να τονίσουμε ότι συγκεντρώσεις πρέπει να χρησιμοποιούνται κατά τον υπολογισμό των σταθερών ισορροπίας.

ΕΙΚΟΝΑ 1-28 Ενεργειακή σύζευξη σε μηχανικές και χημικές διεργασίες. (α) Η κίνηση ενός αντικειμένου προς τα κάτω απελευθερώνει δυναμική ενέργεια που μπορεί να επιτελέσει μηχανικό έργο. Η δυναμική ενέργεια από την αυθόρμητη κίνηση προς τα κάτω, μια εξεργονική διαδικασία (κόκκινο), μπορεί να συζευχθεί με την ενδεργονική κίνηση προς τα πάνω ενός άλλου αντικειμένου (μπλε). (β) Στην αντίδραση 1, ο σχηματισμός 6-φωσφορικής γλυκόζης από γλυκόζη κι ανόργανο φωσφορικό (P_i) παράγει ένα προϊόν με μεγαλύτερη ενέργεια από τα δύο αντιδρώντα. Γι' αυτήν την ενδεργονική αντίδραση, η ΔG είναι θετική. Στην αντίδραση 2, η εξεργονική διάσπαση της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) χαρακτηρίζεται από μεγάλη αρνητική μεταβολή ελεύθερης ενέργειας (ΔG_2). Η τρίτη αντίδραση επιτυγχάνει ν' αθροίσει τις αντιδράσεις 1 και 2, και η ελεύθερη ενέργεια, ΔG_3 , είναι το άθροισμα των ΔG_1 και ΔG_2 . Επειδή η ΔG_3 είναι αρνητική, η συνολική αντίδραση είναι εξεργονική και προχωρά αυθόρμητα.

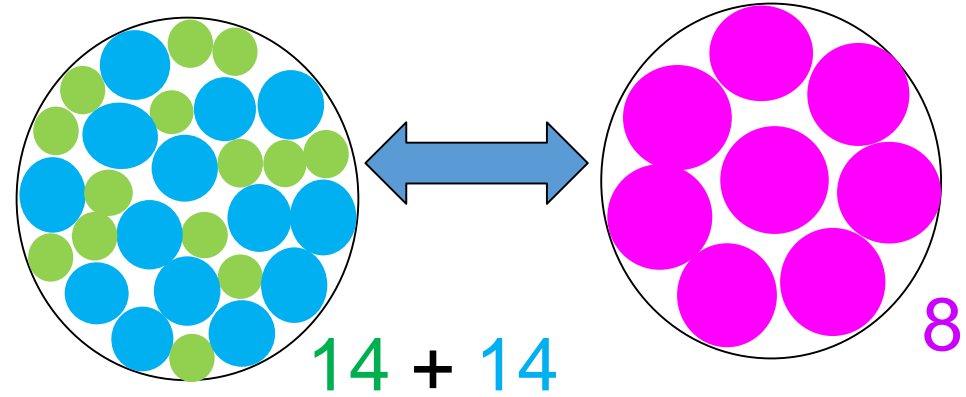
Όταν η K_{eq} έχει μεγάλη τιμή η αντίδραση προχωρά ώσπου τα αντιδρώντα να μετατραπούν πλήρως σε προϊόντα

Προϊόντα και αντιδρώντα σαν ποσά ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Περίπτωση αντίδρασης με

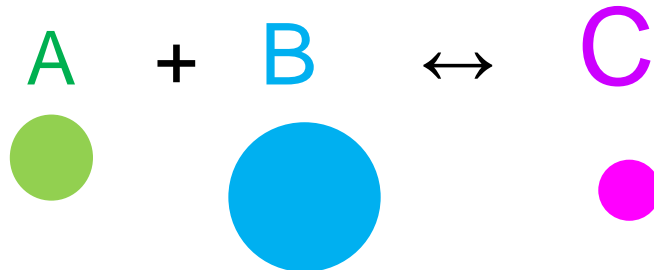


χαμηλής ενεργειακής στάθμης αντιδρώντα και υψηλής προϊόντα

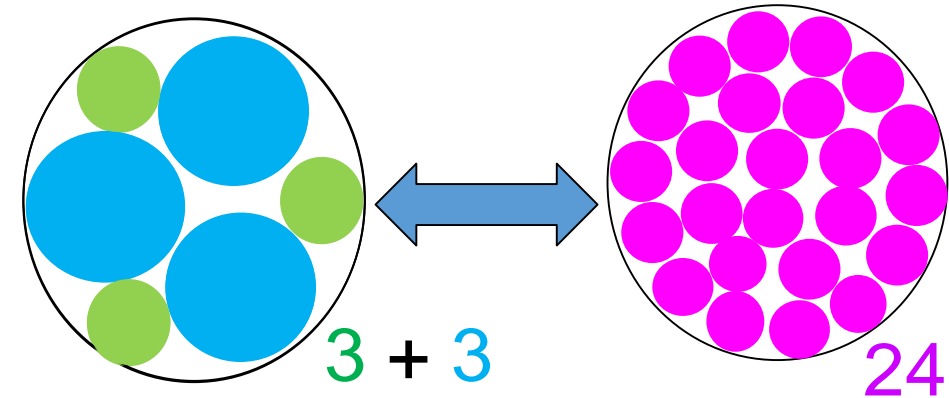


$$K = \frac{8}{14 \times 14} = 0,041$$

Περίπτωση αντίδρασης με

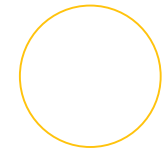


υψηλής ενεργειακής στάθμης αντιδρώντα και χαμηλής προϊόντα



$$K = \frac{24}{3 \times 3} = 2,67$$

Ποσό ενέργειας ανάλογο της διαμέτρου της σφαίρας



Εάν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα στο τέλος την αντίδρασης να έχουν την ίδια ποσότητα Ενέργειας θα έχουν διαφορετικά mol

Η έννοια της ΔG°

ΔG° είναι ένδειξη προς ποια κατεύθυνση θα πάει η αντίδραση όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι 1M

Η σχέση ΔG° συνδεεται με την σταθερά ισορροπίας με την σχέση K

ΔG° μέσω της σχέσης $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Το κλάσμα $[C][D] / [A][B]$ μπορεί να είναι μια οποιαδήποτε αναλογία προϊόντων / αντιδρώντων οπότε όταν το κλάσμα γίνει $\ln 1^*1/1^*1=0$ τότε προφανώς το $\Delta G = \Delta G^\circ$

Όλα όσα ισχύουν από την αρχή του Αρχή του Le Chatelier εξηγούνται και ποσοτικά με την εξίσωση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (αλλά δεν είχατε το υπόβαθρο). Από εδώ και στο εξής ειδικά στην βιοχημεία όλες η αντιδράσεις θα αναλύονται με τις τιμές της ΔG° .

$$K_a = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad K_a = 10^3$$

ή

$$\Delta G^\circ = -0,00831 \times 298 \times \ln(1000) = -2,473 \times 6,9 = -4,65$$

Άσκηση



τυπικές συγκεντρώσεις εσωτερικά του κυττάρου [ATP]=5mM, [ADP]=0,5mM και [P_i]=5mM το $K_{eq} = 2 \times 10^5 \text{ M}$

Κάτω από αυτές τις συνθήκες ισχύει $K_{eq} = [\text{P}_i][\text{ADP}]/[\text{ATP}] = (5\text{mM})(0,5\text{mM})/(5\text{mM}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mM}$ η τιμή αυτή είναι πολύ μακριά από τη σταθερά ισορροπίας $2 \times 10^5 \text{ M}$ το κύτταρο διατηρεί το λόγο ADP/ATP τόσο μακριά από την ισορροπία με την εξαγωγή ενέργειας από θρεπτικά συστατικά όπως η γλυκόζη για την παραγωγή ATP από ADP και P_i

Συζεύξει ενδεργονικών & εξεργονικών αντιδράσεων

Εφαρμογή στην Βιολογική Χημεία



$$\text{Στους } 25^\circ\text{C} \quad K = [\text{B}]/[\text{A}] = 10^{-\Delta G^\circ / 1,36} = 1,15 \times 10^{-3}$$

Εάν η αντίδραση $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ (συζευχθεί με ATP) + $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$ $\Delta G^\circ = -7,3 \text{ kcal/mol}$ (εξεργονική)



$$K = [\text{B}][\text{P}_i][\text{ADP}]/[\text{A}][\text{ATP}] = 10^{-(\Delta G^\circ)/1,36} = 2,67 \times 10^2$$

Οπότε η αναλογία γίνεται $[\text{B}]/[\text{A}] = 1,34 \times 10^5$ από $1,15 \times 10^{-3}$ πριν

Ο Gibbs απέδειξε ότι



Η εξίσωση εφαρμόζεται και σε περίπτωσης
μακριά από την ισορροπία

$$\Delta G^{\circ'} = -7,3 \text{ kcal/mol}$$

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

σε κατάσταση **ισορροπίας** $[C]_i^c [D]_i^d / [A]_i^a [B]_i^b = [C]_{eq}^c [D]_{eq}^d / [A]_{eq}^a [B]_{eq}^b$

Αντικαθιστώντας $\Delta G=0$ (μη παραγωγή ενέργειας) τότε

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

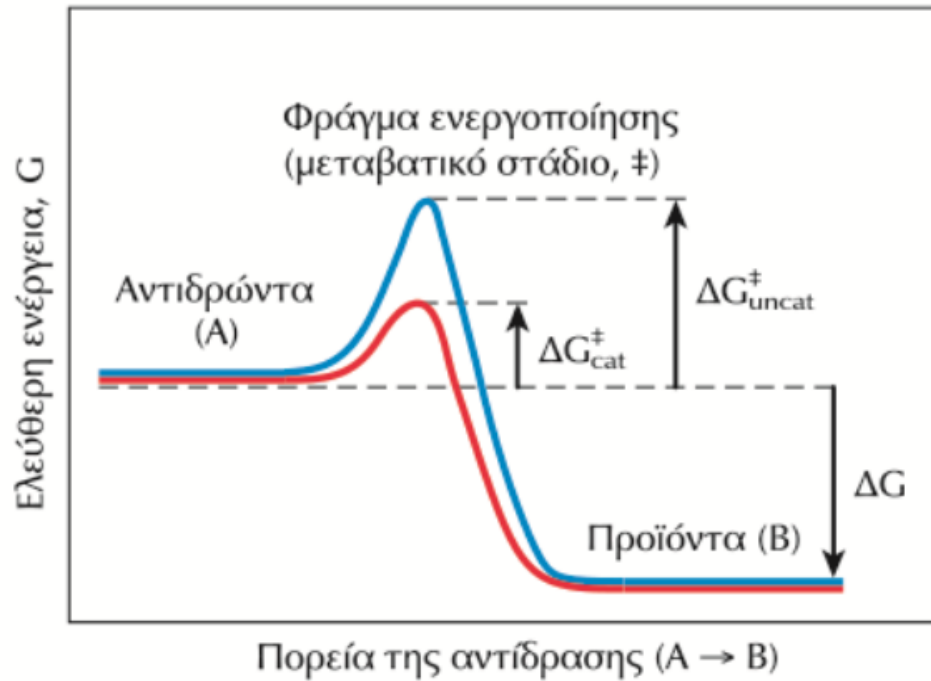
$K_{eq} \gg 1$ η τιμή της ΔG^0 είναι **μεγάλη** και **αρνητική** όταν $K_{eq} \ll 1$ η τιμή της ΔG^0 είναι **μεγάλη** και **θετική**

όλα τα παραπάνω δεν μας λένε τίποτα για το χρόνο που θα επιτευχθεί αυτή η ισορροπία αυτά διέπονται από τους παραμέτρους της κινητικής που θα εξετάσουμε στο κεφάλαιο των ενζυμικών αντιδράσεων και της κινητικής

Άλλα εσωτερικά του κυττάρου τυπικές συγκεντρώσεις είναι $[\text{ATP}]=10\text{mM}$, $[\text{ADP}]=1\text{mM}$ και $[\text{P}_i]=10\text{mM}$. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ισχύει

Ένζυμα ≡ Βιολογική Καταλύτες

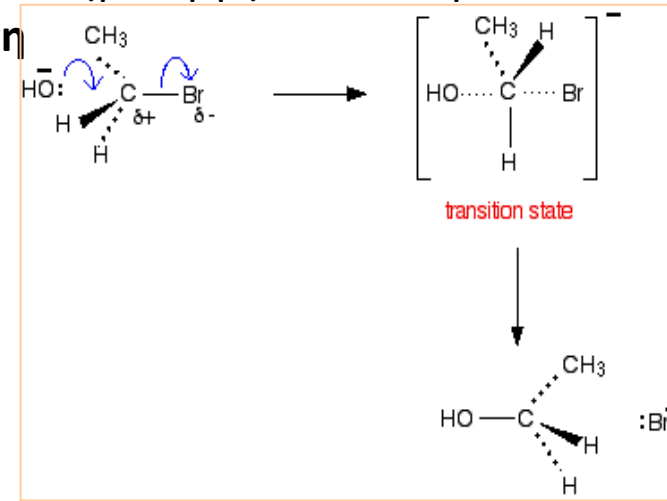
Προάγουν διαδοχικές χημικές



Η μη-καταλυόμενη διάσπαση/αντίδραση συμβαίνει τόσο αργά (χρειάζεται πάροδο ετών και όχι δευτερόλεπτο) που δεν έχει καμία σημασία (επίπτωση) για τον οργανισμό.

Οι χημικές αντιδράσεις στο κύτταρο συμβαίνει με μεγάλη ταχύτητα μόνο εξαιτίας της παρουσίας ενζύμων

το βασικό αίτιο καθυστέρησης της αντίδρασης είναι η στρέβλωση των δεσμών των αντιδρώντων για να δημιουργηθούν τα προϊόντα δηλαδή μια **μεταβατική κατάσταση**



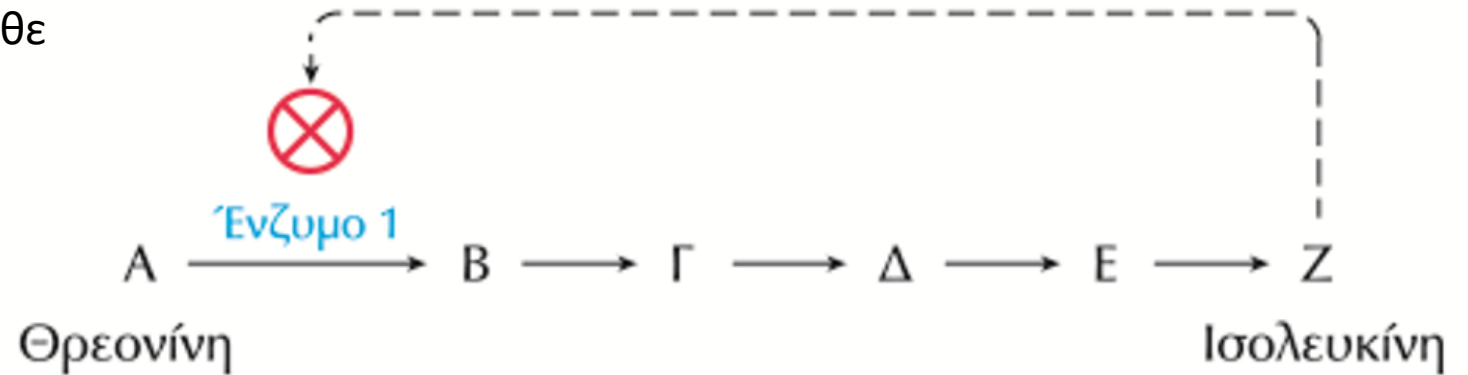
ΕΙΚΟΝΑ 1-29 Ενεργειακές μεταβολές σε μια χημική αντίδραση. Κατά τη μετατροπή των αντιδρώντων (A) σε προϊόντα (B), πρέπει να ξεπεραστεί ένα φράγμα ενεργοποίησης το οποίο αντιπροσωπεύει τη μεταβατική κατάσταση (βλ. Κεφάλαιο 6) έστω κι αν και τα προϊόντα είναι πιο σταθερά από τα αντιδρώντα, όπως αποδεικνύεται από τη μεγάλη, αρνητική τιμή στη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG). Η ενέργεια που απαιτείται για να ξεπεραστεί το φράγμα ενεργοποίησης είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (ΔG^\ddagger). Τα ένζυμα καταλύουν τις αντιδράσεις μειώνοντας το φράγμα ενεργοποίησης. Δεσμεύουν ισχυρά τα ενδιαμέσα προϊόντα της μεταβατικής κατάστασης και η ενέργεια πρόσδεσης αυτής της αλληλεπίδρασης μειώνει αποτελεσματικά την ενέργεια ενεργοποίησης από $\Delta G_{uncat}^\ddagger$ σε ΔG_{cat}^\ddagger . (Η ενέργεια ενεργοποίησης δε συσχετίζεται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG).

Αυτή η μεταβατική κατάσταση ορίζεται από από την σκοπιά της ενέργεια ως **ενέργεια ενεργοποίησης** και συμβολίζεται με ΔG^\ddagger τα ένζυμα έχουν την ικανότητα να μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης παρέχοντας τις κατάλληλες αλληλεπιδράσεις κατά την στρέβλωση των δεσμών στην η μεταβατική κατάσταση

ο μεταβολισμός ρυθμίζεται με ισορροπία και οικονομία

τα ζωντανά κύτταρα συνθέτουν ταυτόχρονα χιλιάδες διαφορετικά είδη υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων αλλά το κάνουν με ακριβές αναλογίες κάθε στιγμή και όταν «χρειάζεται»

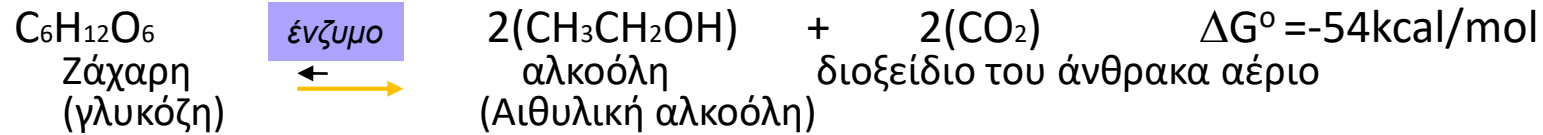
μονοπάτι σύνθεσης λευκίνης Leu (αμινοξύ πρωτεϊνών) στο *E. coli*: έχει 5 βήματα που αποτελούνται από 5 διαφορετικά ένζυμα (ενδιάμεσα B-Z)



Το κύτταρο αρχίζει να συνθέτει τις πρωταρχικές ενώσεις της ισολευκίνης η πλεονάζουσα ισολευκίνη εμποδίζει την καταλυτική δραστηριότητα του πρώτου βήματος αυτή η **αναδρασική αναστολή** (feedback inhibition) διατηρεί την παραγωγή και τη χρησιμοποίηση κάθε μεταβολικού ενδιάμεσου σε «ισορροπία»

Ζύμωση της γλυκόζης

Χημεία ↔ Βιοχημεία ↔ Βιολογία



Θα γίνει η αντίδραση από μόνη της; **Ναι αλλά σε έτη**

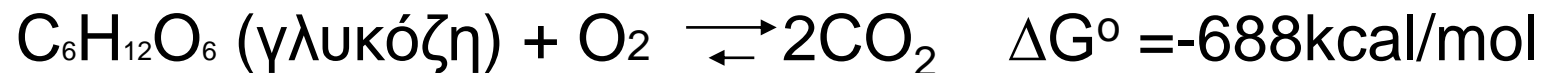
Η ικανότητα των κυττάρων που είναι υπεύθυνα για τη ζύμωση και να μετατρέψουν τη ζάχαρη σε διοξείδιο του άνθρακα και αλκοόλη εξαρτάται από τα ένζυμα.

Πράγματι η αλκοόλη καταστρέφει τα ένζυμα και σκοτώνει τα κύτταρα που είναι υπεύθυνα για τη ζύμωση όταν φτάνει υψηλές συγκεντρώσεις.

Αυτό συμβαίνει σε διαφορετικά επίπεδα για διαφορετικά είδη των κυττάρων αυτών. Η μαγιά της μπίρας δεν μπορεί να αντισταθεί παραπάνω από 5 με 6% βαθμούς οινοπνεύματος.

Η μαγιά του κρασιού είναι περισσότερο ανθεκτική σε μία κλίμακα του 10-15%.

Ειδικά καλλιεργημένα είδη των κυττάρων που είναι υπεύθυνα για τη ζύμωση με το κατάλληλο περιβάλλον μπορούν να αντέξουν το αλκοόλ μέχρι και επίπεδα κοντά στο 21%.



Το CO₂ εκτοπίζει το O₂ και έτσι δεν προχωρά η αντίδραση