

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής & Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας



Αρχές Βιοχημικής Μηχανικής

Σημειώσεις Μαθήματος
ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Νίκος Καλογεράκης
Καθηγητής Βιοχημικών Διεργασιών
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Χανιά 2003

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΒΙΟΧΗΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ;
2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ
3. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ
4. ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ – ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ – ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
5. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΠΛΩΝ ΕΝΖΥΜΑΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
6. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΕ ΑΠΛΕΣ ΕΝΖΥΜΑΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
7. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΝΖΥΜΑΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΜΕ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ
8. ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΕΝΖΥΜΑ (IMMOBILIZED ENZYMES)
9. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕΣΩ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ
10. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ
11. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
12. ΠΟΛΛΑΠΛΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ - ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ – ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΥ
13. ΕΙΔΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΥΚΗΤΩΝ
14. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ
 - a. ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH BIOREACTOR)
 - b. ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΗΜΙΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (FED-BATCH BIOREACTOR)
 - c. ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ (CONTINUOUS BIOREACTOR)
15. ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΜΕΝΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ
 - a. ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΤΥΡΟΥ AIRLIFT
 - b. SBR (SEQUENCING BATCH BIOREACTOR)
16. ΟΞΥΓΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΔΕΥΞΗ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ
17. ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗ (STERILIZATION)
18. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

19. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ
 - a. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ ΣΕ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (ΧΩΡΙΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ)
 - b. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ ΣΕ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ)
 - c. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ
 - d. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΗΜΙΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΈΡΓΟΥ (FED-BATCH) ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

20. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΟΔΗΓΙΕΣ ΣΥΓΓΡΑΦΗΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΚΘΕΣΕΩΝ

1. ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΒΙΟΧΗΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ;

Βιολογική Μηχανική (Bioengineering):

Εφαρμογή των αρχών της Μηχανικής στην βιολογική ή ιατρική επιστήμη (Βιοϊατρική μηχανική, biomedical engineering), δηλ. σε βιολογικά, ιατρικά ή γεωργικά συστήματα.

Βιοτεχνολογία (Biotechnology) – 1^{ος} Ορισμός:

«Ανάπτυξη μεθόδων γενετικής επέμβασης στο γενετικό υλικό οργανισμών για το καλό της ανθρωπότητας». Π.χ.,

- Παραγωγή χημικών ουσιών / φαρμάκων
- Παραγωγή καλύτερων φυτών ή σπόρων
- Παραγωγή μικροοργανισμών με υψηλές ικανότητες βιοαποικοδόμησης αποβλήτων.
- Θεραπεία γονιδίων (Gene therapy)

Βιοτεχνολογία (Biotechnology) – 2^{ος} Ορισμός:

«Η ολοκληρωμένη χρήση της Βιοχημείας, Μικροβιολογίας και Χημικής Μηχανικής για την τεχνολογική εφαρμογή των δυνατοτήτων των μικροβίων και των κυτταροκαλλιέργειών άλλων οργανισμών» (European Federation of Biotechnology, 1981).

Μηχανική Βιολογικών Διεργασιών (Bioprocess Engineering):

Εφαρμογή αρχών της Χημικής Μηχανικής / Μηχανολογίας / Ηλεκτρονικής Μηχανικής / Μηχανικής Παραγωγής σε διεργασίες που έχουν να κάνουν με μονοκύτταρους μικροοργανισμούς ή ζωντανά κύτταρα ή με κάποιο διαμέρισμα τους (π.χ., σχεδιασμός εξοπλισμού, ανάπτυξη αισθητήρων για μετρήσεις / biosensors, αλγόριθμοι για αυτόματη ρύθμιση, ανάπτυξη μικροοργανισμών, παραγωγή προϊόντων μεταβολισμού, κτλ).

Βιοχημική Μηχανική (Biochemical Engineering):

Εφαρμογή των αρχών Χημικής Μηχανικής σε Βιολογικές Διεργασίες (ανθρωπογενή ή φυσικά συστήματα).

- **Τεχνική Βιοχημικών Διεργασιών (Biochemical Reaction Engineering)**
- Τεχνική Βιο-διαχωρισμών (Bioseparations)[†]

Βιοχημική Μηχανική διαφέρει από τη Βιοϊατρική Μηχανική (Biomedical Engineering). Κοινή τομή: *Καλλιέργειες ζωικών κυττάρων (Animal Cell Culture, Cell Surface Receptors)*

[†] Οι βιοδιαχωρισμοί καλύπτονται σε άλλα μαθήματα.

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ

Μικροβιολογία: Η Επιστήμη που μελετά τους έμβιους οργανισμούς που δεν είναι ορατοί με γυμνό μάτι και τις αλληλεπιδράσεις των με άλλους οργανισμούς και με το περιβάλλον τους.

Μικροοργανισμοί: Οργανισμοί που δεν είναι ορατοί με γυμνό μάτι (μέγιστο μέγεθος ~ 100 μm). Βρίσκονται σε μεγάλους αριθμούς σε κάθε περιβάλλον (έδαφος, νερό, αέρας, άλλοι οργανισμοί).

Μικροβιακή Ποικιλότητα: Υπάρχει τρομακτική ποικιλία στις συνθήκες διαβίωσης.

- Θερμοκρασία (από -20°C μέχρι 110°C),
- pH (από 1.5 μέχρι και 9),
- Νερό (από υδάτινα διαλύματα μέχρι σε έδαφος με πολύ χαμηλή σχετική υγρασία),
- Οξυγόνο (αερόβια, αναερόβια, δυνητικά αναερόβιοι, μικρο-αερόφιλοι),
- Θρεπτικές ουσίες, κ.τ.λ.

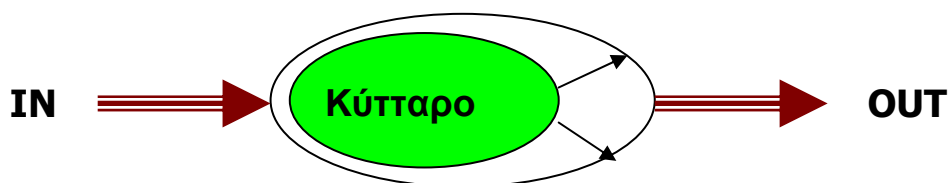
Υπάρχει μεγάλη ποικιλία στο μέγεθος και σχήμα των μικροοργανισμών.

- Σφαιρικά (cocci),
- Ραβδοειδή-κυλινδρικά (bacilli)
- Σπειροειδή (spirilla).

Κάθε μικροοργανισμός μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας μικρός αντιδραστήρας (μεταβαλλόμενου μεγέθους → αναπτύσσεται και πολλαπλασιάζεται)

Εισερχόμενα = θρεπτικές ουσίες

Εξερχόμενα = προϊόντα μεταβολισμού.



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ**Και τι μας ενδιαφέρει...**

- Στην Επεξεργασία Αποβλήτων →
Μεγίστη κατανάλωση θρεπτικών ουσιών (πρωτογενής μεταβολισμός).
- Τρόφιμα και υποκατάστατα →
Παραγωγή βιομάζας (ενώ στην κατεργασία αποβλήτων θέλουμε να μειώσουμε την παραγωγή βιομάζας).
- Διεργασίες βιομετατροπής →
Χρησιμοποίηση των μικροοργανισμών σαν σύμπλεγμα καταλυτών (π.χ., υδροξυλίωση αρωματικών ενώσεων).
- Προϊόντα που είναι βιολογικώς ενεργά →
Παραγωγή προϊόντων δευτερογενούς μεταβολισμού (π.χ., αντιβιοτικά, μονοκλωνικά αντισώματα, ιντερφερόνες, ένζυμα).
- Βιολογικά εντομοκτόνα, Εμβόλια →
Παραγωγή ιών (baculoviruses) από κυτταροκαλλιέργειες εντόμων (insect cell cultures) ή παραγωγή εμβολίων (vaccines) από καλλιέργειες ζωικών κυττάρων (animal cell cultures).
- Ενζυματικές διεργασίες →
Χρήση ενζύμων σαν βιοκαταλύτες για την παραγωγή ή μετατροπή πολύπλοκων χημικών ενώσεων. Διαγνωστικά συστήματα, αισθητήρες για μετρήσεις, κτλ.

-
- Οι ρυθμοί **ανάπτυξης** (μ), **ανάλωσης θρεπτικών** ουσιών (q_s) και **παραγωγής προϊόντων** μεταβολισμού (q_p) εξαρτώνται από το είδος του μικροοργανισμού ή του κυττάρου, την θερμοκρασία, την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, pH, κτλ.
 - Κατανόηση των παραπάνω αλληλεπιδράσεων απαιτεί **γνώσεις** σε **Μικροβιολογία, Βιοχημεία** και **Χημική Μηχανική**.
 - Στόχος μας να μπορούμε να σχεδιάσουμε (ή να αναλύσουμε την λειτουργία) οποιαδήποτε διεργασία που χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς ή κύτταρα κατά «βέλτιστο τρόπο».

ΤΟ ΑΠΙΘΑΝΟ ΚΥΤΤΑΡΟ

Από θερμοδυναμική γνωρίζουμε ότι το σύμπαν προχωρεί προς μία συνεχή αταξία (αύξηση εντροπίας). Εάν το σύμπαν είναι τυχαίο → η ζωή είναι ένα θαύμα (διότι έχουμε τυχαία κύτταρα αλλά με υψηλή οργάνωση και πολύπλοκη δομή).

Εξήγηση: Ένα φυσικό σύστημα είναι ένα τυχαίο γεγονός το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον του.

Ένα ζωντανό κύτταρο δεν βρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον. (Είναι ένα ανοικτό σύστημα που δέχεται ενέργεια από το περιβάλλον για να για την διατήρηση & αύξηση της δομής του).

Δημιουργία ορθής δομής → είναι η βάση της βιολογίας.

Αν το κάθε κύτταρο προέρχεται από ένα άλλο κύτταρο, το πρώτο κύτταρο από που προήλθε; (← από μία μη κυτταρική δομή -- το προκύτταρο).

1. Θρέψη του κυττάρου,
2. Αύξηση του κυττάρου,
3. Διαφοροποίηση
4. Χημική σηματοδότηση,
5. Εξέλιξη (φυλογενετικά δέντρα)

ΕΞΕΛΙΚΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Το ριβοσωμικό r-RNA λειτουργεί ως δείκτης της συγγένειας των οργανισμών. Μερικά τμήματα των μορίων του r-RNA όλων των οργανισμών παραμένουν ανέπαφα (4×10^6 χρόνια). Η Ποσοστιαία διαφορά είναι δείκτης συγγένειας. Από μελέτες r-RNA (16S r-RNA) → προκύπτουν **3 εξελικτικές γραμμές** κυττάρων ξεκινώντας από ένα κοινό πρόγονο:

**Δύο προκαρυωτικές: Βακτήρια και Αρχαιοβακτήρια
Και μία ευκαρυωτική (Ευκαρυωτικά κύτταρα)**

Woese et al. [1977-1980] έδειξαν ότι οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί δεν προέρχονται από τους προκαρυωτικούς. Και οι δύο τύποι κυττάρων εξελίχθηκαν από ένα κοινό πρόγονο ακολουθώντας τελειώς διαφορετικές πορείες.

Ανάπτυξη της «ενδοσυμβιωτικής θεωρίας»: Βακτήρια εισέβαλλαν σε αρχαίο ευκαρυωτικό κύτταρο και έδωσαν στα κύτταρα αναπνευστικές ικανότητες «μιτοχόνδρια» και φωτοσυνθετικές ικανότητες «χλωροπλάστες».

Φυτά και ζώα (πολυκυτταρικοί οργανισμοί) προέρχονται από ευκαρυωτικούς μικροοργανισμούς. Ενώ τα προκαρυωτικά αντιπροσωπεύουν εξελικτικές γραμμές που δεν μπόρεσαν να εξελιχθούν πέραν των μονοκυτταρικών μικροοργανισμών.

ΚΥΤΤΑΡΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

Κυτταρική Θεωρία (Schleiden & Schwann, 1938): Ύπαρξη κοινής βασικής δομής όλων των έμβιων όντων (cell = basic building block for life). Το κύτταρο είναι η βασική δομή και λειτουργική μονάδα που εκδηλώνει το φαινόμενο της ζωής.

Μεταβολισμός: Για την ανάπτυξη ή διατήρηση (ομοιοστάση) των κυττάρων χρειάζεται ενέργεια (από φωτοσύνθεση ή χημικές ουσίες). Η βιοαποικοδόμηση των χημικών ουσιών (καταβολισμός) και η σύνθεση πολύπλοκων μορίων (αναβολισμός) αποτελούν τις βασικότερες εκδηλώσεις της ζωής (μεταβολισμός).

Κυτταρική Δομή: Προκαρυωτικά και ευκαρυωτικά κύτταρα. Κύρια διαφορά είναι η ύπαρξη ή μη μίας μεμβράνης που να περικλείει τις γενετικές πληροφορίες του κυττάρου (πυρήνας).

Μονοκυτταρικοί οργανισμοί διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

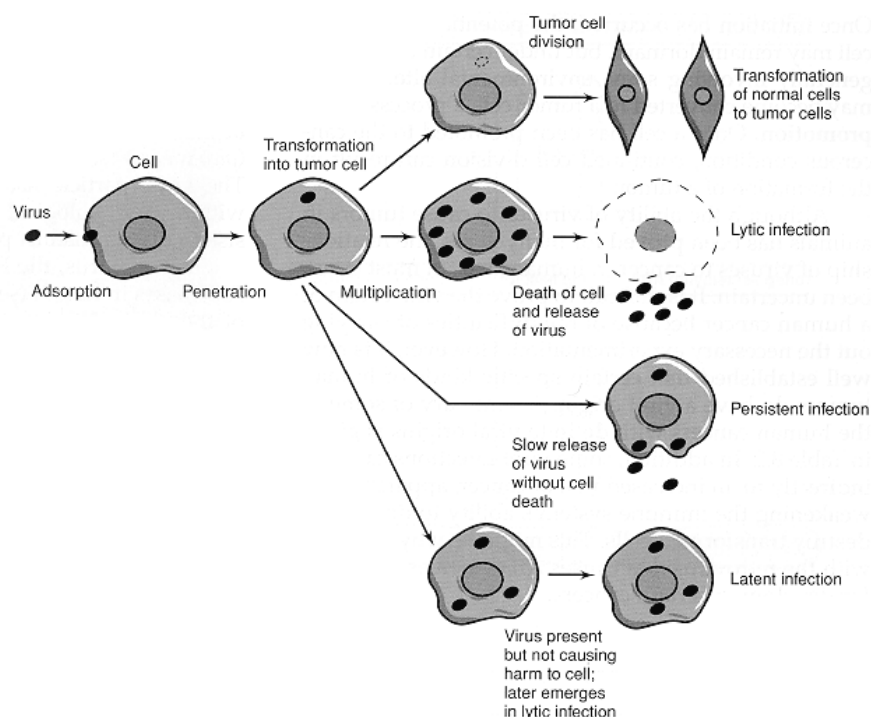
- Προκαρυωτικά κύτταρα (Procarvotic cells, Procarvotes) και
- Ευκαρυωτικά κύτταρα (Eucaryotic cells, Eucaryotes).

Ιοί (viruses):

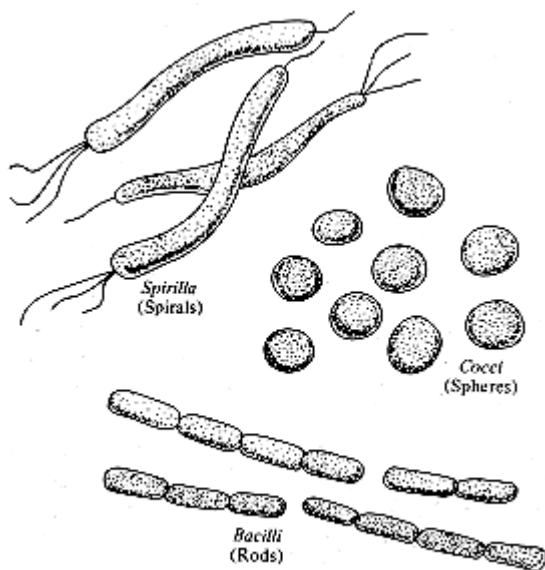
Είναι **παρασιτικές δομές** που πολλαπλασιάζονται σε βάρος ζωντανών οργανισμών (virion = μολυσματικό σωματίδιο του ιού). Μέγεθος: 20 - 200 nm.

Περιέχουν ένα τύπο νουκλεϊκού οξέος (DNA ή RNA) που περικλείεται με ένα πρωτεϊνικό περίβλημα ("protein coat", capsid).

Οι ιοί δεν μπορούν να συνθέσουν από μόνοι τους τις δικές του πρωτεΐνες ή νουκλεϊκό οξύ. **Χρησιμοποιούν το σύστημα παραγωγής πρωτεϊνών του ξενιστή (host)** που έχει σαν τελικό αποτέλεσμα τον θάνατο του κυττάρου ξενιστή με διάδοση των σωματιδίων του ιού σε άλλα κύτταρα και τέλος την εμφάνιση της ασθένειας στον ξενιστή.



ΠΡΟΚΑΡΥΩΤΙΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ



- Είναι σχετικά *μικρά και απλά κύτταρα* (δεν έχουν πυρήνα περιβεβλημένο με μεμβράνη, μιτοχόνδρια, χλωροπλάστες, ενδο-πλασματικό δίκτυο, σύμπλεγμα Golgi).
 - Μορφολογία: *σφαιρικά (Staphylococci), ραβδοειδή (E. coli) ή σπειροειδή (Rhodospirillum)*.
 - Τυπικό μέγεθος: **0,5 έως 3 μm** (Όγκος κυττάρου $\sim 10^{-12}$ mL εκ των οποίων το 50% με 80% είναι νερό \Rightarrow μάζα του κυττάρου είναι $\sim 10^{-12}$ g).
 - Ιδιαίτερα *προσαρμοσίμα και πολυποίκιλα* (επιβιώνουν σε περιβάλλον που αλλάζει). Παρουσιάζουν «βιοχημική ευλυγισία».
 - Συνήθως διαβιώνουν μόνο τους (δεν είναι ενωμένα με άλλα κύτταρα).
- Μεγαλώνουν πολύ γρήγορα (Χρόνος διπλασιασμού συνήθως ≤ 20 λεπτά).
 - Κάτω από αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες σχηματίζουν **σπόρια**. Τα σπόρια είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην ζέστη, κρύο, ακτινοβολίες (\rightarrow δυσκολότερη αποστείρωση). Κάτω από ευνοϊκές συνθήκες μετατρέπονται σε κανονικά κύτταρα.

Η κυτταρική τους δομή χαρακτηρίζεται από:

- Κυτταρικό τοίχωμα (cell wall) – σταθερό σχήμα
- Κυτταρική μεμβράνη (cytoplasmic membrane) - έλεγχος εισερχομένων & εξερχομένων από το κύτταρο.
- Κυτταρόπλασμα – υδατικό διάλυμα που περιέχει όλα τα συστατικά του κυττάρου
- Χρωμόσωμα – κυκλικό μόριο DNA (cDNA) με διπλή έλικα (double stranded DNA).
- Ριβοσώματα (ribosomes) – μέρος αντιδράσεων για την παραγωγή πρωτεϊνών.
- Κενοτόπια (storage granules) – σωματίδια για αποθήκευση ουσιών.
- Φωτοσυνθετικές μεμβράνες (μόνο τα φωτοσυνθετικά κύτταρα)

Προκαρυωτικοί οργανισμοί διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες (που διαφέρουν πάρα πολύ μεταξύ τους – σύγκριση του rRNA):

1. (Eu-)βακτήρια (Gram+, Gram-, peptidoglycan)
2. Αρχαιοβακτήρια (μεθανοβακτήρια, θερμοοξεόφιλα, αλόφιλα)

Woese et al. [1977-1980] έδειξαν ότι οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί δεν προέρχονται από τους προκαρυωτικούς. Και οι δύο τύποι κυττάρων εξελίχθηκαν από ένα κοινό πρόγονο ακολουθώντας τελείως διαφορετικές πορείες.

Ανάπτυξη της «ενδοσυμβιωτικής θεωρίας»: βακτήρια εισέβαλλαν σε αρχαίο ευκαρυωτικό κύτταρο και έδωσαν στα κύτταρα αναπνευστικές ικανότητες «μιτοχόνδρια» και φωτοσυνθετικές ικανότητες «χλωροπλάστες».

ΓΛΥΚΟΚΑΨΟΥΛΑ (Κάψουλα):

Οργανικά πολυμερή που προκαρυωτικοί οργανισμοί συνθέτουν και διαμορφώνουν ένα "μαλακό" στρώμα έξω από το κυτταρικό τοίχωμα. Σχηματίζουν λείες ή βλεννοειδείς αποικίες.

Ο γλυκοκάψουλας προσφέρει:

- Προστασία έναντι αποξήρανσης
- Ικανότητα προσκόλλησης σε επιφάνειες
- Προστασία από φαγοκυττάρωση

ΜΑΣΤΙΓΙΑ (Flagella):

Είναι εξωκυτταρικές τριχοειδείς προσθήκες που κινητοποιούν τα βακτήρια. Δηλ. τους δίνουν την ικανότητα να κινηθούν από μόνα τους.

Τα μαστίγια έχουν μήκος 5-30 μm με διάμετρο 12-18 nm

Το επίμηκες τμήμα του μαστιγίου αποτελείται από **φλαγγελίνη** (=πρωτεΐνη διατεταγμένη σαν αλυσίδα γύρω από ένα κεντρικό σωλήνα)

ΙΝΙΔΙΑ ΚΑΙ ΣΩΛΗΝΙΣΚΟΙ (Fibriae & Pili):

Τριχοειδείς προεκτάσεις των Gram(-) βακτηρίων που είναι μικρότερες των μαστιγίων που χρησιμοποιούνται κυρίως για προσκόλληση.

Αποτελείται από την πιλίνη (=πρωτεΐνη) που είναι διατεταγμένη ελικοειδώς αφήνοντας ένα κενό κεντρικό σωλήνα.

Τα **ινίδια** εμφανίζονται στους πόλους και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στην επιφάνεια του βακτηρίου. Κυρίως χρησιμοποιούνται για προσκόλληση σε επιφάνειες ή και μεταξύ τους.

Οι **σωληνίσκοι** είναι 1 - 2 ανά κύτταρο και συνδέουν βακτηριακά κύτταρα προετοιμάζοντας την μεταφορά του DNA στα πλαίσια της σύζευξης (γιαυτό και ονομάζονται sex-pili)

ΤΟΙΧΩΜΑ Gram (+) βακτηρίων

Αποτελείται από πολλά στρώματα πεπτιδογλυκάνης (μουρεΐνη) σχηματίζοντας ένα παχύ στερεό στρώμα.

ΤΟΙΧΩΜΑ Gram (-) βακτηρίων

Αποτελείται από ένα - δύο στρώματα πεπτιδογλυκάνης (μουρεΐνη) και μία εξωτερική μεμβράνη. Στον περιπλασματικό χώρο περιέχονται υψηλές συγκεντρώσεις αποικοδομητικών ενζύμων και πρωτεϊνών μεταφοράς. Είναι περισσότερο ευάλωτα σε μηχανική καταπόνηση.

Η Εξωτερική μεμβράνη αποτελείται από λιποπρωτεΐνες, λιποπολυσακχαρίτες και φωσφολιπίδια.

Τα **Αρχαιοβακτήρια** στερούνται τοιχωμάτων ή έχουν τοιχώματα που δεν αποτελούνται από μуреΐνη. Περιέχουν μία συγγενή ουσία την ψευδο-μуреΐνη.

Κυτταροπλασματική Μembrάνη:

Η μεμβράνη αποτελείται από φωσφολιπίδια και πρωτεΐνες. (σε διάταξη φωσφολιπιδικής διπλο-στιβάδας). Στην μεμβράνη περιέχονται τα ένζυμα που συμμετέχουν στην αναπνευστική αλυσίδα για παραγωγή ATP.

Οι συνδυασμοί πηγής ενέργειας και άνθρακα οδηγούν στην **τροφική ταξινόμηση:**

Φωτοαυτότροφοι ή **Φωτολιθότροφοι** = χρήση CO₂ και φωτός. Φωτοσυνθετικά βακτήρια (πράσινα και ιώδη βακτήρια του θείου, κυανοβακτήρια) και φύκη. Χρησιμοποιούνται άτομα H από το νερό για την αναγωγή του CO₂ με ταυτόχρονη παραγωγή O₂.

Φωτοετερότροφοι ή **Φωτοργανότροφοι** = χρήση φωτός και οργανικών ενώσεων (δεν παράγουν O₂). Μερικά από τα πράσινα και ιώδη βακτήρια του θείου.

Χημειοαυτότροφοι ή **Χημειολιθότροφοι** = Χρησιμοποιούν τα ηλεκτρόνια ανηγμένων ανόργανων ενώσεων ως πηγή ενέργειας και CO₂ ως πηγή άνθρακα. Περιλαμβάνει μόνο βακτήρια.

Χημειοετερότροφοι ή **Χημειοοργανότροφοι** = Χρήση των ηλεκτρονίων ατόμων H σε οργανικές ενώσεις για ενέργεια και χρήση των ίδιων ενώσεων σαν πηγή άνθρακα.

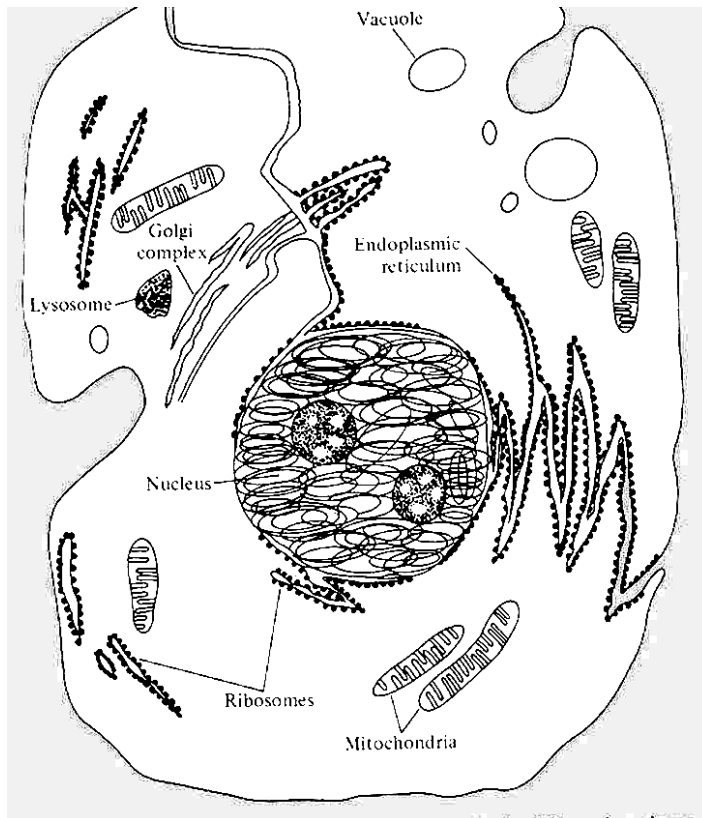
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

ΑΕΡΟΒΙΟΙ		
Υποχρεωτικά αερόβιοι	O ₂ απαιτείται	Αερόβια αναπνοή
Προαιρετικά αερόβιοι	O ₂ δεν απαιτείται αλλά καλύτερη ανάπτυξη με O ₂	Αερόβια αναπνοή, αναερόβια αναπνοή, αναερόβια ζύμωση
Μικροαερόφιλοι	O ₂ απαιτείται αλλά σε πολύ χαμηλά επίπεδα	αερόβια αναπνοή
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΙ		
Υποχρεωτικά αναερόβιοι	O ₂ τοξικό	Αναερόβια ζύμωση, αναερόβια αναπνοή, μεθανιοποίηση
Αεροανεκτικοί	O ₂ δεν απαιτείται, δεν είναι τοξικό αλλά δεν βελτιώνει την ανάπτυξη	Αναερόβια ζύμωση

Οσμωτική πίεση: Οδηγεί στην αφαίρεση του νερού από τα κύτταρα → **πλάσμολυση**.

ΕΥΚΑΡΥΩΤΙΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ

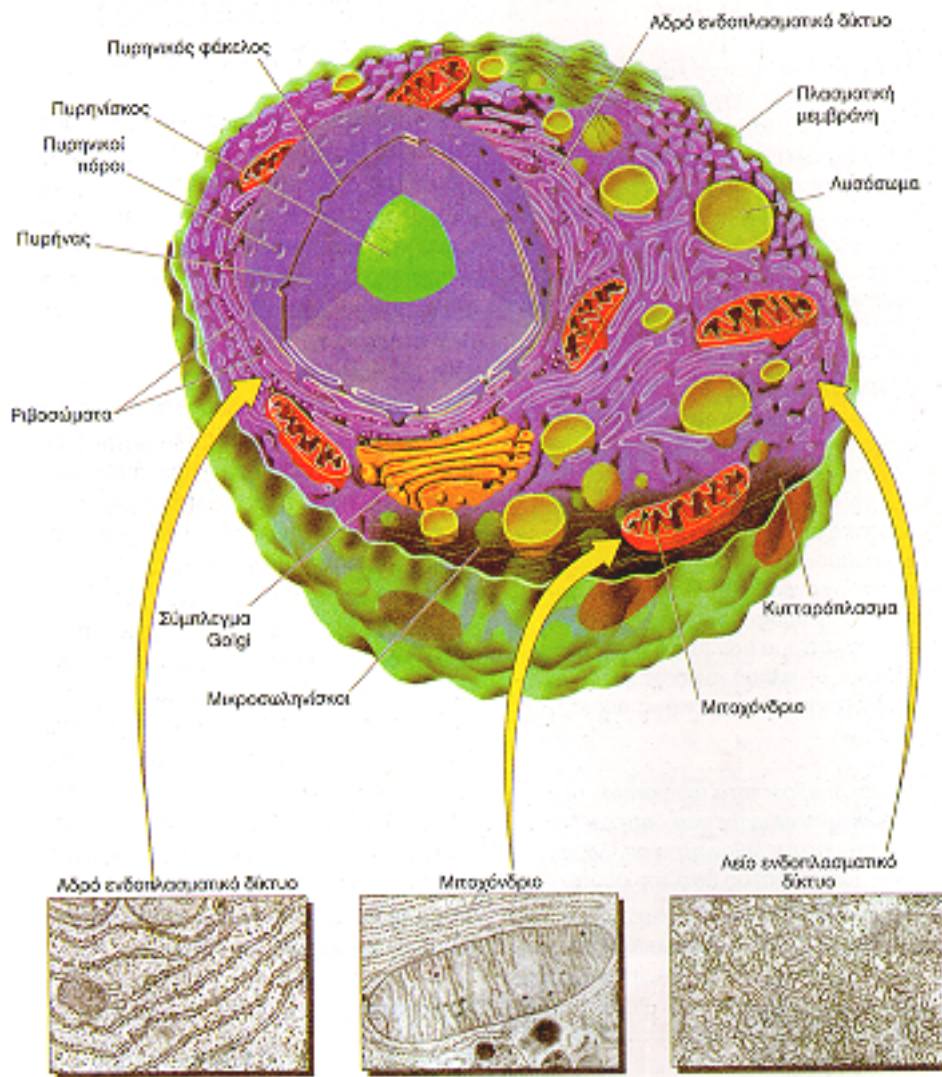
- Είναι κατά πολύ μεγαλύτερα των προκαρυωτικών κυττάρων (συνήθως από **x1.000** μέχρι **x10.000 φορές μεγαλύτερα**).



- Παρουσιάζουν μεγάλη εσωτερική οργάνωση με την ύπαρξη διαμερισμάτων όπου γίνονται συγκεκριμένες και διαφορετικές λειτουργίες.
- Τα ευκαρυωτικά κύτταρα απαντώνται είτε σε μονοκυτταρικούς οργανισμούς (μικροοργανισμούς) είτε σε πολυκυτταρικούς (ανώτεροι οργανισμοί).
- Τα ζωικά κύτταρα έχουν μόνο κυτταρική μεμβράνη (δεν έχουν κυτταρικό τοίχωμα), ενώ οι μονοκυτταρικοί ευκαρυωτικοί οργανισμοί έχουν κυτταρική μεμβράνη και κυτταρικό τοίχωμα.
- Λείο Ενδοπλασματικό Δίκτυο** (smooth Endoplasmic Reticulum) είναι ένα πολύπλοκο

σύστημα μεμβρανών που αρχίζει από την κυτταρική μεμβράνη και εκτείνεται στο εσωτερικό του κυττάρου. Το **αδρό ΕΔ** (rough Endoplasmic Reticulum) είναι ένα πολύπλοκο σύστημα μεμβρανών όπου τα ριβοσώματα είναι προσκολλημένα. Το ΕΔ παρέχει μεγάλη επιφάνεια για τις αντιδράσεις που οδηγούν στην σύνθεση λιπιδίων στο λείο (smooth ER) και πρωτεϊνών στο αδρό (rough ER).

- Ο **πυρήνας (~5 nm)** χωρίζεται από το κυτταρόπλασμα με την πυρηνική μεμβράνη και εσωκλείει το πυρηνόπλασμα, χρωματίνη → χρωματοσώματα, πυρηνίσκο (αποτελείται από DNA & RNA, σύνθεση rRNA).
- Η διεργασία της αναπνοής που παράγει ενέργεια, γίνεται στα μιτοχόνδρια.
- Ορισμένα κύτταρα έχουν την δυνατότητα παραγωγής ενέργειας με φωτοσύνθεση και γίνεται σε συγκεκριμένο μέρος (χλωροπλάστες).
- Σύμπλεγμα Golgi (complex) είναι μικρά σωματίδια αποτελούμενα από συμπλέγματα μεμβρανών όπου επεξεργάζονται ορισμένα ένζυμα και πρωτεΐνες.
- Κενοτόπια / Χυμοτόπια (vacuoles) οργανίδια (αποθήκες) χαμηλής πυκνότητας προσκολλημένα στην κυτταροπλασματική μεμβράνη και χρησιμοποιούνται για την χώνευση τροφών, τη ρύθμιση της οσμωτικής πίεσης και για την αποθήκευση απορριμμάτων (στα φυτικά κύτταρα καταλαμβάνουν μέχρι και το 90% του συνολικού όγκου).
- Λυσοσώματα (lysosomes) είναι μικρά σωματίδια προσκολλημένα σε πολύ μικρές μεμβράνες και περιέχουν ισχυρά ένζυμα χώνευσης (digestive enzymes).



ΠΡΩΤΙΣΤΑ

Ταξινόμηση = Η κατάταξη των ζώντων οργανισμών. Στόχος είναι η εύρεση σχέσεων μεταξύ ομάδων οργανισμών και η διαφοροποίηση τους από άλλους. Επίσης βοηθά στην ταυτοποίηση των μικροοργανισμών (σύγκριση χαρακτηριστικών με καταλόγους από ταξινομημένους μικροοργανισμούς).

Το **βασιλείο των πρωτίστων** περιλαμβάνει όλους τους μικροοργανισμούς που έχουν απλή βιολογική οργάνωση σε σύγκριση με τα φυτά και τα ζώα. Περιλαμβάνει όλους τους μονοκυτταρικούς οργανισμούς ή τους πολυκυτταρικούς με ίδιου είδους κύτταρα.

Η βασική μονάδα ταξινόμησης είναι το είδος

Είδος = ομάδα στελεχών βακτηρίων που έχουν ομοιότητα φαινοτύπων σε μεγάλο βαθμό, ενώ συγχρόνως διαφέρουν αρκετά από συγγενείς ομάδες ώστε να είναι δυνατή η αναγνώριση τους σαν βασική ταξινομική ομάδα.

Αν η αλληλουχία βάσεων του 16 S RNA δυο προκαρυωτικών μικρο-οργανισμών είναι κατά **≥97% ταυτόσημη**, τότε θεωρούνται ότι ανήκουν στο **ίδιο είδος**.

Είδος → Γένος → Οικογένεια → Τάξη → Κλάση → Διάρθρωση → Βασίλειο.

Παράδειγμα:

Βασίλειο:	Πρώτιστα – βακτήρια	Προκαρυωτικά κύτταρα
Διάρθρωση:	Gracilicutes	Gram (-)
Τάξη:	Rhodospirillales	Φωτότροφα ιώδη βακτήρια
Οικογένεια:	Chromatiaceae	Ιώδη βακτήρια θείου
Γένος:	Chromatium	Ραβδοειδή βακτήρια θείου
Είδος:	warmingii	Κύτταρα 3.5-4 × 5-11 μm που αποθηκεύουν θείο στους πόλους του κυττάρου.

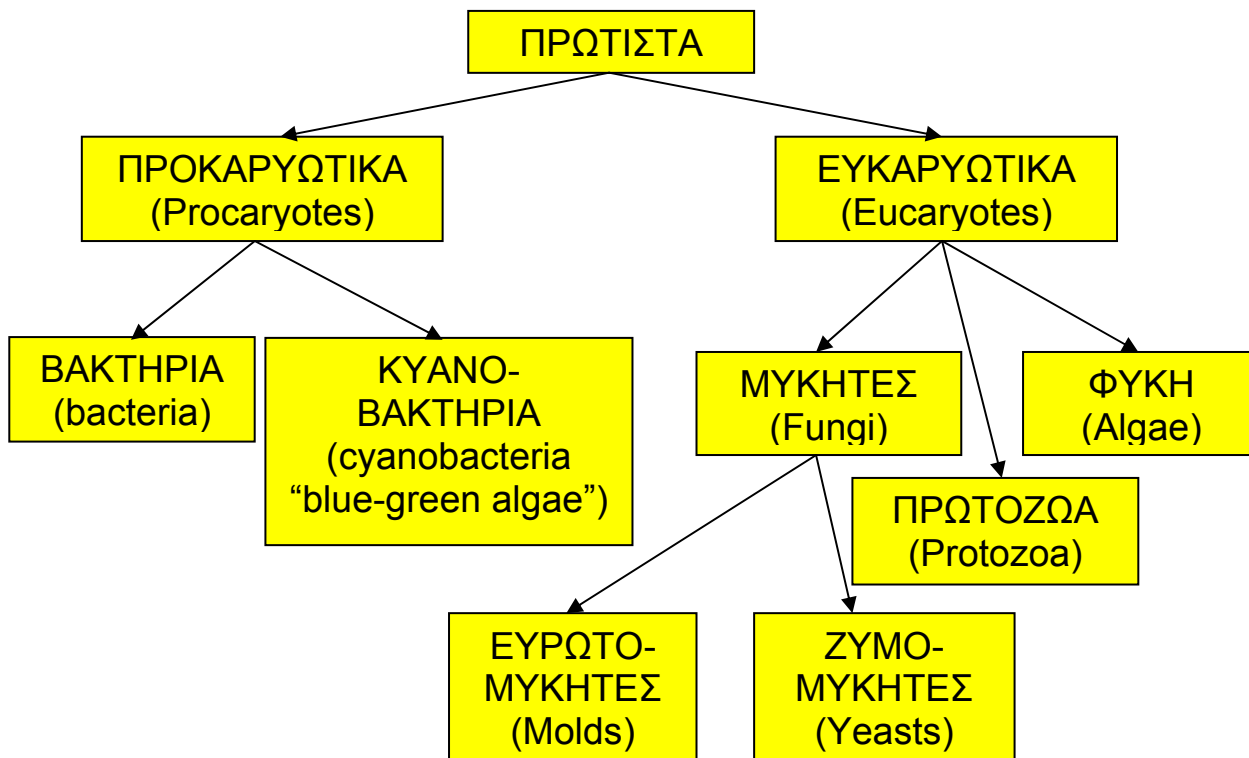
Συνήθως τα ονόματα αποδίδονται στα λατινικά: (Γένος, είδος).

Escherichia coli → ***E.coli***
Saccharomyces cerevisiae → ***S.cerevisiae***

Κάθε μικροοργανισμός που απομονώνεται κατατίθεται σε μια αναγνωρισμένη συλλογή καλλιιεργειών:
 ATCC (American type culture collection)
 DSM (German Collection for Microorganisms).

Συνήθως γίνεται και δημοσίευση στο International Journal of Systematic Bacteriology.

Bergey's Manual of Systematic Bacteriology: Το πιο αναγνωρισμένο και πλήρες έγχειρίδιο καταχώρισης ταξινομημένων προκαρυωτικών μικροοργανισμών, που ενημερώνεται συνεχόμενα. Η 2η Έκδοσή της συλλογής αυτής χωρίζει τους προκαρυωτικούς μικροοργανισμούς σε 31 ομάδες, περιλαμβάνει 5 τόμους και χρήσιμα κλειδιά ταξινόμησης και ταυτοποίησης μικροοργανισμών.



ΒΑΚΤΗΡΙΑ: Σχετικά μικροί μικροοργανισμοί που περικλείονται από κυτταρικό τοίχωμα (Gram +, π.χ., *Bacillus subtilis*) ή από μία εξωτερική μεμβράνη (Gram -, π.χ., *E. coli*). Αναπαράγονται με διχοτόμηση (fission) - το κύτταρο μεγαλώνει και μετά χωρίζεται σε δύο ίσα κύτταρα. Μερικά βακτήρια δεν είναι Gram + ή -, π.χ., το μυκόπλασμα (*mycoplasma*) δεν έχει κυτταρικό τοίχωμα (προκαλεί πνευμονία, μολύνει θρεπτικά παρασκευάσματα για κυτταροκαλλιέργειες). Οι ακτινομύκητες (*actinomycetes*) είναι βακτήρια αλλά μοιάζουν μορφολογικά σε ευρωτομύκητες (*molds*). Είναι σημαντικά για την παραγωγή αντιβιοτικών. Επίσης μερικοί ακτινομύκητες μπορούν και υδρολύουν το άμυλο και την κυτταρίνη.

ΚΥΑΝΟΒΑΚΤΗΡΙΑ: έχουν χλωροφύλλη και μπορούν να χρησιμοποιούν το CO₂.

ΦΥΚΗ: Φωτοσυνθετικοί μονοκυτταρικοί οργανισμοί (θεωρούνται κατώτερα φυτά). Έχουν χλωροπλάστες → πράσινο χρώμα. Ορισμένα φύκη (*chlorella*, *scenedesmus*, *spirullina* & *dunaliella*) χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή μονοκυτταρικής πρωτεΐνης (*single cell protein*). Ορισμένα πήγματα (*gelling agents*) όπως το άγαρ και το αλγινικό οξύ (*agar* & *alginic acid*) παράγονται από θαλάσσια φύκη.

ΠΡΩΤΟΖΩΑ: Θεωρούνται κατώτερα ζώα. Σχετικά μεγάλοι μονοκυτταρικοί οργανισμοί χωρίς κυτταρικό τοίχωμα. Παίρνουν τις θρεπτικές τους ουσίες τρώγοντας άλλους μικροοργανισμούς (π.χ., βακτήρια) και έχουν την δυνατότητα κίνησης. Μπορούν να βοηθήσουν στην απομάκρυνση βακτηρίων από βιολογικές διεργασίες καθαρισμού υγρών αποβλήτων. Ορισμένα πρωτόζωα είναι παρασιτικοί οργανισμοί για τον άνθρωπο, δεν έχουν δυνατότητα κίνησης και λαμβάνουν τις θρεπτικές ουσίες από την μεμβράνη τους. Προκαλούν ορισμένες ασθένειες (π.χ., μαλάρια, δυσεντερία).

ΖΥΜΟΜΥΚΗΤΕΣ: Είναι σχετικά μικροί (5-10 μm) μονοκυτταρικοί οργανισμοί και μορφολογικά είναι σφαιρικοί, κυλινδρικοί ή ελλειψοειδείς. Αναπαράγονται με εκβλάστηση (budding), σπάνια με διχοτόμηση (ορισμένα είδη μόνο) ή αμφιγονικά με την δημιουργία ενός ζυγώτη (zygote) δηλ. ενός διπλοειδούς κυττάρου (diploid cell) από την ένωση δύο απλοειδών κυτάρων (haploid cells) όπου το καθένα έχει από ένα σετ χρωματοσωμάτων. Ο πυρήνας του διπλοειδούς κυττάρου διχοτομείται πολλές φορές και έτσι δημιουργούνται τα ασκοσπόρια (ascospores). Το κάθε ασκοσπόριο γίνεται τελικά ένα καινούργιο απλοειδές κύτταρο που μπορεί να αναπαράγεται με εκβλάστηση, διχοτόμηση ή αμφιγονικά.

Οι ζύμες πάνω σε στερεοποιημένο θρεπτικό άγαρ αναπτύσσουν αποικίες παρόμοιες με εκείνες των βακτηρίων.

Ο πλέον δημοφιλής ζυμομύκητας είναι ο **Saccharomyces cerevisiae (μαγιά)**, που χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών (αναερόβια ζύμωση) ή για την παρασκευή του ψωμιού (αερόβια ζύμωση).

ΕΥΡΩΤΟΜΥΚΗΤΕΣ: Πρόκειται για νηματοειδή μύκητα που σχηματίζει πολυκυτταρικές αποικίες (μυκήλια, mycelium). Το μυκήλιο είναι ένα σύστημα διακλαδισμένων σωλήνων όπου περιέχει πολλούς πυρήνες και το διακινούμενο κυτταρόπλασμα. Λεπτά και επιμήκη νήματα που ξεφυτρώνουν από το μυκήλιο λέγονται υφές (hyphae). Ορισμένες διακλαδώσεις μπορούν να βγαίνουν και στον αέρα. Στις άκρες των υφών σχηματίζονται σφαιρικοί «σπόροι», τα κωνίδια (conidia). Μερικοί ευρωτομύκητες πολλαπλασιάζονται και αμφιγονικά και δημιουργούν σπόρους που έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα στη ζέστη, κρύο, ξηρασία και χημικές ενώσεις. Κωνίδια και σπόροι μπορούν υπό κατάλληλες συνθήκες να βλαστάνουν και να δημιουργήσουν νέες υφές (που έχει σαν συνέπεια την εξάπλωση του μυκηλίου).

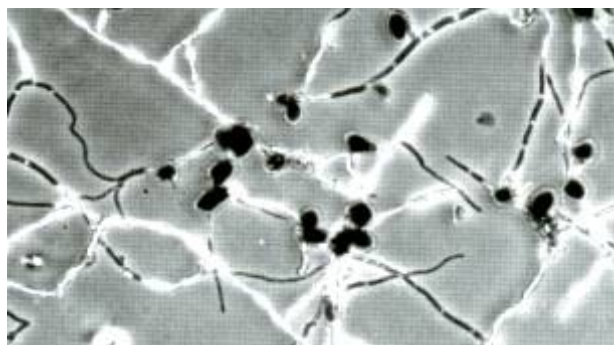
Οι ευρωτομύκητες δημιουργούν τα επιμήκη και πολύ διακλαδισμένα μυκήλια όταν μεγαλώνουν σε υγρές στερεές θρεπτικές ουσίες (άγαρ). Όταν αναπτύσσονται σε υδατικό διάλυμα θρεπτικών ουσιών (π.χ., ανάπτυξη σε βιοαντιδραστήρα) τότε δημιουργούν κυτταρικά συσσωματώματα (cell aggregates) ή κυτταρικά σφαιρίδια (pellets). Τα τελευταία δημιουργούν προβλήματα παροχής θρεπτικών ουσιών (κυρίως οξυγόνου) στο κέντρο του σφαιριδίου αλλά συγχρόνως ελαττώνουν το ιξώδες της υγρής φάσης (που επιτρέπει την καλύτερη μεταφορά οξυγόνου από τις φυσσαλίδες στην υγρή φάση).

Οι ασκομύκητες (ascomycetes), είναι ευρωτομύκητες που αναπαράγονται με την δημιουργία ασκοσπορίων (όπως οι ζυμομύκητες), π.χ., τα γένη *Neurospora* και *Aspergillus*.

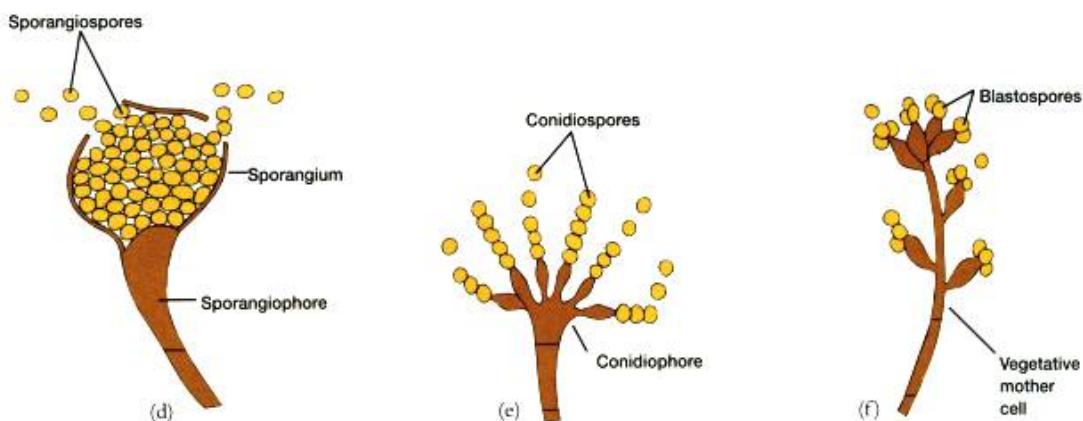
Οι φυκομύκητες (phycomycetes) είναι ευρωτομύκητες που μοιάζουν με φύκη. Δεν έχουν την δυνατότητα φωτοσύνθεσης.

Οι δευτερομύκητες (deuteromycetes, Fungi imperfecti) αναπαράγονται μόνο αφυλετικά σπόρια (asexual spores).

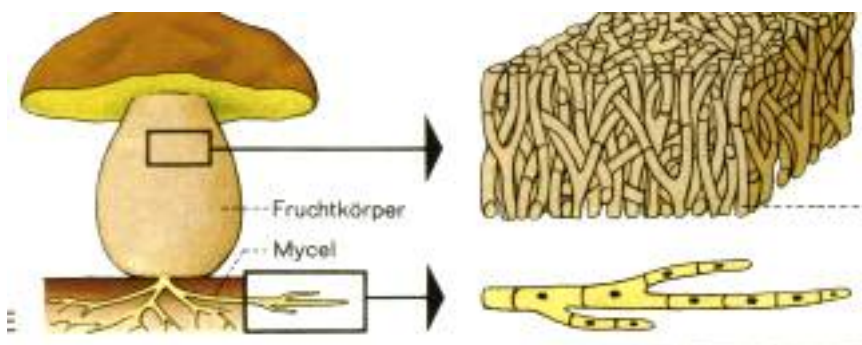
Το μεγαλύτερο ποσοστό ζυμώσεων που γίνονται σε βιομηχανική κλίμακα είναι με ευρωτομύκητες (π.χ. παραγωγή πενικιλίνης από *Penicillium chrysogenum*), κιτρικού οξέος από *Aspergillus niger*).



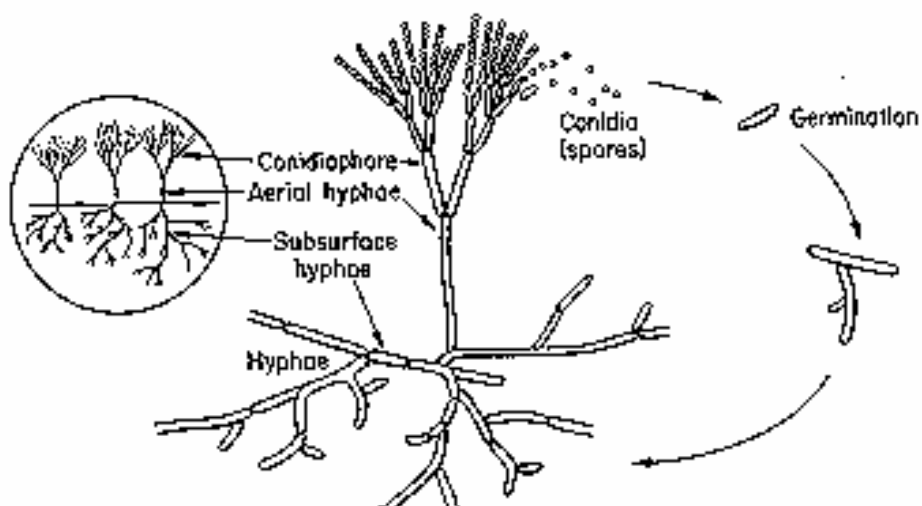
Βλάστηση των σπορίων του μύκητα *Alternaria alternata*. Διακρίνονται τα σπόρια, οι βλαστικοί σωλήνες και οι διακλαδώσεις τους (x240)



Διάγραμμα της αγενούς αναπαραγωγής των μυκήτων με τρία διαφορετικά είδη σπορίων.



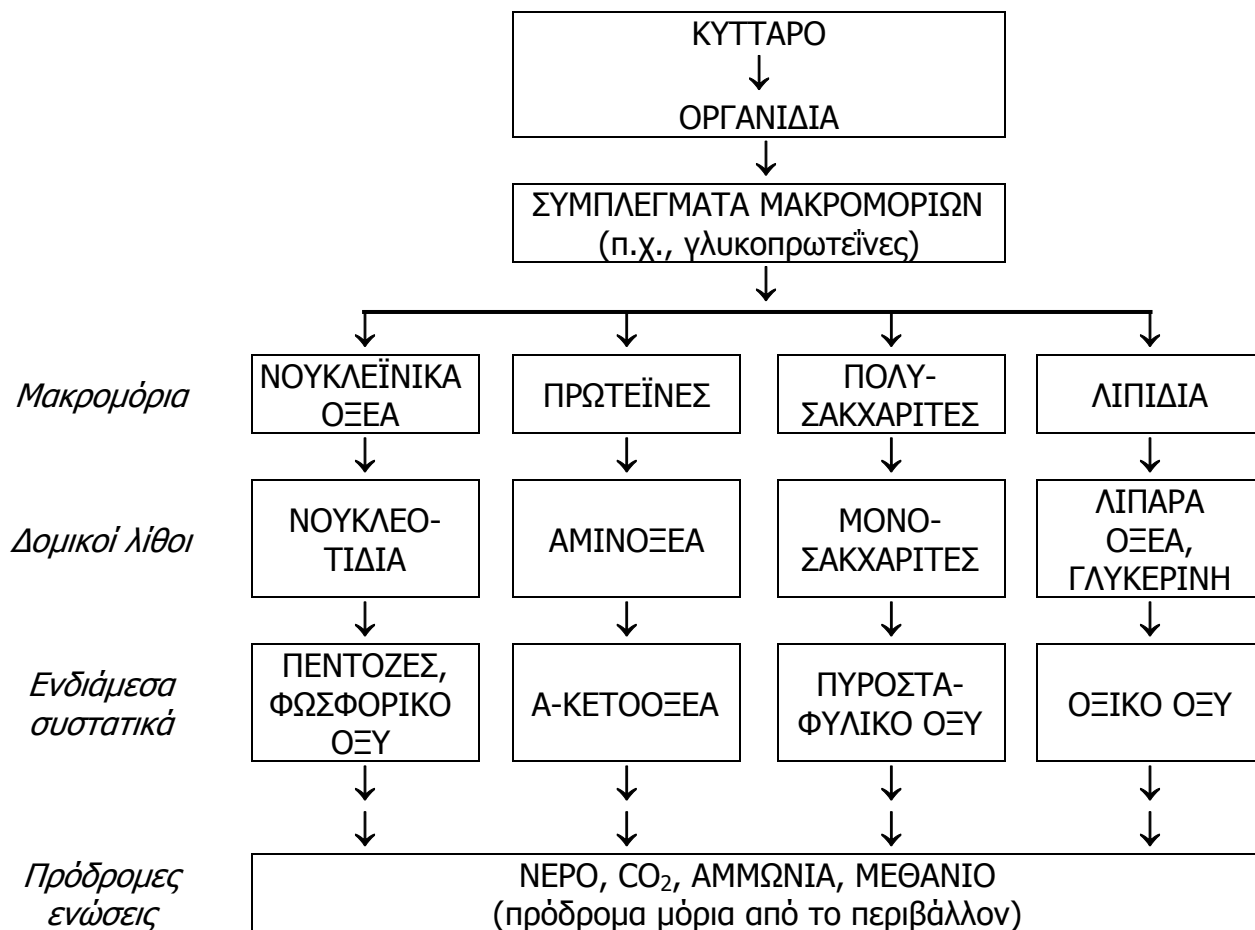
Σχηματική παράσταση ενός τυπικού μανιταριού (Βασιδιομύκητα), διακρίνονται το μυκήλιο και οι πυκνές υφές του θαλλού.



3. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ

Για να μελετήσουμε την κινητική της ανάπτυξης μικροοργανισμών ή κυττάρων καθώς επίσης και τους ρυθμούς παραγωγής μεταβολιτών ή χρησιμοποίησης θρεπτικών ουσιών, πρέπει να γνωρίζουμε λίγα πράγματα για τα *αντιδραστήρια* (χημικές ενώσεις), τους *καταλύτες* (ένζυμα) και τους *μηχανισμούς ελέγχου* του κυττάρου.

Η ιεραρχία των βιομορίων:



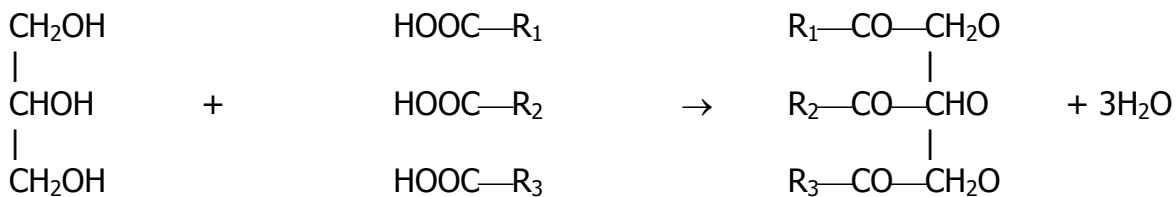
Το ενδιαφέρον μας συγκεντρώνεται στα μακρομόρια (κυτταρικά πολυμερή: λιπίδια, πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα) και τους δομικούς λίθους (μονομερή: γλυκερίνη, λιπαρά οξέα, μονοσακχαρίτες, αμινοξέα και νουκλεοτίδια).

ΛΙΠΙΔΙΑ

Τα λιπίδια αποτελούν είτε δομικά συστατικά των κυττάρων (κυρίως στις μεμβράνες) είτε μέσο αποθήκευσης χημικής ενέργειας.

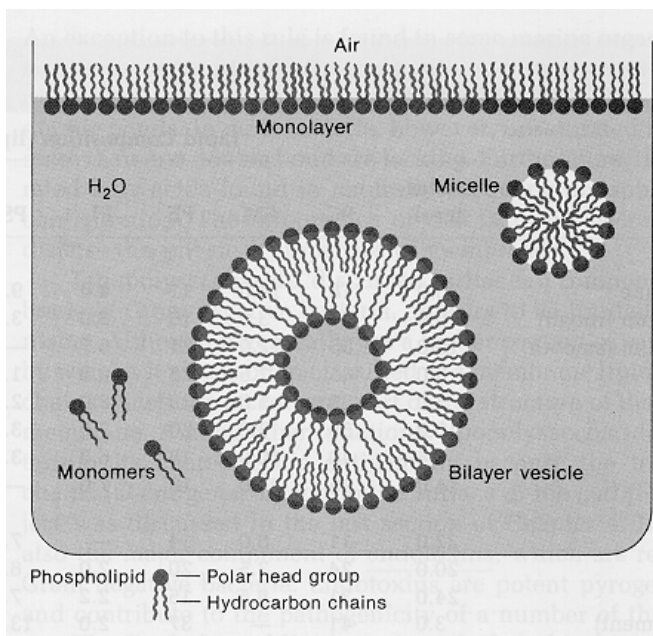
Τα λιπίδια είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό. Διαλύονται εύκολα σε μη πολικούς διαλύτες (π.χ., βενζίνη, χλωροφόρμιο, αιθέρας).

Τα **(ουδέτερα) λίπη** είναι εστέρες λιπαρών οξέων και γλυκερίνης:



Ανάλογα με τον αριθμό ακόρεστων δεσμών (C=C) τα λίπη διαχωρίζονται σε κορεσμένα, μονοακόρεστα ή πολυακόρεστα.

Τα **φωσφολιπίδια** αποτελούνται από ένα μόριο γλυκερόλης συνδεδεμένο με δύο μόρια λιπαρών οξέων, ένα μόριο φωσφορικού οξέος και ένα μικρότερο πολικό μόριο.

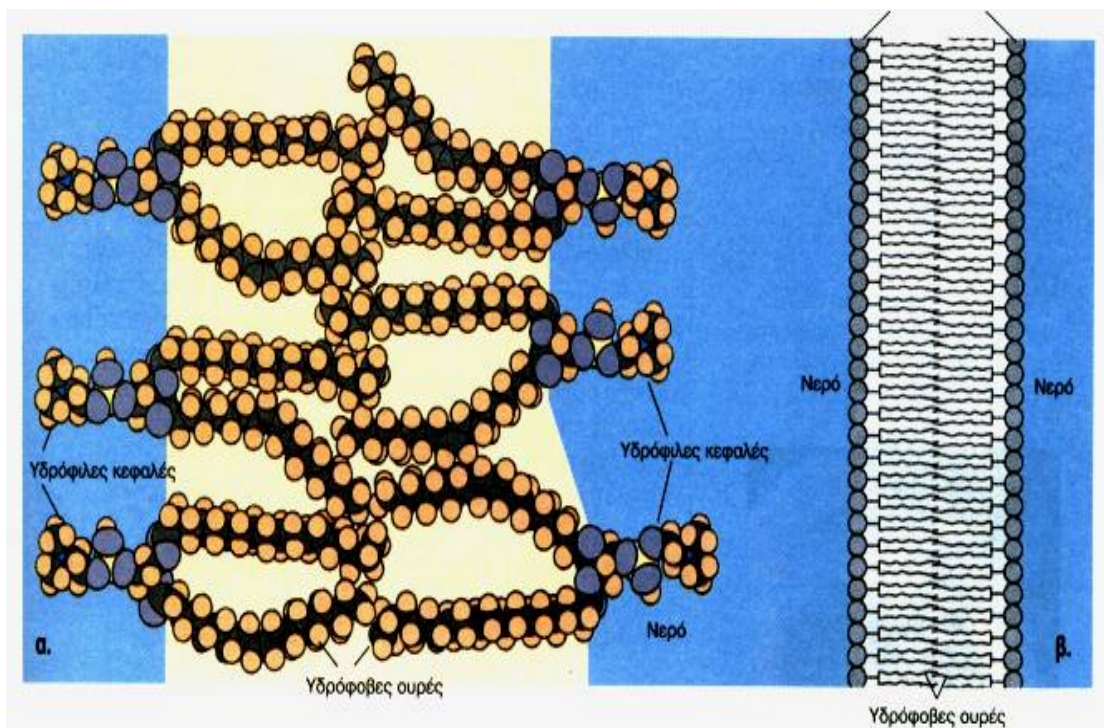


Κύριο χαρακτηριστικό: η κεφαλή του φωσφολιπιδίου είναι **υδρόφιλη** ενώ η ουρά είναι **υδρόφοβη**. Επομένως έχουμε συσσώρευση σε διεπιφάνειες με το υδρόφιλο μέρος μέσα στο νερό και τις υδρόφοβες ουρές να προβάλλουν έξω από την ελεύθερη επιφάνεια του νερού.

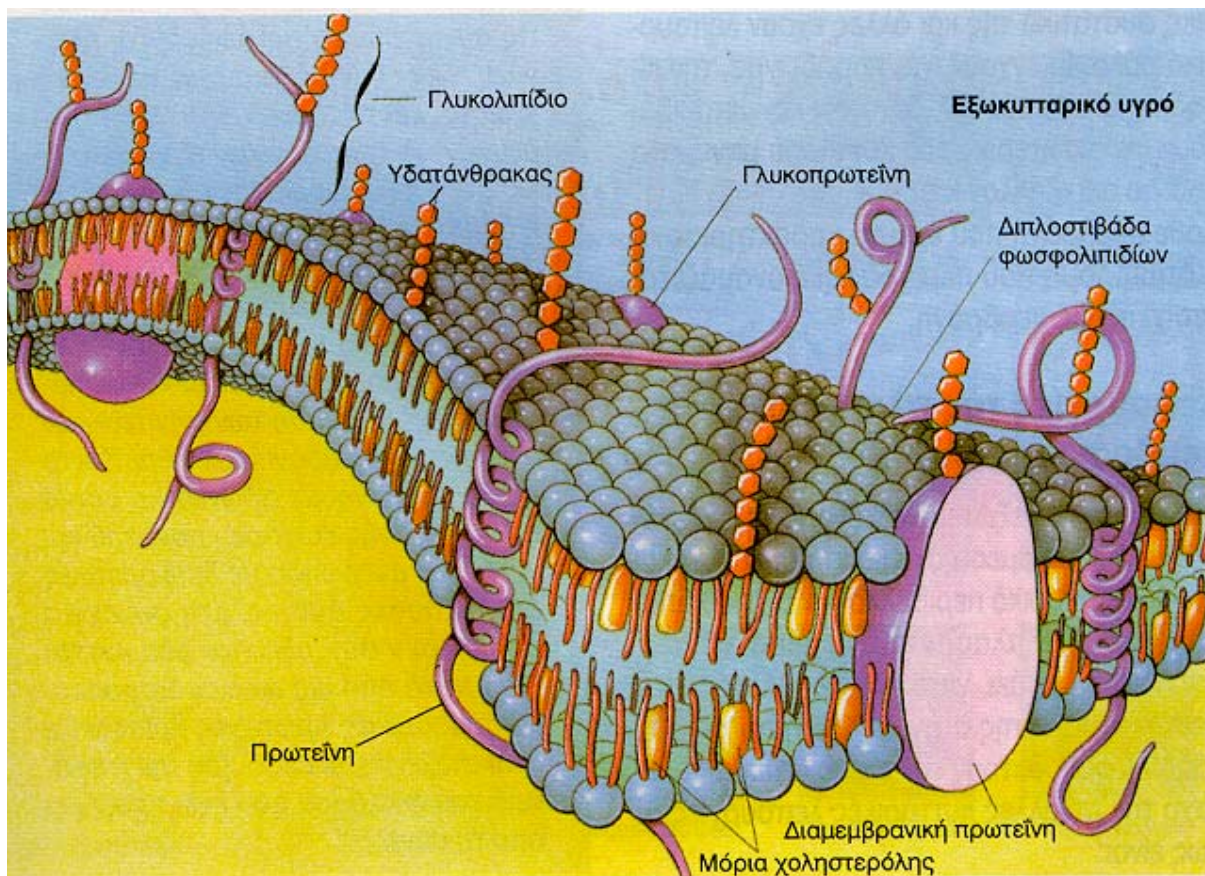
Μπορούν να δημιουργήσουν θερμοδυναμικά σταθερή δομή (**διπλοστιβάδα**) όπου τα μόρια προσεγγίζουν το ένα πολύ κοντά στο άλλο, ώστε το υδρόφοβο μέρος του φωσφολιπιδίου να μην έρχεται σε επαφή με το νερό. Σημαντικό για την συγκρότηση και λειτουργικότητα της **κυτταρικής μεμβράνης**.

Τέλος τα **στεροειδή** διαφέρουν από τα υπόλοιπα λιπίδια γιατί έχουν ένα χαρακτηριστικό σκελετό που αποτελείται από 4 ενωμένους ανθρακικούς δακτυλίους (π.χ., χοληστερίνη, κορτιζόνη, estrogen).

Μια ομάδα στεροειδών, οι **ορμόνες (ορισμένες από αυτές είναι πρωτεΐνες)**, είναι από τους πιο σημαντικούς ρυθμιστές βιοχημικών αντιδράσεων (αποτελεσματικές σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις 10^{-8} M σε ζωικούς ιστούς).



Προσανατολισμός των φωσφολιπιδίων σε υδατικό περιβάλλον: (α) Μέσα στο νερό τα μόρια των λιπιδίων προσανατολίζονται με τις υδρόφιλες κεφαλές προς την πλευρά του νερού και τις υδρόφοβες ουρές τους να συγκλίνουν σε μια προσπάθεια να «αποφύγουν» το νερό. (β) Μια διπλοστιβάδα λιπιδίων, όπως αυτή εμφανίζεται στις κυτταρικές μεμβράνες.



ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι υδατάνθρακες αποτελούν την σπουδαιότερη πηγή ενέργειας για το κύτταρο. Οι υδατάνθρακες χωρίζονται σε μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες και πολυσακχαρίτες.

Η χημική σύσταση των υδατανθράκων είναι: $(\text{CH}_2\text{O})_n$ όπου $n \geq 3$

ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Αποτελούν τους απλούστερους υδατάνθρακες με 3 έως 6 άτομα C. Η σύνθεση τους γίνεται από CO_2 και H_2O μέσω της φωτοσύνθεσης:



Οι μονοσακχαρίτες διαχωρίζονται σε:

- **Αλδόζες** (aldoses): $\text{CHO}-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$
Τριόζες, τετρώζες, πεντόζες, εξόζες (έχουν αντίστοιχα άτομα C)
- **Κετόζες** (ketoses): $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$
Κετοτριόζη, κετοτετρώζες, κετοπεντόζες και κετοεξόζες

ΔΙΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Είναι το αποτέλεσμα της συνένωσης δύο μονοσακχαριτών.

Οι κυριότεροι είναι:

Μαλτόζη	προκύπτει από	{γλυκόζη + γλυκόζη}
Σακχαρόζη	προκύπτει από	{γλυκόζη + φρουκτόζη}
Λακτόζη	προκύπτει από	{γλυκόζη + γαλακτόζη}

- Η μαλτόζη αποτελεί προϊόν της διάσπασης του αμύλου.
- Η σακχαρόζη είναι συστατικό των φρούτων και πηγή γλυκόζης για ζωικούς οργανισμούς.
- Η λακτόζη είναι το σάκχαρο του γάλακτος.

ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Οι πολυσακχαρίτες προκύπτουν από τον πολυμερισμό πολλών μορίων μονοσακχαριτών.

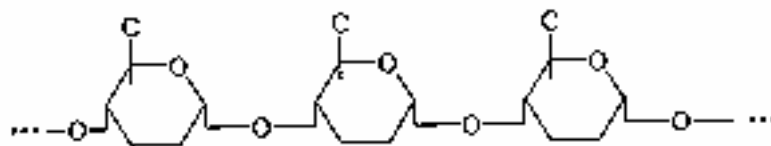
Οι κύριοι πολυσακχαρίτες είναι:

Η **κυτταρίνη**, το **άμυλο** και το **γλυκογόνο**.

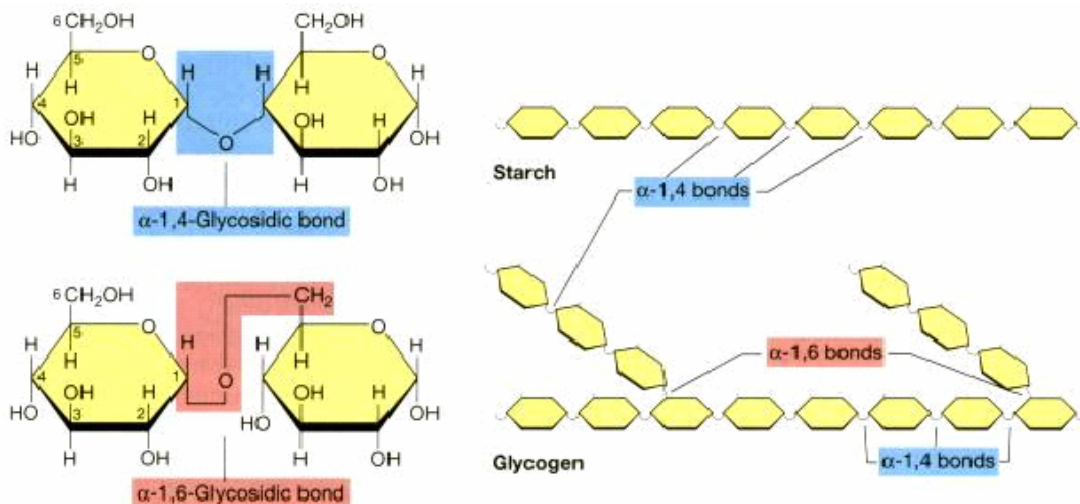
Η **κυτταρίνη** (η πιο διαδεδομένη οργανική ένωση στον κόσμο) είναι το κύριο συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των φυτικών κυττάρων και αποτελεί το κύριο δομικό υλικό των φυτών.

Οι αλυσίδες σχηματίζουν δέσμες και ισχυρά πλέγματα με την δημιουργία δεσμών-H.

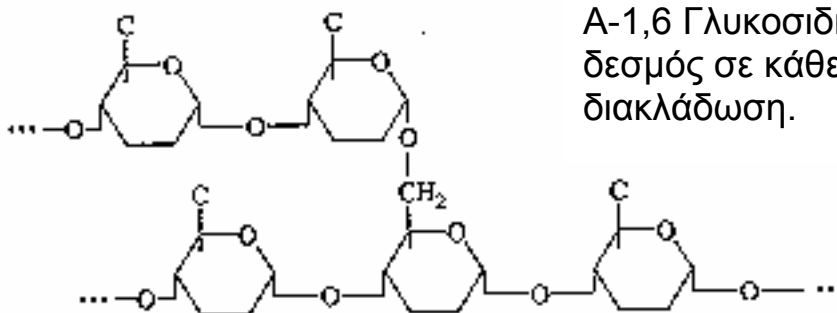
Το **άμυλο** είναι ο αποταμιευτικός (ενέργεια) πολυσακχαρίτης των φυτών. Αποτελείται από δεκάδες χιλιάδες μόρια γλυκόζης που ενώνονται και σχηματίζουν σπειροειδή αλυσίδα.



α-1,4-Γλυκοσιδικός δεσμός
(Glycosidic linkages)



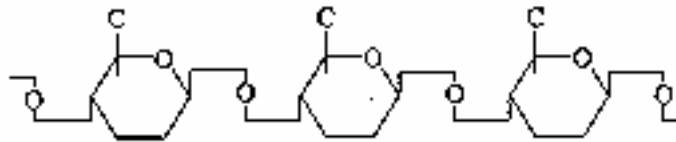
Το **γλυκογόνο** είναι ο αποταμιευτικός πολυσακχαρίτης των ζώων (αποθηκεύεται στους μυς και στο ήπαρ) και των μυκήτων. Αποτελείται από 16-24 μόρια γλυκόζης που ενώνονται και σχηματίζουν διακλαδισμένη αλυσίδα.



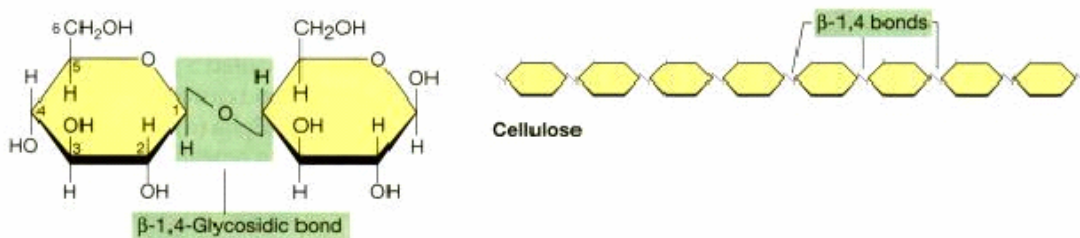
Το άμυλο και το γλυκογόνο όταν διασπαστούν (σχετικά εύκολα με υδρόλυση) αποδίδουν τα μόρια της γλυκόζης που είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας.

Μερική υδρόλυση του αμύλου αποδίδει γλυκόζη, μαλτόζη και δεξτρίνη (dextrin). Οι δεξτρίνες χρησιμοποιούνται σαν πηκτικά υλικά (thickeners).

Η κυτταρίνη διασπάται πολύ πιο δύσκολα και μόνο μερικοί μικροοργανισμοί έχουν το κατάλληλο ένζυμο για την υδρόλυση του.



β-1,4 Γλυκοσιδικός δεσμός



Η υδρόλυση της κυτταρίνης παραμένει ένα σημαντικό πρόβλημα στην προσπάθεια μας να μετατρέψουμε απορρίμματα κυτταρίνης σε καύσιμα ή χρήσιμες χημικές ενώσεις.

ΝΟΥΚΛΕΪΚΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΝΟΥΚΛΕΟΤΙΔΙΑ (NUCLEIC ACIDS & NUCLEOTIDS)

Υπάρχουν δύο είδη νουκλεϊκών οξέων, το **δεσοξυριβονουκλεϊκό (DNA, deoxyribonucleic acid)** και το **ριβονουκλεϊκό οξύ (RNA, ribonucleic acid)**. Οι δομικές μονάδες των νουκλεϊκών οξέων είναι τα **νουκλεοτίδια**.

Τα νουκλεοτίδια προέρχονται από την σύνδεση με ομοιοπολικούς δεσμούς τριών διαφορετικών μορίων, μίας **πεντόζης** (ενός σακχάρου με πέντε άτομα άνθρακα), ενός μορίου **φωσφορικού οξέος** και μίας οργανικής **αζωτούχας ένωσης** (βλέπε σχήμα).

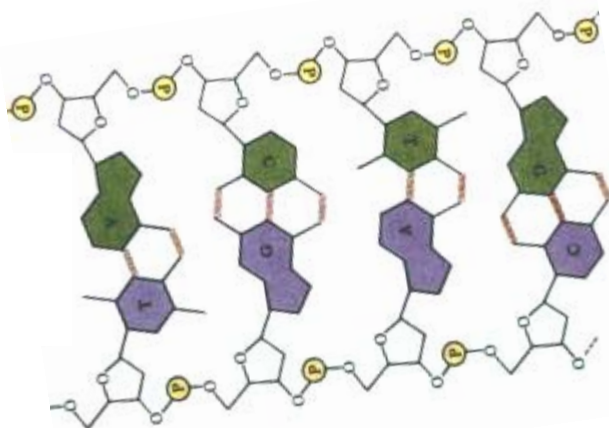


Εικ. 12 Δομή ενός νουκλεοτιδίου

Τα νουκλεοτίδια του **DNA (δεσοξυριβονουκλεοτίδια)** περιέχουν την πεντόζη **δεσοξυριβόζη**, ενώ τα νουκλεοτίδια του **RNA (ριβονουκλεοτίδια)** περιέχουν την πεντόζη **ριβόζη**.

Οι αζωτούχες βάσεις των νουκλεοτιδίων είναι η **αδενίνη (A)**, η **γουανίνη (G)**, η **θυμίνη (T)**, η **κυτοσίνη (C)** και η **ουρακίλη (U)**. Οι αζωτούχες βάσεις αδενίνη και γουανίνη ανήκουν στις πουρίνες (αζωτούχες βάσεις με έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο) ενώ οι άλλες τρεις (θυμίνη, κυτοσίνη και ουρακίλη) ανήκουν στις πυριμιδίνες (αζωτούχες βάσεις με δύο ετεροκυκλικούς δακτυλίους). Η θυμίνη υπάρχει μόνο στο DNA και η ουρακίλη μόνο στο RNA. Οι άλλες τρεις βάσεις αδενίνη, γουανίνη και κυτοσίνη είναι κοινές και για τα δύο είδη των νουκλεϊκών οξέων.

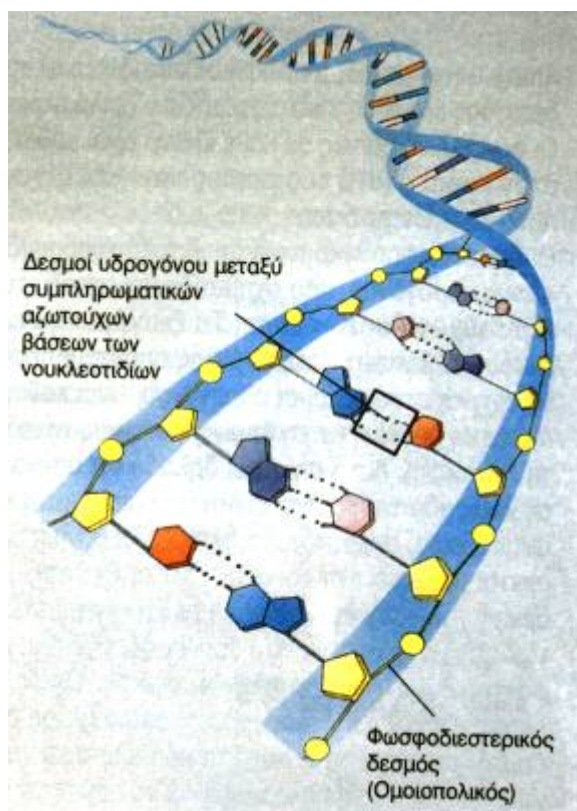
Τα νουκλεοτίδια συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και σχηματίζουν τις **αλυσίδες των πολυνουκλεοτιδίων (κλώνους)**. Το DNA αποτελείται από μία δίκλωνη αλυσίδα που σχηματίζει μία διπλή έλικα σε όλα τα κύτταρα. Εξαιρεση αποτελεί το DNA μερικών ιών που συναντάται υπό μορφή μονόκλωνου μορίου DNA.



Πρωτοταγής δομή του DNA. Δεσμοί υδρογόνου ενώνουν τις δύο πολυνουκλεο-τιδικές αλυσίδες μεταξύ τους (A-T, G-C)

Οι δύο κλώνοι του DNA συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου, που σχηματίζονται μεταξύ των αζωτούχων βάσεων. Δεσμοί υδρογόνου δημιουργούνται μόνο μεταξύ αδενίνης και θυμίνης καθώς και μεταξύ γουανίνης και κυτοσίνης. Αυτά τα ζευγάρια A-T και G-C χαρακτηρίζονται συμπληρωματικά. Οι δεσμοί υδρογόνου σταθεροποιούν την χωροδιάταξη του μορίου.

Η **δευτεροταγής δομή** του DNA είναι μία **διπλή έλικα**. Για την ανακάλυψη της **δευτεροταγούς δομής** του DNA, της **διπλής έλικας**, τιμήθηκαν το 1962 με βραβείο Νόμπελ ο Αμερικάνος Τ. Γουάτσον (James Watson) και ο Άγγλος φυσικός Φ. Κρικ (Francis Crick).

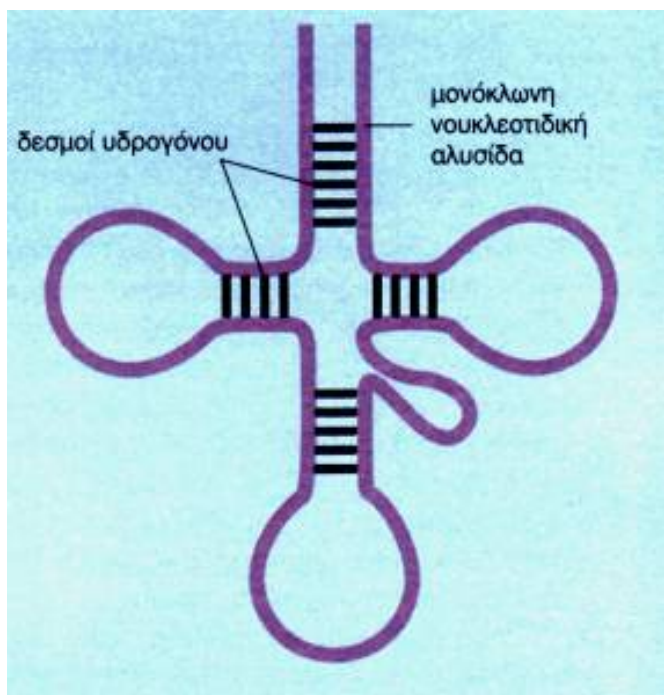


Δευτεροταγής δομή του DNA (διπλή έλικα)

Τα μόρια του DNA φέρουν όλες τις γενετικές πληροφορίες (**το γενετικό υλικό**) ενός κυττάρου. Το DNA βρίσκεται στο πυρήνα των ευκαρυωτικών κυττάρων υπό μορφή χρωματοσωμάτων και εν μέρει στα μιτοχόνδρια και στους χλωροπλάστες, ενώ στα προκαρυωτικά κύτταρα βρίσκεται στο κυτταρόπλασμα.

Το RNA βρίσκεται ως μονόκλωνο μόριο μέσα στα κύτταρα, εκτός από τις περιπτώσεις κάποιων ιών οι οποίοι μπορούν να περιέχουν και δίκλωνο μόριο RNA. Στο μονόκλωνο μόριο του RNA σχηματίζονται επίσης δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μερικών αζωτούχων βάσεων με αποτέλεσμα να σχηματίζει αναδιπλώσεις που του δίνουν την δευτεροταγή του δομή.

Το RNA εμφανίζεται στο κύτταρο σε τρεις διαφορετικές μορφές, **σαν αγγελιαφόρο RNA (mRNA, messenger RNA)**, **σαν μεταφορικό RNA (tRNA, transfer RNA)** και **σαν ριβοσωμικό (rRNA, ribosomal RNA)**. Το mRNA είναι μονόκλωνο συμπληρωματικό μόριο του DNA, περιέχει την γενετική πληροφορία και την μεταφέρει από το DNA στα ριβοσώματα όπου γίνεται η σύνθεση των πρωτεϊνών. Το tRNA μεταφέρει στα ριβοσώματα τα αμινοξέα προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στην σύνθεση των πρωτεϊνών. Είναι υπεύθυνο για την προσαρμογή της γενετικής πληροφορίας από τη γλώσσα των νουκλεοτιδίων στην γλώσσα των αμινοξέων. Το rRNA αποτελεί το σύστημα σύνθεσης των πρωτεϊνών στο κύτταρο. Τα μόρια του rRNA συνδέονται με τις ριβοσωμικές πρωτεΐνες και σχηματίζουν το ριβόσωμα, που είναι το απαραίτητο σωματίδιο για την πρωτεϊνοσύνθεση.



Σχηματική παράσταση πρωτοταγούς δομής ενός tRNA

Μία τέταρτη μορφή RNA εμφανίζεται μόνο στα ευκαρυωτικά κύτταρα και είναι το **μικρό πυρηνικό RNA (snRNA, small nuclear RNA)**. Τα μόρια του snRNA είναι μικρά μόρια που συνδέονται με πρωτεΐνες και σχηματίζουν μικρά ριβονουκλεοπρωτεϊνικά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά λειτουργούν σαν ένζυμα και καταλύουν την λεγόμενη «ωρίμανση» του ευκαρυωτικού mRNA, που είναι η διαδικασία της αποκοπής των εσωνίων (introns) και συρραφής των εξωνίων (exons) στο mRNA.

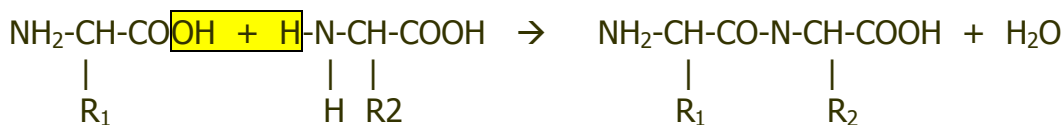
Το RNA βρίσκεται τόσο στον πυρήνα των ευκαρυωτικών κυττάρων όσο και στο κυτταρόπλασμα, στα μιτοχόνδρια και τους χλωροπλάστες.

ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

Οι πρωτεΐνες είναι προϊόντα πολυμερισμού **20 διαφορετικών αμινοξέων** (παρόλο που έχουν ανιχνευτεί πάνω από 170 αμινοξέα στα κύτταρα διαφόρων οργανισμών). Τα 20 αυτά αμινοξέα συνδέονται με διαφορετική αλληλουχία κάθε φορά και δημιουργούν μία τεράστια ποικιλία πρωτεϊνών που ανήκουν σε ιούς, βακτήρια ή ανώτερες μορφές ζωής.

Κάθε **αμινοξύ** αποτελείται από μία αμινομάδα (-NH₂), μία καρβοξυλομάδα (-COOH), ένα άτομο υδρογόνου (-H) και από την πλευρική ομάδα (-R) που έχει και διαφορετική χημική δομή για το κάθε αμινοξύ.

Δύο αμινοξέα ενώνονται μεταξύ τους (δημιουργία ενός **διπεπτιδίου**) με μία αντίδραση συμπύκνωσης (αφαίρεσης H₂O) και τη δημιουργία ενός **πεπτιδικού δεσμού**:



Τα **πολυπεπίδια** αποτελούνται από τον πολυμερισμό τουλάχιστον 50 αμινοξέων.

Παρόλο που η αλληλουχία των αμινοξέων καθορίζει την χημική σύσταση μιας πρωτεΐνης (**πρωτοβάθμια δομή**), καθοριστικό ρόλο στην βιολογική τους δράση παίζουν και ανώτερες δομές.

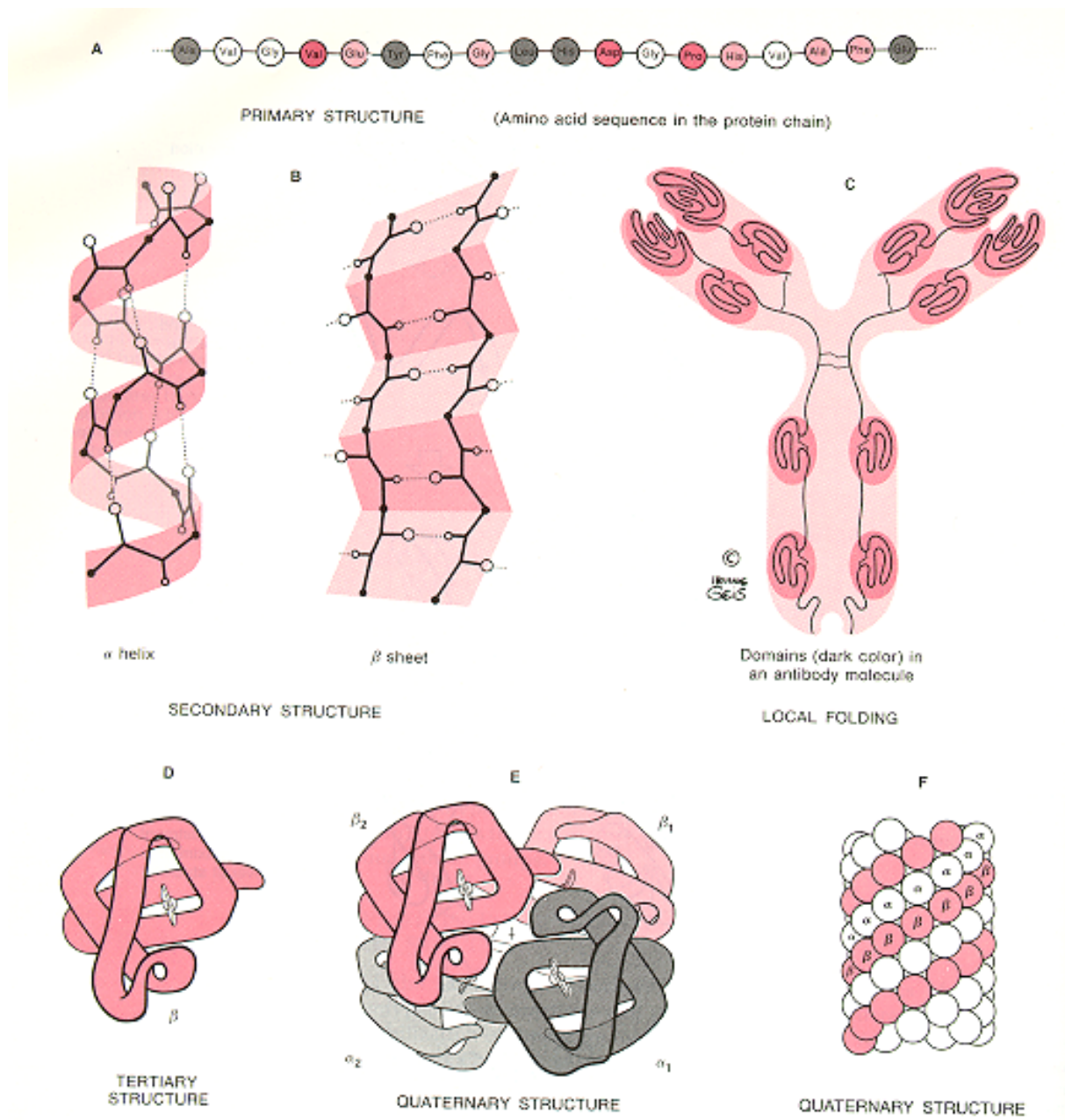
Η **δευτεροβάθμια δομή** αναφέρεται σε δεσμούς υδρογόνου μεταξύ αμινοξέων που γειτνιάζουν. Έχουμε δύο δομές:

- (1) **α-έλικες (α-helices)** όπου ο δεσμός H εμφανίζεται μεταξύ της α-καρβοξυλικής ομάδας και της αμινομάδας -NH γειτονικού αμινοξέος 4 θέσεις παρακάτω, ή *τριπλή έλικα* (triple helix) που αποτελείται από 3 α-έλικες και είναι πολύ σταθερή (σαν έλικα).
- (2) **β-φύλλα (β-pleated sheets)** παράλληλα ή αντιπαράλληλα και σχηματίζονται όταν οι αλυσίδες των αμινοξέων ευθυγραμμίζονται προς την ίδια ή την αντίθετη κατεύθυνση. Είναι πιο σταθερή αυτή η δομή.

Η **τριτοβάθμια δομή** αναφέρεται στην τρισδιάστατη δομή της πρωτεΐνης. Η τρισδιάστατη δομή είναι αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων ομάδων -R που απέχουν σημαντικά. Ο πιο σημαντικός είναι ο δισουλφιδικός δεσμός (...-S-S-...) που δημιουργείται από δύο κυστεΐνες (cysteine) (αμινοξύ με R: -CH₂SH).

Η τριτοβάθμια δομή χάνεται με θέρμανση ή με σημαντική μεταβολή του pH του διαλύματος. Η διεργασία αυτή λέγεται μετουσίωση (denaturation) και υπό ορισμένες συνθήκες είναι αντιστρεπτή. Σημαντικότερη για τα ένζυμα γιατί χάνουν τις καταλυτικές τους ικανότητες!

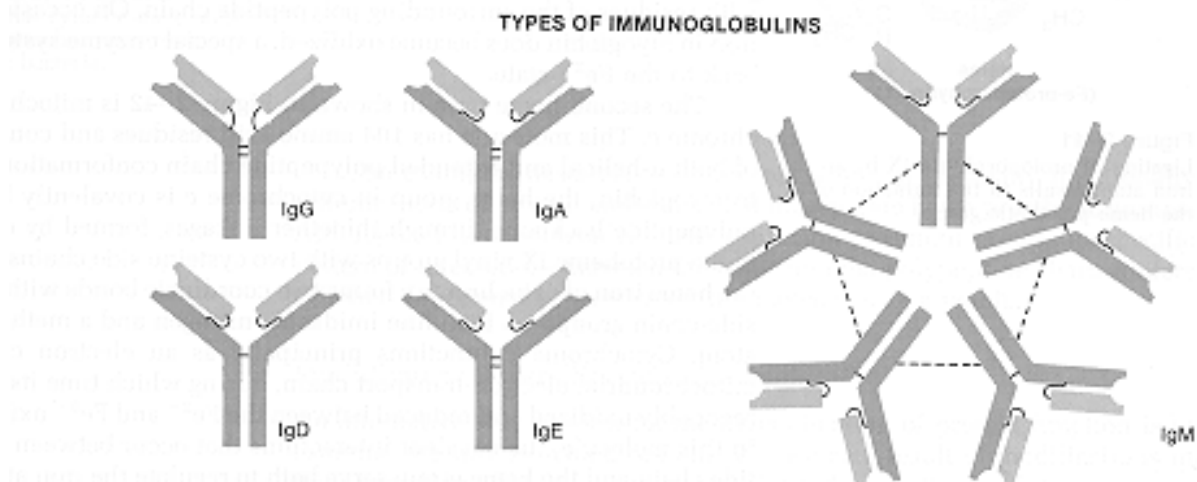
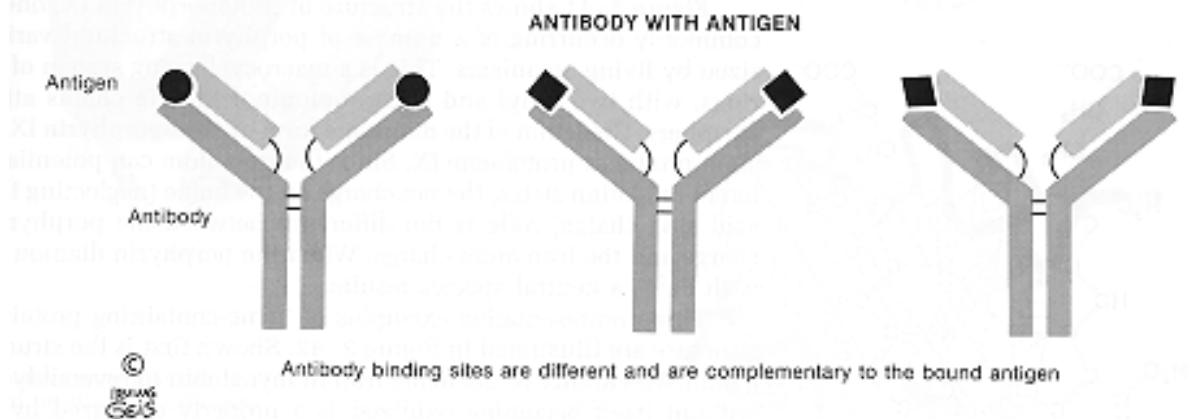
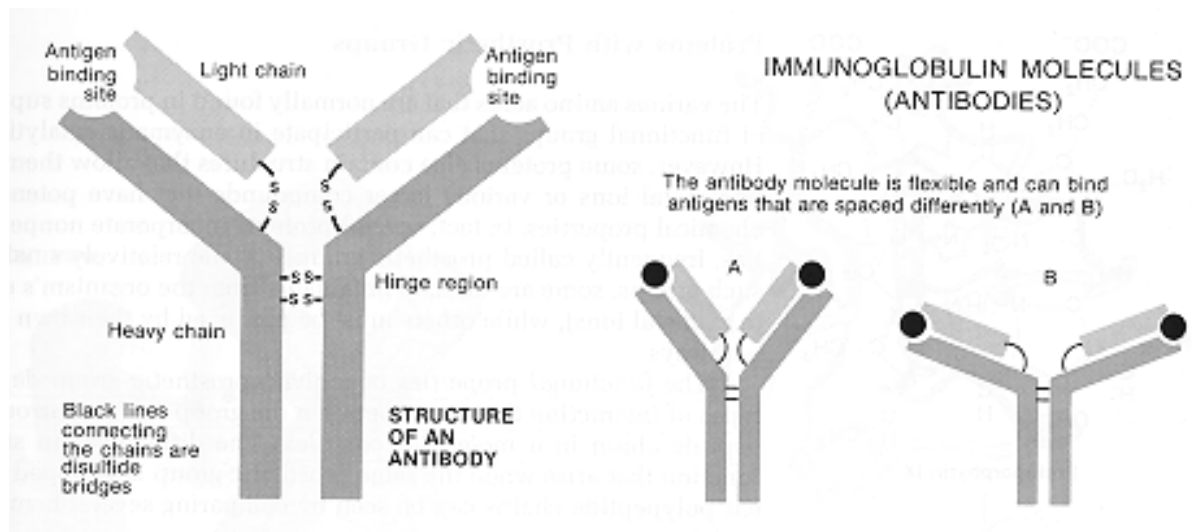
Η **τεταρτοβάθμια δομή** υπάρχει μόνο σε περιπτώσεις που έχουμε πολλαπλές πολυπεπτιδικές αλυσίδες (π.χ., η αιμοσφαιρίνη που αποτελείται από 4 υποομάδες (αίμης) και ένα ιόν σιδήρου).



Το 40% με 70% του ξηρού βάρους των κυττάρων αποτελείται από πρωτεΐνες.

Οι πρωτεΐνες έχουν πολλούς διαφορετικούς ρόλους (λειτουργίες):

1. Δομικές πρωτεΐνες (structural proteins):
Γλυκοπρωτεΐνες (glycoproteins), κολλαγόνο (collagen), κερατίνη (keratin).
2. Καταλυτικές πρωτεΐνες (catalytic proteins):
Ένζυμα
3. Πρωτεΐνες μεταφοράς (transport proteins):
Αιμοσφαιρίνη (hemoglobin), αλβουμίνη ορού (serum albumin).
4. Ρυθμιστικές πρωτεΐνες (regulatory proteins):
Ινσουλίνη (insulin), ορμόνες ανάπτυξης (growth hormones).
5. Προστατευτικές πρωτεΐνες (protective proteins):
Αντισώματα (antibodies), θρομβίνη (thrombin).

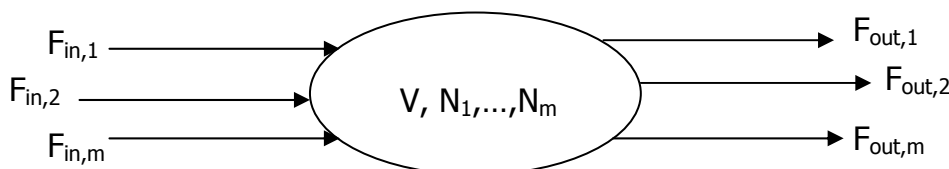


IgG molecules are serum proteins; IgA is found in secretions such as tears. IgE is involved in allergies and IgM (a pentamer) responds most quickly to antigen. IgD appears before IgM as a development marker that is not found in the mature β lymphocyte.

4. ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ – ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ – ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Ισοζύγια μάζας:

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα όγκου V που περιέχει m χημικές ενώσεις (A_1, A_2, \dots, A_m) με αριθμό moles N_1, N_2, \dots, N_m . Εάν συμβολίσουμε με $F_{in,i}$ και $F_{out,i}$ τα εισερχόμενα και εξερχόμενα moles της ουσίας A_i από το σύστημα, το ισοζύγιο μάζας έχει τη μορφή:

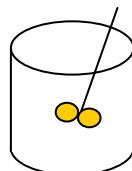


(συσσώρευση των moles της ουσίας A_i)	=	(εισερχόμενα moles της ουσίας A_i ανά μονάδα χρόνου)	-	(εξερχόμενα moles της ουσίας A_i ανά μονάδα χρόνου)	+	(παραγόμενα moles της ουσίας A_i ανά μονάδα χρόνου από χημικές αντιδράσεις)
--	---	--	---	---	---	---

$$\begin{array}{ccccccc}
 d(N_i)/dt & = & F_{in,i} & - & F_{out,i} & + & R_i \\
 [\text{mol/sec}] & & [\text{mol/sec}] & & [\text{mol/sec}] & & [\text{mol/sec}]
 \end{array}$$

Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (*batch reactor*):

$$F_{in,i} = F_{out,i} = 0$$



Εάν επίσης υποθέσουμε ότι είναι καλά αναμεμιγμένος (δηλ. η συγκέντρωση της κάθε ουσίας είναι η ίδια παντού στον αντιδραστήρα όγκου V), τότε

$$\begin{array}{lcl}
 N_i = C_i V & \text{και} & R_i = r_i V \\
 [\text{mol}] = [\text{mol/m}^3] * [\text{m}^3] & & [\text{mol/sec}] = [\text{mol}/(\text{sec} * \text{m}^3)] * [\text{m}^3]
 \end{array}$$

όπου C_i είναι η συγκέντρωση της ουσίας A_i εντός του αντιδραστήρα και r_i είναι ο συνολικός ρυθμός της παραγωγής moles της ουσίας A_i λόγω χημικών αντιδράσεων ανά μονάδα όγκου (βλέπε παρακάτω).

Επομένως το ισοζύγιο μάζας γίνεται:

$$d(N_i)/dt = r_i V \quad \Rightarrow \quad d(C_i V)/dt = r_i V$$

και εάν $V = \text{const.}$ τότε απλοποιείται περισσότερο στην γνωστή εξίσωση:

$$d(C_i)/dt = r_i \quad \Rightarrow \quad C_i(t_f) - C_{i0} = \int_0^{t_f} r_i dt \quad (i=1,2,\dots,m)$$

ή αν μας ενδιαφέρει ο χρόνος της αντίδρασης μέχρι να επέλθει η συγκεκριμένη μεταβολή στην συγκέντρωση από C_{i0} σε $C_i(t_f)$

$$t_f = \int_{C_{i0}}^{C_i(t_f)} \frac{dC_i}{r_i}$$

Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR, CSTBR, chemostat):

Η λειτουργία αυτού του τύπου αντιδραστήρα γίνεται υπό στατικές συνθήκες (steady-state) και είναι πολύ καλά αναμειγμένος (continuous-stirred tank reactor) και επομένως η θερμοκρασία και η συγκέντρωση είναι παντού η ίδια μέσα στον αντιδραστήρα.

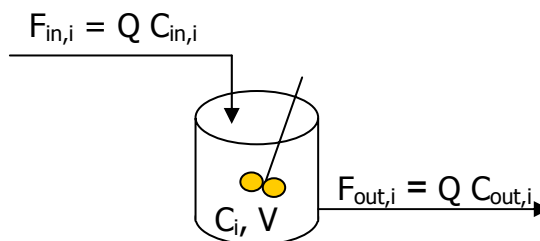
Συμπερασματικά έχουμε:

Λόγω τέλειας ανάμειξης:

$$N_i = C_i V$$

$$C_{out,i} = C_i$$

$$R_i = r_i V$$



Το ισοζύγιο μάζας γίνεται:

$$d(N_i)/dt = F_{in,i} - F_{out,i} + R_i$$

$$d(C_i V)/dt = Q C_{in,i} - Q C_{out,i} + r_i V$$

και αν υποθέσουμε ότι $V=const.$ έχουμε:

$$d(C_i)/dt = (Q/V) C_{in,i} - (Q/V) C_i + r_i$$

Q είναι η ογκομετρική ροή [m^3/sec] των εισερχομένων και εξερχόμενων χημικών ενώσεων (δηλ. θεωρήσαμε ότι $Q = Q_{in} = Q_{out}$ όπου αν η πυκνότητα παραμένει σταθερή συνεπάγεται αμέσως ότι $V=const.$).

Η ανωτέρω διαφορική εξίσωση περιγράφει την δυναμική συμπεριφορά του αντιδραστήρα και είναι πολύ σημαντική για την μελέτη της σταθερότητας λειτουργίας του.

Συνήθως η λειτουργία ενός CSTR γίνεται υπό μόνιμες συνθήκες, και επομένως:

$$d(N_i)/dt = d(C_i)/dt = 0$$

Η εξίσωση σχεδιασμού (υπολογισμού του μεγέθους του αντιδραστήρα) απλοποιείται ως εξής:

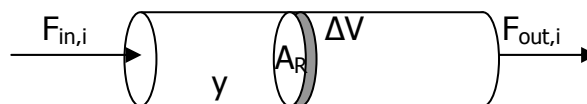
$$V = Q(C_i - C_{in,i}) / r_i$$

όπου ο υπολογισμός του r_i γίνεται στις συνθήκες της εξόδου (ίδιες με αυτές εντός, π.χ., $r_i = kC_i$).

Αυλωτός αντιδραστήρας (tubular reactor, PFR):

Η λειτουργία και αυτού του τύπου αντιδραστήρα γίνεται υπό στατικές συνθήκες (steady-state). Η διαφορά είναι ότι όπως τα αντιδρώντα και τα προϊόντα προχωρούν προς την έξοδο του αντιδραστήρα έχουμε συνθήκες που αλλάζουν συνέχεια. Συνήθως θεωρούμε ότι η ροή εντός του αντιδραστήρα είναι τυρβώδης και επομένως δεν έχουμε στρώματα που κινούνται με διαφορετική ταχύτητα (plug-flow reactor).

$$d(N_i)/dt = F_{in,i} - F_{out,i} + R_i$$



Σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός της αντίδρασης δεν παραμένει σταθερός κατά μήκος του αντιδραστήρα και επομένως για το όρο R_i δεν ισχύει η σχέση $R_i = r_i V$.

Επομένως πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την ολοκληρωμένη μορφή:

$$\frac{dN_i}{dt} = F_{in,i} - F_{out,i} + \int_V r_i dV$$

Για λειτουργία υπό στατικές συνθήκες έχουμε: $d(N_i)/dt = 0$

και το ισοζύγιο μάζας (για ολόκληρο τον αντιδραστήρα) γίνεται:

$$F_{in,i} - F_{out,i} + \int_V r_i dV = 0$$

εάν θεωρήσουμε ένα μικρό κομμάτι του αντιδραστήρα καταλήγουμε στην διαφορική μορφή του ισοζυγίου μάζας:

$$\frac{dF_i}{dy} = A_R r_i$$

Αν αντί για το μήκος του αντιδραστήρα σαν ανεξάρτητη μεταβλητή χρησιμοποιήσουμε τον όγκο του αντιδραστήρα καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i$$

Στοιχειομετρία:

Ας θεωρήσουμε ένα όγκο V εντός του οποίου γίνεται η παρακάτω χημική αντίδραση μεταξύ m χημικών ενώσεων (A_1, A_2, \dots, A_m)



ή γενικότερα θεωρώντας ότι οι συντελεστές μπορεί να είναι και αρνητικοί,

$$\sum_{i=1}^m v_i A_i = 0 \quad \text{δηλ.} \quad v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_{m-1} A_{m-1} + v_m A_m = 0$$

όπου οι *στοιχειομετρικοί συντελεστές* είναι:

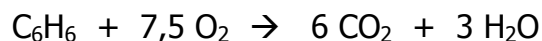
$v_i > 0$ εάν η χημική ένωση A_i είναι προϊόν της αντίδρασης,

$v_i < 0$ εάν η χημική ένωση A_i είναι αντιδρών

$v_i = 0$ εάν η χημική ένωση A_i δεν συμμετέχει στην αντίδραση (αδρανής).

Η ανωτέρω χημική αντίδραση μπορεί να είναι μία απλή (στοιχειώδης) αντίδραση (δηλ. οι συντελεστές παρουσιάζουν απλά μοριακά γεγονότα) ή μια συνολική αντίδραση (πού τα ενδιάμεσα προϊόντα δεν φαίνονται γιατί προκύπτουν από το άθροισμα πολλών στοιχειωδών αντιδράσεων).

Παραδείγματος χάρη, για την συνολική αντίδραση (τέλεια καύση)



Εάν θεωρήσουμε, $A_1 \equiv C_6H_6$, $A_2 \equiv O_2$, $A_3 \equiv CO_2$, $A_4 \equiv H_2O$, τότε οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι: $v_1 = -1$, $v_2 = -7,5$, $v_3 = 6$ και $v_4 = 3$.

Έκταση της αντίδρασης (extent of reaction):

Η *έκταση* της αντίδρασης ξ ορίζεται ως:

$$\xi = (N_1 - N_{10}) / v_1 = (N_2 - N_{20}) / v_2 = \dots = (N_i - N_{i0}) / v_i$$

όπου N_{i0} ($i=1, \dots, m$) αντιπροσωπεύει τον αρχικό αριθμό moles από την ένωση A_i και N_i τον αριθμό των moles την χρονική στιγμή που εξετάζουμε πόσο έχει προχωρήσει η αντίδραση.

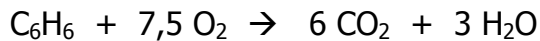
Η έκταση της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη του "i" και *είναι ιδιότητα της αντίδρασης* και όχι των ενώσεων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Αντιπροσωπεύει τον βαθμό που έχει προχωρήσει η αντίδραση.

Επομένως εάν γνωρίζουμε την έκταση της αντίδρασης, ξ , μπορούμε να υπολογίσουμε τα moles από κάθε χημική ουσία:

$$N_i = N_{i0} + v_i \xi \quad (i=1, \dots, m)$$

Σημείωση: Ουσιαστικά η έκταση, ξ , αντιπροσωπεύει των αριθμό των moles που έχουν αντιδράσει από μία χημική ουσία με στοιχειομετρικό συντελεστή 1. Προφανώς η μονάδα μέτρησης του είναι το «mol».

Παραδείγματος χάρη, για την αντίδραση



που θεωρήσαμε, $A_1 \equiv C_6H_6$, $A_2 \equiv O_2$, $A_3 \equiv CO_2$, $A_4 \equiv H_2O$ με $v_1 = -1$, $v_2 = -7,5$, $v_3 = 6$ και $v_4 = 3$, ας υποθέσουμε ότι αρχικά είχαμε:

$$N_{10} = 5 \text{ mol } C_6H_6 \quad \text{και} \quad N_{20} = 50 \text{ mol } O_2$$

και μετά από παρέλευση ορισμένου χρόνου, έχει μετατραπεί το 80% της C_6H_6 . Ζητείται ο υπολογισμός της έκτασης της αντίδρασης και ο αριθμός των moles από κάθε ουσία (υποθέτοντας ότι αρχικά δεν υπήρχε καθόλου CO_2 και H_2O).

Η μετατροπή του C_6H_6 . Ορίζεται ως:

$$\varepsilon_1 = (N_{10} - N_1) / N_{10} \quad [\times 100\%]$$

Επομένως, τα εναπομείναντα moles είναι:

$$N_1 = N_{10} * (1 - \varepsilon_1) = 5 * (1 - 0,80) = 1,0 \text{ mol } C_6H_6.$$

Η έκταση της αντίδρασης είναι:

$$\xi = (N_1 - N_{10}) / v_1 = (1,0 - 5,0) / (-1) = 4 \text{ mol}$$

Για τις υπόλοιπες ουσίες έχουμε:

$$N_i = N_{i0} + v_i \xi \quad (i=2,3,4)$$

Δηλ.

$$N_2 = 50 + (-7,5) * 4 = 20 \text{ mol } O_2$$

$$N_3 = 0 + 6 * 4 = 24 \text{ mol } CO_2$$

$$N_4 = 0 + 3 * 4 = 12 \text{ mol } H_2O$$

Οι αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις (molar basis):

$$C_{10} = N_{10} / (N_{10} + N_{20} + N_{30} + N_{40}) = 5 / (5 + 50 + 0 + 0) = 5 / 55 = 0,0909$$

$$C_{20} = N_{20} / (N_{10} + N_{20} + N_{30} + N_{40}) = 50 / (5 + 50 + 0 + 0) = 50 / 55 = 0,9091$$

$$C_{30} = N_{30} / (N_{10} + N_{20} + N_{30} + N_{40}) = 0 / (5 + 50 + 0 + 0) = 0$$

$$C_{40} = N_{40} / (N_{10} + N_{20} + N_{30} + N_{40}) = 0 / (5 + 50 + 0 + 0) = 0$$

Μετά την μετατροπή του 80% της C_6H_6 οι συγκεντρώσεις είναι:

$$C_1 = N_1 / (N_1 + N_2 + N_3 + N_4) = 1 / (1 + 20 + 24 + 12) = 1 / 57 = 0,0175$$

$$C_2 = N_2 / (N_1 + N_2 + N_3 + N_4) = 20 / (1 + 20 + 24 + 12) = 20 / 57 = 0,3509$$

$$C_3 = N_3 / (N_1 + N_2 + N_3 + N_4) = 24 / (1 + 20 + 24 + 12) = 24 / 57 = 0,4211$$

$$C_4 = N_4 / (N_1 + N_2 + N_3 + N_4) = 12 / (1+20+24+12) = 12 / 57 = 0,2105$$

Εάν είχαμε και την παρουσία αδρανών αερίων, οι παρονομαστές θα ήταν:
($N_{10} + N_{20} + N_{30} + N_{40} + N_{inert}$) και ($N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_{inert}$) αντίστοιχα.

Με την παρουσία των αδρανών μπορούμε να μειώσουμε όλες τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων για να χαμηλώσουμε τον ρυθμό της αντίδρασης... καθώς επίσης και να απομακρύνουμε την παραγόμενη θερμότητα...

Ο *συνολικός αριθμός των moles* μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$N_T = \sum_{i=1}^m N_i = \sum_{i=1}^m (N_{i0} + v_i \xi) = \sum_{i=1}^m N_{i0} + \xi \sum_{i=1}^m v_i = N_{T0} + v \xi \quad (\text{όπου } v = \sum_{i=1}^m v_i)$$

όπου το v είναι η «διαφορά» στους στοιχειομετρικούς συντελεστές.

Όταν το $v > 0$ ή $v < 0$, ο συνολικός αριθμός των moles *αυξάνει ή μειώνεται* όσο προχωράει η αντίδραση. Πολύ σημαντικό για αντιδράσεις που γίνονται στην *αέρια φάση* γιατί μεταβάλλεται η συνολική πίεση του συστήματος ($V = \text{const.}$ & $T = \text{const.}$) ή η ογκομετρική παροχή σε αυλωτούς αντιδραστήρες. Η καταστατική εξίσωση των αερίων μας δίνει την πίεση του συστήματος ($z=1$ για χαμηλές πιέσεις, δηλ. $P < 5 \text{ atm}$):

$$PV = zN_T RT \quad \text{και} \quad P_0 V_0 = z_0 N_{T0} R T_0$$

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{N_T}{N_{T0}} \right) = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(1 + \frac{v \xi}{N_{T0}} \right)$$

Ρυθμός της αντίδρασης:

Ο *ρυθμός* της αντίδρασης r_i ορίζεται ως:

$$r_i = \text{ο αριθμός των moles της ουσίας } A_i \text{ που αντιδρούν ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου [μονάδα μέτρησης: mol-}A_i\text{/(sec}\cdot\text{m}^3\text{)]}$$

όταν $r_i > 0$ αναφερόμαστε σε προϊόντα που παράγονται και $r_i < 0$ σε αντιδρώντα που μειώνονται.

Εάν η αντίδραση γίνεται σε ένα ομογενή αντιδραστήρα σταθερού όγκου V , τότε έχουμε:

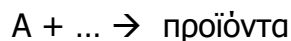
$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(N_{i0} + v_i \xi)}{dt} = v_i \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \rightarrow \boxed{r_i = v_i r}$$

όπου ορίζουμε τον ρυθμό της αντίδρασης $r = (1/V)(d\xi/dt)$ *ανεξάρτητα των αντιδρώντων ή των προϊόντων.*

$$r = \frac{r_1}{\nu_1} = \frac{r_2}{\nu_2} = \dots = \frac{r_m}{\nu_m}$$

Επομένως η μονάδα μέτρησης είναι: mol/(sec*m³)

Αυτός είναι ο λόγος που συχνά για αντιδράσεις τις μορφής:



Αναφερόμαστε στον ρυθμό της αντίδρασης σαν: $(-r_A)$.

Για απλές αντιδράσεις ο ρυθμός της αντίδρασης που εξαρτάται από την θερμοκρασία, την πίεση και την σύσταση, είναι της μορφής:

$$(-r_A) = k \cdot f(C_i)$$

όπου k είναι η κινητική σταθερά που η εξάρτησή της από την θερμοκρασία ακολουθεί την σχέση του Arrhenious:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT)$$

Οι σταθερές A και (E/R) υπολογίζονται πειραματικά με γραμμική παλινδρόμηση (linear regression) του ln(k) προς 1/T:

$$\ln(k) = \ln(A) - (E/R) \cdot (1/T) \quad (E/R: \text{έχει μονάδες βαθμούς Kelvin})$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης (E) αντιπροσωπεύει το ελάχιστο ποσό ενέργειας που πρέπει να έχουν τα μόρια για να γίνει η αντίδραση. Με βάση την κινητική θεωρία των αερίων αποδεικνύεται ότι ο όρος «exp(-E/RT)» αντιστοιχεί στο ποσοστό των μορίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του E.

Η εξάρτηση της σύστασης για απλές χημικές αντιδράσεις της μορφής:

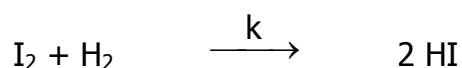


ακολουθεί τον νόμο της κινητικής δράσης μάζας και η τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε ουσία ισούται με τον αριθμό των μορίων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση, δηλ.,

$$(-r_A) = k(C_A)^a(C_B)^b$$

Η συνολική τάξη της αντίδρασης (reaction order) είναι $n=a+b$.

Ένα κλασσικό παράδειγμα απλής χημικής αντίδρασης είναι η αντίδραση παραγωγής HI από I₂ και H₂ στην αέρια φάση:



για την οποία ο ρυθμός της κατανάλωσης του I_2 έχει ως εξής:

$$(-r_{I_2}) = k C_{I_2} C_{H_2}$$

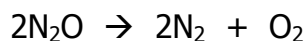
και με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης βρίσκουμε και τους υπόλοιπους ρυθμούς:

$$(-r_{H_2}) = (-r_{I_2}) = k C_{I_2} C_{H_2}$$

$$r_{HI} = 2(-r_{I_2}) = 2k C_{I_2} C_{H_2}$$

Η κινητική της αντίδρασης αναφέρεται στην αλγεβρική συνάρτηση που συνδέει τον ρυθμό αντίδρασης με τα την συγκέντρωση των όλων των ουσιών που λαμβάνουν μέρος. Πολλές φορές ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι πολύπλοκος και αντίστοιχα η κινητική της αντίδρασης δεν ακολουθεί την παραπάνω εξίσωση.

Παραδείγματος χάρη, η αποικοδόμηση του N_2O σε N_2 και O_2 (πάνω από καταλύτη Pt):



η κινητική της αντίδρασης είναι:

$$(-r_{N_2O}) = \frac{k_1 C_{N_2O}}{1 + k_2 C_{O_2}}$$

Σε αυτή την περίπτωση και οι δύο κινητικές σταθερές (k_1 & k_2) εξαρτώνται από την θερμοκρασία και μπορούμε να μιλάμε για «τάξη της αντίδρασης» μόνο κάτω από οριακές περιπτώσεις. Π.χ., όταν η συγκέντρωση του O_2 είναι πολύ χαμηλή τότε

$$(-r_{N_2O}) = \frac{k_1 C_{N_2O}}{1 + k_2 C_{O_2}} \approx \frac{k_1 C_{N_2O}}{1 + 0} = k_1 C_{N_2O}$$

η «φαινομενική» τάξη της αντίδρασης είναι 1 ως προς N_2O και 1 συνολικά.

Ενώ όταν η συγκέντρωση του O_2 είναι πολύ μεγάλη τότε

$$(-r_{N_2O}) = \frac{k_1 C_{N_2O}}{1 + k_2 C_{O_2}} \approx \frac{k_1 C_{N_2O}}{0 + k_2 C_{O_2}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \frac{C_{N_2O}}{C_{O_2}}$$

και η «φαινομενική» τάξη της αντίδρασης είναι 1 ως προς N_2O και -1 ως προς το O_2 .

Η κινητική μιας χημικής αντίδρασης βρίσκεται με μία συγκεκριμένη διαδικασία όπου ξεκινάμε με την παραδοχή αποδεκτών μηχανισμών (κύρια για καταλυτικές αντιδράσεις) και συνεχίζουμε με τον σχεδιασμό πειραμάτων και ανάλυση των πειραματικών

μετρήσεων με στόχο τον αποκλεισμό όλων των μηχανισμών πλην ενός... (sequential experimental design for model discrimination).

Είναι μία επίπονη εργασία που χρησιμοποιεί «στατιστική – θεωρία υποθέσεων» για να απορρίψει εναλλακτικούς μηχανισμούς αλλά δεν υπόσχεται ότι δεν θα απορριφτούν όλοι!...

Οι μονάδες της κινητικής σταθεράς k είναι διαφορετικές ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης. Π.χ., ας θεωρήσουμε την αντίδραση



Αν η τάξη της αντίδρασης είναι μηδενική: $(-r_A) = k$
τότε $[k] = \text{mol}/(\text{sec} \cdot \text{m}^3)$

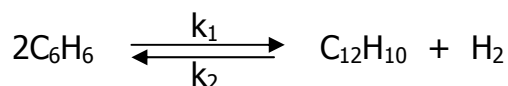
Αν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης: $(-r_A) = k C_A$
τότε $[k] = 1/\text{sec}$

Αν η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης: $(-r_A) = k (C_A)^2$
τότε $[k] = \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{sec})$

Αν η αντίδραση είναι τρίτης τάξης: $(-r_A) = k (C_A)^3$
τότε $[k] = \text{m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{sec})$

Αντιστρεπτές αντιδράσεις:

Ας θεωρήσουμε την μετατροπή δύο μορίων βενζολίου (benzene) σε ένα μόριο διφαινυλίου (diphenyl) και υδρογόνου:



Ο ρυθμός μετατροπής του βενζολίου υπολογίζεται από την διαφορά των δύο αντιδράσεων:

$$r_{\text{benzene}} = r_1 \equiv r_{1,\text{net}} = r_{1,\text{forward}} + r_{1,\text{reverse}}$$

(r_1 είναι ο ρυθμός παραγωγής C_6H_6)

Επειδή οι αντιδράσεις είναι απλές (υποθέτοντας ότι οι σταθερές k_1 & k_2 έχουν οριστεί για το βενζόλιο), έχουμε:

$$r_{1,\text{forward}} = -k_1(C_1)^2$$

$$r_{1,\text{reverse}} = k_2 C_2 C_3$$

και επομένως

$$r_1 = -k_1(C_1)^2 + k_2 C_2 C_3$$

που μπορεί να γραφτεί συναρτήσει της σταθεράς ισορροπίας $K_c (= k_1/k_2)$

$$r_1 = -k_1 \left[C_1^2 - \frac{C_2 C_3}{K_c} \right]$$

Η σταθερά ισορροπίας αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας για ενδόθερμες αντιδράσεις και μειώνεται για εξώθερμες αντιδράσεις.

Πολλαπλές αντιδράσεις:

Για ένα σύστημα n αντιδράσεων και m χημικών ουσιών, η συγκέντρωση της κάθε ουσίας μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση των εκτάσεων ($\xi_j, j=1, \dots, n$):

$$N_i = N_{i0} + \sum_{j=1}^n v_{j,i} \xi_j$$

και ο συνολικός αριθμός των moles:

$$N_T = N_{T0} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n v_{j,i} \xi_j$$

Οι συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών υπολογίζονται από την σχέση

$$C_i = \frac{N_i}{N_T} = \frac{N_{i0} + \sum_{j=1}^n v_{j,i} \xi_j}{N_{T0} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n v_{j,i} \xi_j}$$

Ο συνολικός ρυθμός παραγωγής της ουσίας A_i είναι:

$$r_{Ti} = \sum_{j=1}^n r_{j,i} \quad \text{όπου} \quad r_{j,i} = v_{j,i} r_j$$

όπου r_j είναι ο ρυθμός της αντίδρασης j . Προφανώς $r_j = \varphi(C_1, C_2, \dots, C_m, T, P)$.