

Gibbsova energie (FBLT)

Rozdíl chemických potenciálů produktů a reaktantů souvisí s termodynamickou funkcí nazývanou **změna Gibbsovy energie (ΔG)**. Z mnoha možných definic Gibbsovy energie jsou pro biochemii důležité dvě:

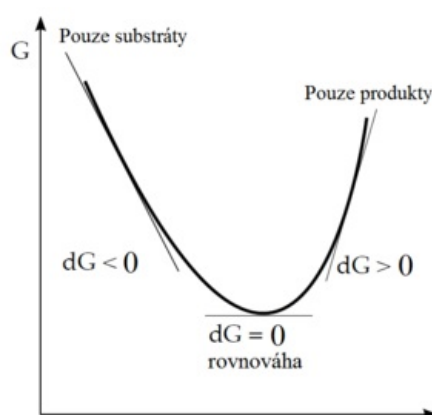
1. Změna Gibbsovy energie je rovna maximálnímu množství (neobjemové) práce, kterou může systém vykonat;
2. Změna Gibbsovy energie je mírou vychýlení se od rovnovážného stavu.

První definice nám říká, že ΔG můžeme použít k předpovědi, zda k reakci dojde a jestli ji lze využít jako zdroj energie pro jiné procesy (svalová kontrakce, přesun iontů přes membránu).

Druhá definice vyjadřuje dva fakty:

- a) v **rovnovážném stavu** se ΔG rovná nule;
- b) změna koncentrací látek v systému, který **není v rovnováze**, změní (zvýší nebo sníží) ΔG .

Smysl změny Gibbsovy energie se dá ilustrovat i následujícím zobrazením:



Pokud reakce začne jen se směsí reaktantů, bude probíhat směrem k produktům tak dlouho, dokud bude **ΔG negativní**. Nabude-li chemický potenciál produktů stejné hodnoty jako u reaktantů, systém dosáhl stavu nejnižší energie a reakce se zastaví. Reakční směs je nyní v rovnováze. Nedá se předpokládat, že by reakce pokračovala dál, protože ΔG je v další části křivky pozitivní.

Platí tedy:

- $\Delta G < 0$ – reakce probíhá **spontánně**;
- $\Delta G = 0$ – **rovnovážný** stav;
- $\Delta G > 0$ – reakce spontánně **neprobíhá**.

Změnu Gibbsovy energie můžeme také definovat prostřednictvím termodynamických veličin jako **entalpie (H) a entropie (S)**:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (5)$$

Změna entalpie je energie **uvolněná nebo spotřebovaná** během reakce (negativní hodnota znamená uvolnění energie a naopak).

Entropie se často považuje za **míru neuspořádanosti systému**. Podle druhého zákona termodynamiky neuspořádanost (a tedy i entropie) všech uzavřených systémů narůstá.

Z rovnice (5) vyplývá, že chemická reakce může být poháněna (tzn. dosáhnout negativní ΔG) buď vhodnou (tedy negativní) změnou entalpie, nebo dostatečným nárůstem entropie, či oběma současně.

Z praktických důvodů je vhodné definovat standardní podmínky, za nichž se ΔG a jiné veličiny změří, a poté je použít k výpočtům za skutečných situací. V chemii se považují za standardní podmínky tlak 101 325 Pa, teplota 25 °C (298,15 K) a jednotková aktivita (zjednodušeně tedy jednomolární koncentrace všech látek). Veličiny, které v těchto podmínkách změříme, se označují **indexem 0**. Biochemici definují své standardní podmínky při neutrálním pH, standardní veličiny jsou pak značeny s čárkou: '.

Z tabulkových hodnot ΔG^0 nebo $\Delta G^{0'}$ můžeme vypočítat ΔG pro jakoukoliv reakci pomocí rovnice:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (6)$$

V rovnovážném stavu je ΔG rovné **nule** a výraz $\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ je roven rovnovážné konstantě K_{eq} .

Rovnice (6) tedy v rovnovážném stavu nabývá podoby:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq} \quad (7)$$

Prostřednictvím této rovnice pak můžeme vypočítat rovnovážnou konstantu z ΔG či naopak.

Snadná dostupnost hodnot ΔG^0 může vést k uspěchaným závěrům o nemožnosti průběhu reakce při nalezení pozitivních hodnot ΔG^0 v tabulkách. Tomu je ale třeba se vyhnout.

Ukažme si to na následujícím příkladu: Metabolická dráha glykolýzy obsahuje krok, ve kterém dochází k přeměně glukóza-6-fosfátu na izomer, fruktóza-6-fosfát. $\Delta G^{0'}$ této reakce činí +1,7 kJ/mol. Znamená to tedy, že naše buňky prováděním této reakce každou sekundu našeho života porušují zákony termodynamiky?

*Je důležité mít na paměti rozdíl mezi ΔG a ΔG^0 a $\Delta G^{0'}$. Jen samotné ΔG nám může prozradit něco o termodynamickém profilu konkrétní reakce. Hodnoty ΔG^0 a $\Delta G^{0'}$ platí jen při zachování **standardních podmínek**, které ale jsou v přírodě velmi zřídka (jestli vůbec) přítomny. Abychom mohli posoudit pravděpodobnost, že k reakci dojde, musíme znát **skutečné koncentrace** všech látek, jež se jí účastní.*

*V našem případě enzymů dochází jejich činností k neustálému odstraňování fruktóza-6-fosfátu, a tak se jeho koncentrace udržuje nízká. Celkové ΔG izomerizace Glc-6-P na Fru-6-P je díky tomu za podmínek, které jsou v buňce, **záporné** (−2,5 kJ/mol). Vidíme tedy, že mohou probíhat i některé energeticky relativně nepříznivé reakce, jsou-li sdruženy s reakcemi energeticky příznivými (v tomto případě těmi, které odčerpávají produkty nebo dodávají reaktanty).*

Pokud reakce přeměny $A \rightarrow B$ dosahuje rovnovážného stavu s nízkou koncentrací látky B, můžeme ji sdružit s reakcí přeměny $B \rightarrow C$, která naopak dosahuje rovnovážného stavu pouze při nízkých koncentracích reaktantu B. Druhá reakce potom efektivně odstraňuje látku B tvořenou první reakcí a brání jí tak v dosažení rovnovážného stavu.

V našem příkladu glykolýzy enzym fosfofruktokináza velmi efektivně fosforyluje Fru-6-P na fruktózu-1,6-bisfosfát, čímž zamezuje hromadění Fru-6-P, který by předchozí reakci brzdil.