

**Termodinamika** – Siltuma kustība: *Grieķu, Latīņu valodas*

**U** - Iekšējā enerģija; **H** – Entalpija, Siltuma saturs;

**S** – Entropija, uz pārmaiņām (būtība, saturs): *Grieķu valodas- en tropos*

**G** – Brīvā enerģija: Gibbsa enerģija, Free: *Angļu*; Freie: *Vācu*

$\Delta H^\circ_A$  – Siltuma standart saturs vielai kJ/mol

$\Delta S^\circ_A$  – Entropijas standart saturs vielai kJ/mol

$\Delta G^\circ_A$  – Brīvās enerģijas standart saturs vielai kJ/mol

$\Delta H_r, \Delta S_r, \Delta G_r$  – Entalpija, Entropija, Gibbsa Enerģijas izmaiņas

$\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_r / T$ siltuma izkļiede; $\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_r + \Delta S_{\text{izkļiedēta}}$ kopējā entropijas izmaiņa reakcijā <b>saistīto enerģiju</b>	$\Delta H_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$ ; $\Delta S_r = \sum \Delta S^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}$ ; $\Delta G_r = \sum \Delta G^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{izejvielas}}$ ; $\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r$ ;
--	--

aprēķina kā  $\Delta S_{\text{kopējā}} \cdot T = -\Delta G_r$  ir negatīva Gibbsa Enerģijas izmaiņa reakcijā

- 1) pozitīva  $\Delta S_{\text{kopējā}} \cdot T > 0$  produktos ir zaudēta brīvā Gibbsa Enerģija;
- 2) negatīva  $\Delta S_{\text{kopējā}} \cdot T < 0$  Enerģija ir uzkrāta reakcijas produktos

Kīmiskais potenciāls  $\mu_A$  vienam molam  $\Delta n_A = 1$  mol **A** vielas ir

$$\mu_A = \Delta G_A / \Delta n_A = \Delta G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln(X_A); \text{ kJ/mol B, C, D vielu}$$

maisījumā  $0 < X_A < 1$  vienmēr ir  $\ln(X_A) < 0$  negatīvs lielums un mol daļas koncentrācijas aprēķins  $X_A = n_A / n_{\text{total}}$  maisījumā

Reakcijas līdzsvara konstantei  $K_{\text{eq}} = \left( \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right)$  ir konstanta vērtība

līdzsvara vielu maisījuma koncentrācijām **X<sub>C</sub>, X<sub>D</sub>, X<sub>A</sub>, X<sub>B</sub>**.

Brīvās enerģijas izmaiņa līdzsvarā veido minimumu. Tas veido

$\sum_{\text{produkti}} - \sum_{\text{izejvielas}}$  starpību nulle  $0 = \Delta G^\circ_r + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$ . Tā kā

Standarta brīvās enerģijas izmaiņu aprēķina ar negatīvu naturālo logaritmu no līdzsvara konstantes **K<sub>eq</sub>**:  $\Delta G^\circ_r = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$

Brīvās enerģijas izmaiņa cilvēka **homeostāzē** nav līdzsvarā un

atšķiras no nulles un koncentrāciju attiecība  $\left( \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right)$  nav konstanta

reakcijā tā pēc:  $\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right) \neq 0$  nav nulle.

## Āris Kaksis **Ķīmiskais potenciāls $\mu$** un **patvaļīgie procesi homeostāze**

**Ķīmiskais potenciāls** rāda kādu **brīvās-gibsa enerģijas  $\Delta G_A$**  daudzumu sistēmā-reakcijā ienes 1 mols pievienotās vielas **A**. Faktiski cik daudz **brīvās enerģijas** ir vienam **1 molam** vielas reakcijas maisījumā. Tas parāda brīvās enerģijas  $\Delta G_A$  daudzumu vienā **1 molā** vielas **A**, ja vielas daudzuma molu skaits ir

$$\Delta n_A = 1 \text{ mol} : \quad \mu_A = \frac{\Delta G_A}{\Delta n_A} = \Delta G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln(X_A) \quad (1-1)$$

**ķīmiskais potenciāls** vielai **A**, kur:  $\Delta G^\circ_A$ , kJ/mol – **ķīmiskais standarta potenciāls** (standarta apstākļos)

$T = 298.15 \text{ K}$ , spiediens  $p = 101.3 \text{ kPa}$ ;  $R = 8.3144 \text{ J/mol/K}$  – universālā gāzu konstante;

$\ln(X_A)$  - naturālais logaritms no koncentrācijas  $X_A$  un  $X_A$ , ja vielas **A** koncentrācija **molu daļās** izteikta kā

$X_A = n_A/n_{\text{kopīgais}}$  un pieņem vērtības starp  $0 < X_A \leq 1$  (nulle un tīra) vielas **A** koncentrācija, kur  $n_A$ , mol – **molu skaits** vielai **A** un  $n_{\text{kopīgais}}$ , mol - kopējais **molu skaits** visām vielām **kopā** ieskaitot ūdeni.

Logaritma vērtība tīrai vielai ir  $\ln(1) = 0$ , kas dod **standarta ķīmiskā potenciāla vērtību**  $\Delta G^\circ_A = \mu_A$ ,

jo  $X_A = 1$  tīras **A** vielas **1 mola** brīvās enerģijas saturs ir  $\Delta G^\circ_A$ ,

lietojot **1 mola** vielas **A** **standarta brīvo veidošanās enerģiju**  $G^\circ_A$  no elementiem.

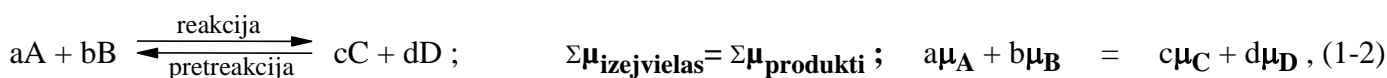
Reakcija norisinās līdz galam vienīgi kamēr reakcijas gala **produktiem** nerodas tieksme pārvērsties atpakaļ **reakcijas izejvielās**. Citiem vārdiem reakcijas **produktiem** ir neievērojami niecīga vai nulles ķīmiskā potenciāla vērtība  $\mu_{\text{produkti}} = 0$ , tieksme pārvērsties atpakaļ **reakcijas izejvielās** **A : A ← x — produkti**

### **Ķīmiskā līdzsvara (equilibrium) termodinamiskie nosacījumi un homeostāze**

Ja reakcijas produktiem ir vērā ņemamas ķīmiskā potenciāla vērtības, tad reakcija nenorisinās turpinoties līdz galam izejvielām simts procentīgi pārvērsties produktos, bet var novērot ķīmiskā līdzsvara iestāšanos.

Līdzsvara stāvoklī izejvielu ķīmisko potenciālu summa kļūst vienāda ar produktu ķīmisko potenciālu summu,

atbilstoši reakcijas ķīmiskajam vienādojumam izejvielas  $aA + bB$  un produkti  $cC + dD$ :



jo vielu koeficienti  $a, b, c,$  un  $d$  nozīmē reizināšanu ar  $\mu$ . Savienojumam **A** ( $A+A+A+\dots$ )= $aA \Rightarrow a\mu_A$  reizes  $a$ . Savienojumi **B, C,** un **D,** kā redzams līdzsvara reakcijas vienādojumā, piedalās reakcijā reizes  $b, c, d$ :

$(B+B+B+\dots) = bB \Rightarrow b\mu_B$ ;  $(C+C+C+\dots) = cC \Rightarrow c\mu_C$ ;

$(D+D+D+\dots) = dD \Rightarrow d\mu_D$  Ķīmiskam potenciālam  $\mu$  tāpat kā vielas daudzumam  $n$  molos ir aditīvas saskaitāmo īpašības, t.i. summējas.

Koncentrācija **X** izejvielām un **produktiem** līdzsvarā definē **līdzsvara konstanti  $K_{eq}$**  (skat. Ķīmiskais līdzsvars). **Ķīmisko potenciālu** summa izejvielām  $\Sigma \mu_{\text{izejvielas}}$  un **produktiem**  $\Sigma \mu_{\text{produkti}}$  līdzsvarā ir vienādi.

Tāpēc brīvās enerģijas izmaiņa reakcijā ir nulle

$0 = \Delta G_{\text{reakc}} = \Sigma \mu_{\text{produkti}} - \Sigma \mu_{\text{izejvielas}}$  un izskaitļojamā negatīvā standarta

$$\text{brīvās enerģijas izmaiņa līdzsvarā ir } -\Delta G^\circ_{\text{reakc}} = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) = R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) ; \quad K_{eq} = \left( \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) \quad (1-3)$$

Āris Kaksis 2016. Rīgas Stradiņa universitāte: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ChemicalPotentialLat.pdf>

$$\Delta G_{\text{reakcija}} = \Delta G^\circ_{\text{reakcija}} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) \neq 0 ; \quad \text{līdzsvarā ir nulle } 0 = \Delta G^\circ_{\text{reakcija}} + R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) \quad (1-4)$$

**homeostāzē**  $(X_D^d \cdot X_C^c) / (X_A^a \cdot X_B^b) \neq K_{eq}$  **atšķiras no līdzsvara konstantes**  $K_{eq} = \left( \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right)$

Mums precīzi jānodala atšķirības starp diviem **2** dažādiem lielumiem: **brīvās-enerģijas izmaiņu,  $\Delta G$**  un **standarta brīvās-enerģijas izmaiņu  $\Delta G^\circ$** . Katrai ķīmiskai reakcijai ir raksturīga **standarta brīvās-enerģijas izmaiņa** uz vienu **1 molu izejvielas**, vai nu pozitīva  $\Delta G^\circ > 0$ , negatīva  $\Delta G^\circ < 0$ , vai dažkārt nulle  $\Delta G^\circ = 0$ , kura atkarīga no reakcijas līdzsvara konstantes  $K_{eq}$  lieluma. **Standarta brīvās-enerģijas izmaiņa  $\Delta G^\circ$**  rāda mums, kurā virzienā un cik tālu dotā reakcija virzīsies, sasniedzot **līdzsvaru**, ja temperatūra ir  $25^\circ \text{ C}$  kā  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ,

un spiediens **p** ir **101.3 kPa (1 atm)** un komponentu koncentrācijas **līdzsvarā** ir **X**. Tātad  $\Delta G^\circ$  ir konstante: tai ir raksturīgi, nemainīt lielumu dotajā reakcijā. Bet **aktuālā brīvās-enerģijas** izmaiņa  $\Delta G$  ir **izejvielu un produktu** koncentrācijas **X** funkcija cilvēka ķermeņa temperatūrā **T = 310.15 K** homeostāzes reakcijās, kura atšķirsies no **standarta apstākļiem** kā definēts iepriekš. Turklāt, katras patvaļīgas reakcijas  $\Delta G$  norises laikā virzienā  $\rightarrow$  uz **līdzsvara** stāvokli izmaiņa  $\Delta G < 0$  vienmēr ir negatīva, un kļūst mazāk negatīva, ja pretreakcija  $\leftarrow$  atsākas, sasniedzot nulli  $\Delta G = 0$  **līdzsvara** stāvoklī ar konstantes  $(X^d \cdot X^c) / (X^a \cdot X^b) = K_{eq}$  vērtību, uzrādot nulles darbu **W = -\Delta G = 0**, jo tiešā reakcija sasniegusi **līdzsvaru**:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  atbilstoši vienādojumam  $\Delta G^\circ_{reakcija} + R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = 0$ .

Studijas „Medicīniskajā ķīmijā”; „Bioķīmijā” Gibbsa brīvās enerģijas izmaiņas  $\Delta G_{reakc} = \Delta H_{reakc} - T \cdot \Delta S_{reakc}$

$\Delta H_{reakc}$ Entalpija	$\Delta S_{reakc}$ Entropija	T Temperatūra	$\Delta G_{reakc}$ Brīvā enerģija	Reakcijas patvaļīgums
izkliedētā enerģija $T \cdot \Delta S_{reakc} > 0$ tiek saistīta apkārtējā vidē, ir izlietota un zaudētā brīvā enerģija $\Delta G_{reakc} < 0$	$\Delta S_{reakc} > 0$ <b>Pozitīva</b> entropija palielinās entropijas izmaiņa pozitīva	<b>sadalīšanās reakcija</b>	<b>AB <math>\rightarrow</math> A + B</b> veidojas lielāks haoss	<b>Patvaļīgajās bioķīmiskajās katabolisma reakcijās</b> patērētā brīvā enerģija $\Delta G_{reakc} < 0$ uztur dzīvības procesus organismos <b>Homeostāzē</b>
<b>1.</b> <b>Endotermiska</b> <b>Pozitīva</b> $\Delta H_{reakc} > 0$	Izkliedētā enerģija rada lielāku haosu $\Delta S_{reakc} > 0$ <b>Pozitīva. Patvaļīgās</b> katabolisma reakcijas Patērē brīvo enerģiju $\Delta G_{reakc} < 0$ dzīvības uzturēšanai organismos $37^\circ C$ kā arī nodrošina siltumu organismiem kā <b>Eksotermiska</b> $\Delta H_{reakc} < 0$ reakcija.	zema T $\downarrow$ $\Delta H_{reakc} >  T \cdot \Delta S_{reakc} $	<b>Pozitīva</b> $\Delta G_{reakc} > 0$ $\Delta H_{reakc} - T \cdot \Delta S_{reakc} > 0$	<b>nepatvaļīga</b> reakcija zemā temperatūrā
		augsta T $\uparrow$ $\Delta H_{reakc} <  T \cdot \Delta S_{reakc} $	<b>Negatīva</b> $\Delta G_{reakc} < 0$ $\Delta H_{reakc} - T \cdot \Delta S_{reakc} < 0$	<b>patvaļīga</b> reakcija augstā temperatūrā
<b>2.</b> <b>Eksotermiska</b> <b>Negatīva</b> $\Delta H_{reakc} < 0$		jebkurā T	<b>Negatīva</b> $\Delta G_{reakc} < 0$ $\Delta H_{reakc} - T \cdot \Delta S_{reakc} < 0$	<b>termodinamiski patvaļīga</b> reakcija jebkurā temperatūrā
Dzīvo šūnu vairošanās un pastāvēšanas nosacījums Dzīvībai	$\Delta S_{reakc} < 0$ <b>Negatīva</b> entropija samazinās entropijas izmaiņa negatīva	<b>sintēzes reakcija</b>	<b>A + B <math>\rightarrow</math> AB</b> organizējas lielāka sakārtotība	<b>Bioķīmiskajās anabolisma reakcijās</b> enerģija akumulējas un organizējas sintezētajās vielās lielākā kārtībā, jo samazina haosa mēru entropiju $\Delta S_{reakc} < 0$ <b>Negatīva</b>
<b>3.</b> <b>Endotermiska</b> <b>Pozitīva</b> $\Delta H_{reakc} > 0$	Sintezētā brīvā enerģija $\Delta G_{reakc} > 0$ <b>Pozitīva</b> uzkrājas vielā <b>fotosintēzē, ATF sintēzē, polipeptīdos jeb olbaltumvielās,</b>	jebkurā T	<b>Pozitīva</b> $\Delta G_{reakc} > 0$ $\Delta H_{reakc} - T \cdot \Delta S_{reakc} > 0$	<b>nepatvaļīga</b> reakcija <b>termodinamiski aizliegta</b> jebkurā temperatūrā
<b>4.</b> <b>Eksotermiska</b> <b>Negatīva</b> $\Delta H_{reakc} < 0$	sintezētajās <b>molekulās,</b> kas nodrošina šūnu dzīvošanu un vairošanos	augsta T $\uparrow$ $ \Delta H_{reakc}  <  T \cdot \Delta S_{reakc} $	<b>Pozitīva</b> $\Delta G_{reakc} > 0$ $\Delta H_{reakc} - T \cdot \Delta S_{reakc} > 0$	<b>nepatvaļīga</b> reakcija augstā temperatūrā
		zema T $\downarrow$ $ \Delta H_{reakc}  >  T \cdot \Delta S_{reakc} $	<b>Negatīva</b> $\Delta G_{reakc} < 0$ $\Delta H_{reakc} - T \cdot \Delta S_{reakc} < 0$	<b>patvaļīga</b> reakcija zemā temperatūrā

Dzīvajā dabā šūnā sintezējamajās vielās ir ļoti nozīmīga brīvās enerģijas uzkrāšana, palielinot  $\uparrow \Delta G_{\text{reakc}} > 0!$   
 Reakcijā negatīva izmaiņa  $\Delta S_{\text{reakc}} < 0$  entropijā un pozitīva izmaiņa  $\Delta G_{\text{reakc}} > 0$  brīvā enerģijā samazina izkļiedēto enerģiju  $T\Delta S \downarrow$  un palielina akumulēto pievadīto  $+Q$  enerģiju, uzkrājot makroerģisko saišu veidā kā brīvo enerģiju  $\uparrow \Delta G_{\text{reakc}} > 0$ .

$$\Delta H_{\text{reakc}} = \uparrow \Delta G_{\text{reakc}} + T \cdot \Delta S_{\text{reakc}} \downarrow$$

Pretēji kā patvaļīgajā reakcijā  $\downarrow \Delta G_{\text{reakc}} < 0$  negatīva brīvās enerģijas izmaiņa ir izkļiedētā (zaudētā) enerģija.

Āris Kaksis 2005. Rīga Stradiņa universitāte 4. lapas puse

<http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamics.pdf>

### Bioķīmisko reakciju piemēri studentu Medicīniskās ķīmijas studijām par Homeostāzi

#### 1. Glikozes un skābekļa zaļo augu fotosintēze $\rightarrow$

Cilvēka  $\leftarrow$  Homeostāze

sarkanās un zilās gaismas fotonu absorbētā enerģija  $E=h\nu$  siltums akumulējas glikozes vielā

$$\Delta H_{\text{reakc}} > 0 = -Q \text{ Endotermiski } \Delta H_{\text{reakc}} = +2805,27 \text{ kJ/mol}$$



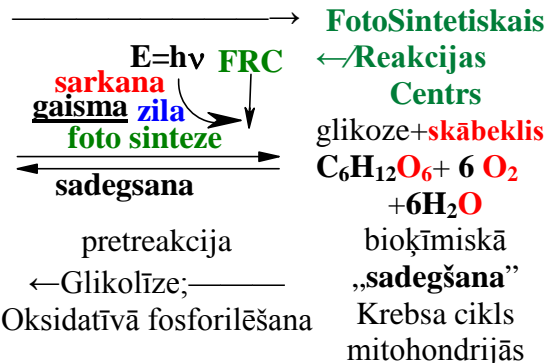
fotosintēze  $\Delta G_r > 0$  ir Endoerģisks  $\Delta G_r = +3040 \text{ kJ/mol}$

brīvā enerģija akumulējas 1 molā citosola glikozes molekulās

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  bioķīmiski glikolīzē un Krebsa ciklā „sadeģ” ar skābekli

$\text{O}_2$  oksidatīvās fosforilēšanās pārvērtību ceļos mitohondrijās.

tiešā reakcija



#### Membrānas potenciāls 3. Lapas puse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/MembraneElektrodsLat.pdf>

(lapas puse 9. <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/OxRedBiologicalW.pdf>)

#### 2. ATPāzes virzīta ATF sintēze (ATF adenozin trifos fāts $\text{ATP}^{4-}$ anjons $\text{pH}=7,36$ mitohondrijā)

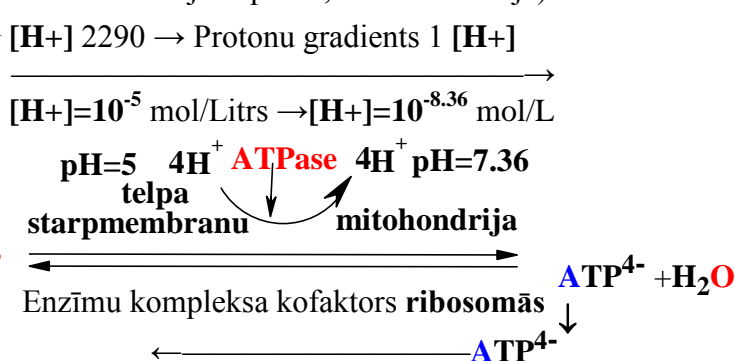
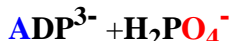
Viena glikozes  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  molekula producē glikolītiski  $[\text{H}^+]$  2290  $\rightarrow$  Protonu gradients 1  $[\text{H}^+]$  un mitohondrijās. Membrānā iebūvētā enzīma

ATPāzes nano dzinējā līdzīgi kā spēkstacijā protonu gradienta virzītā reakcijā rodas kopā 36 ATF

molekulas, akumulējoties brīvai enerģijai

$$\Delta G_{\text{reakc}} = +30,5 \text{ kJ/mol}$$

vienā molā  $\text{ATP}^{4-}$  molekulu

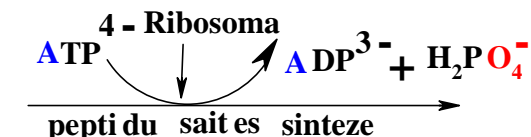
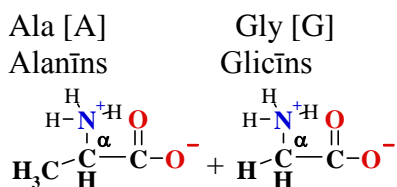


#### 3. ir brīvās enerģijas $\text{ATP}^{4-}$ pārņemšana un uzkrāšana $\Delta G_{\text{reakc}} = +17,2 \text{ kJ/mol}$ peptīdu saitē $\downarrow$

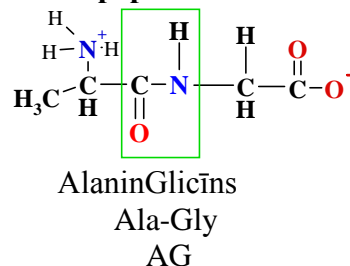
veidojoties olbaltumvielai ribosomās:  $\text{ala} + \text{gly} \rightarrow \text{ala-gly} + \text{H}_2\text{O}$ .

Vienā molā peptīdu saites uzkrājas brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{reakc}} = +17,2 \text{ kJ/mol}$ .

Ribosoma sasaista peptīdu sintēzi ar ATF hidrolīzi: brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{hidrolīze}} = -30,5 \text{ kJ/mol}$  atļauj pārņemt un..uzkrāt  $\Delta G_{\text{reakc}} = +17,2 \text{ kJ/mol}$  brīvo enerģiju reakcijā uz vienu molu peptīdu saišu



ATF hidrolīze ir patvaļīga  $\Delta G = -30,5 \text{ kJ/mol}$  un summārā reakcija arī kopumā ir  $\downarrow$  patvaļīga, jo summā  $\Delta G_{\text{reakc}} < 0$  negatīva  $\Delta G_{\text{reakc}} = +17,2 - 30,5 = -13,3 \text{ kJ/mol}$



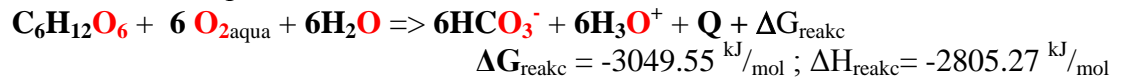
# Sintēzes un dekompozīcijas reakcijas četri veidi bioķīmijā

## Sintēzes un dekompozīcijas: hidrolīzes, bio oksidēšanas reakcijas

### 1. EKSOTERMISKA, EKSOERĢISKA SADALĪŠANAS REAKCIJA BIOOKSIDĒŠANA un HIDROLĪZE

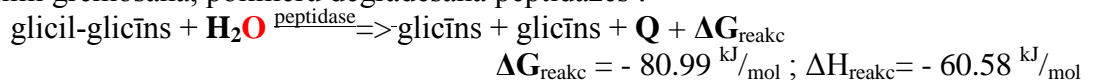
3. un 4. lapa: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamics.pdf>

Oksidoreduktāzes E.1 klases enzīmi, piemēram, oksidatīva fosforilēšana:

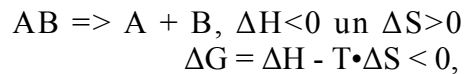


2. un 3. lapa: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/08ThGlyGlyH2OCRC10LatSol.pdf>

E.2 klases hidrolāzes enzīmi gremošana, polimēru degradēšana peptidāzes:



Reakciju vispārīgā veidā var uzrakstīt kā:



var redzēt, ka pirmā komponente  $\Delta H$  ir negatīva.  $\Delta S$  ir pozitīvs, bet ar mīnusa zīmi pirms saskaitāmā, otrā komponente -  $T \cdot \Delta S$  arī ir negatīva. Tas nozīmē, ka  $\Delta G$  vienmēr ir negatīvs šī veida reakcijās.

**Secinājums:** eksotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga jebkuros apstākļos. .

### 2. EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJA

**Eksotermisku sintēzes reakciju** vispārīgā veidā var uzrakstīt kā:



Pirmā komponente  $\Delta H$  izteiksmē ir negatīva, bet otrā ir pozitīva ( $\Delta S$  ir negatīvs, bet ar mīnusa zīmi). Tā kā viena komponente ir pozitīva, bet otrs negatīvs, rezultāts  $\Delta G$  ir negatīvs, ja negatīvā komponenta  $\Delta H$  absolūtā vērtība ir lielāks par pozitīvo komponentu ( $-T \Delta S$ ):

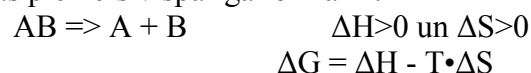
$$|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$$

Tas ir iespējams, ja temperatūra ir pietiekoši zema kā cilvēka ķermeņa temperatūrā 310,15 K.

**Secinājums:** sintēzes eksotermiska reakcija ir patvaļīga pietiekami zemās temperatūrās.

### 3. ENDOTERMISKA, EKSOERĢISKA SADALĪŠANĀS REAKCIJA

Endotermiskas sadalīšanās reakcijas piemērs vispārīgā formā ir:



Pirmā komponente  $\Delta H$  izteiksmē ir pozitīva, bet otrā  $-T \cdot \Delta S$  negatīva, jo entropija ir pozitīva, bet mīnusa zīme izteiksmē pārvērš otro komponenti izteiksmē par negatīvu.

Gibsa enerģijas izmaiņa  $\Delta G$  var būt negatīva (un reakcija var būt patvaļīga), ja negatīvā komponente ir lielāka par pozitīvo:

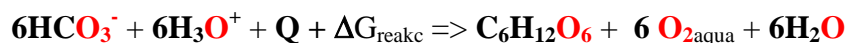
$$|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$$

Endotermiska dekompozīcijas reakcija ir patvaļīga pietiekoši augstās temperatūrās.



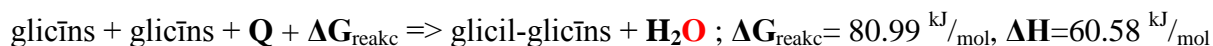
#### 4. ENDOTERMISKA, ENDOERGISKA SINTĒZES REAKCIJA

Oksidoreduktāzes E.1 klases enzīmi, piemēram, fotosintēzē:  $\Delta G_{\text{reakc}} = 3049.55 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{\text{reakc}} = 2805.27 \text{ kJ/mol}$



1. lapa: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/PhotoSynthesis15.pdf>

Olbaltumvielu peptīdu saites sintēzē hidrolāzes klases E.2 enzīmi šūnu ribosomās:



4. lapa : <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/08ThGlyGlyH2OCRC10LatSol.pdf>

Reakciju vispārīgā veidā var uzrakstīt kā:



Abas komponentes  $\Delta G$  izteiksmē ir pozitīvas tā pēc summa  $\Delta G$  ir pozitīva jebkurā temperatūrā.

Šī tipa reakcijas nenotiek patvaļīgi - citiem vārdiem,

*Endotermiska, endoerģiska sintēzes reakcija ir termodinamiski aizliegta  $\Delta G > 0$ .*

Piezīme: 1, 4 un 2, 3 ir pretreakcijas. Papildus divi **secinājumi**:

- 1) Ja tiešā reakcija ir patvaļīga, tad pretreakcija ir termodinamiski aizliegta. (1, 4 reakcijas)
- 2) Ja tiešā reakcija ir patvaļīga pie augstām temperatūrām, pretreakcija ir patvaļīga pie zemām temperatūrām. (2, 3 reakcijas)