

## Ķīmiskais potenciāls $\mu$ un 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)  $T = 298.15 \text{ }^\circ\text{K}$ , 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.

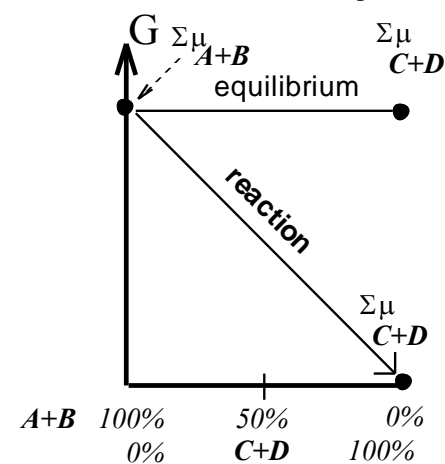
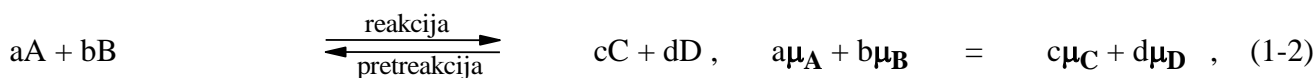
Logaritma vērtība tīrai vielai ir  $\ln(1) = 0$ , kas dod **standarta ķīmiskā potenciāla vērtību**  $\Delta G^\circ_A = \mu_A$ , jo  $X_A = 1$  tīras **A** vielas **1 mola** brīvās enerģijas saturs ir  $\Delta G^\circ_A$ ,

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.

Ja reakcijas produktiem ir vērā ņemamas ķīmiskā potenciāla vērtības, tad reakcija nenorisinās turpinoties līdz galam izejvielām simts procentīgi pārvērstoties 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  $\mu$   $a$  reizes molekulas **A** ( $A+A+A+\dots$ ) =  $aA = a\mu_A$  un tāpat **B, C**, un **D**, kā redzams līdzsvara reakcijas vienādojumā, piedalās reakcijā reizes  $b, c, d$ :  
 $(B+B+B+\dots) = bB = a\mu_B$   
 $(C+C+C+\dots) = cC = a\mu_C$   
 $(D+D+D+\dots) = dD = d\mu_D$  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:

$$\Sigma\mu_{\text{izejvielas}} = \Sigma\mu_{\text{produkti}} ;$$

un brīvās enerģijas izmaiņa reakcijā ir  $\Delta G_{\text{reakcija}} = \Sigma\mu_{\text{produkti}} - \Sigma\mu_{\text{izejvielas}}$ .

Tā kā **ķīmisko potenciālu** summa līdzsvarā ir vienādi  $a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$ , tad

$$a(\Delta G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln(X_A)) + b(\Delta G^\circ_B + R \cdot T \cdot \ln(X_B)) = c(\Delta G^\circ_C + R \cdot T \cdot \ln(X_C)) + d(\Delta G^\circ_D + R \cdot T \cdot \ln(X_D))$$

$$(a \cdot \Delta G^\circ_A + b \cdot \Delta G^\circ_B) - (d \cdot \Delta G^\circ_D + c \cdot \Delta G^\circ_C) = R \cdot T \cdot \{ [c \cdot \ln(X_C) + d \cdot \ln(X_D)] - [a \cdot \ln(X_A) + b \cdot \ln(X_B)] \}$$

$$-\Delta G^\circ_{\text{reakcija}} = -[(d \cdot \Delta G^\circ_D + c \cdot \Delta G^\circ_C) - (a \cdot \Delta G^\circ_A + b \cdot \Delta G^\circ_B)] = R \cdot T \cdot \{ [\ln(X_D^d) + \ln(X_C^c)] - [\ln(X_A^a) + \ln(X_B^b)] \}$$

$$-\Delta G^\circ_{\text{reakcija}} = - [\Sigma\Delta G^\circ_{\text{produkti}} - \Sigma\Delta G^\circ_{\text{izejvielas}}] = R \cdot T \cdot \{ \ln(X_D^d \cdot X_C^c) - \ln(X_A^a \cdot X_B^b) \}$$

$$-\Delta G^\circ_{\text{reakcija}} = - [\Sigma\Delta G^\circ_{\text{produkti}} - \Sigma\Delta G^\circ_{\text{izejvielas}}] = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right)$$

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

Katrā summā a, b, c, un d ir molekulu A, B, C, un D skaits reakcijā, **līdzsvara konstante**  $K_{eq}$  ir izteiksme (1-3), kurā  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$ , un  $X_D$  ir reakcijas **līdzsvara** stāvokļa komponentu koncentrācijas **mol daļās**.

Ja reakcijā nav **līdzsvara** stāvoklis, tad tendenci virzīties līdzsvara virzienā vada spēki, kuru lielumu var izteikt kā **brīvās-enerģijas** izmaiņu reakcijā  $\Delta G_{reakcija}$ . **Standarta apstākļos** (298.15 K vai 25 °C), kad izejvielas un produkti ir izteikti koncentrācijas **mol daļās** vai gāzveida vielām parciāliem spiedieniem kopīgā spiediena summā  $p_{kopīgais} = 101.3 \text{ kilopaskāli (kPa)}$  vai **1 atm**. Virzītājspēki, kuri vada reakciju līdzsvara virzienā, ir definēti kā **standarta brīvā-enerģijas** izmaiņa  $\Delta G^\circ_{reakcija}$ . Ar šo definīciju reakcijas **standarta stāvoklī** ietilpstošie ūdeņraža joni  $X_{H_3O^+}$  ar **pH** veido konstantes lielumu izteiksmē  $\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} = K_{eq}$ . Vairums bioķīmisko reakciju notiek buferētos ūdens šķīdumos ar **pH = 7.36** (asins plazmā); abi **pH** un ūdens koncentrācija [ $H_2O$ ] (**55.346 M**) ir **konstantes**. Aprēķinos bioķīmiķi atšķirīgos **standarta stāvokļos** lieto koncentrāciju ūdeņraža jonam [ $H_3O^+$ ] =  $10^{-7.36} \text{ M}$  (**pH = 7.36**) un ūdenim [ $H_2O$ ] = **55.346 M**. Reakcijās, kurās iesaistīts  $Mg^{2+}$  (ieskaitot vairums reakcijas kurās **ATP** ir substrāts), magnija jonu koncentrācija šķīdumos ir konstanta **1 mM =  $10^{-3} \text{ M}$** , bet tas nav svarīgi, jo magnija  $Mg^{2+}$  joni parasti ir katalizatori un tāpēc neietekmē **līdzsvara** konstantes lielumu  $K_{eq}$ . Konstantes veidotas uz **bioķīmiskajos standarta stāvokļos** tiek sauktas par **standarta transformētām konstantēm** un tās apzīmē ar nulles indeksu (t.i.,  $\Delta G_o$  un  $K_{oeq}$ ), lai atšķirtu tās no **normālām konstantēm**, kuras lieto pētnieciskajos aprēķinos. Termodinamikā un vairumā mācību grāmatu simbols  $\Delta G_o$  ir aprēķināts no simbola  $\Delta G^\circ$  lietojot **transformētās konstantes**. Izmaiņu rekomendē ķīmiķu un bioķīmiķu starptautiskā komisija, uzsverot **līdzsvaram** izraudzītās **transformētās brīvās enerģijas**  $\Delta G_o$  kritērija nozīmi. Pēc vienošanās  $H_2O$ ,  $H_3O^+$  ( $Mg^{2+}$  izņemot kā katalizatoru) **izejvielu** vai **produktu** koncentrācijas netiek iekļautas vienādojumos kā 1-3, bet ir iekļautas konstantēs  $\Delta G_o$  un  $K_{oeq}$ .

Tāpat kā  $K_{oeq}$  ir katras ķīmiskās reakcijas raksturojoša konstante, tā arī  $\Delta G_o$  ir konstante. Kā ir minēts Vispārīgās ķīmijas kursā (par līdzsvaru un II otro Termodinamikas likumu), tur ir parādīta vienkārša sakarība starp  $K_{oeq}$  un  $\Delta G_o$  – sakarība starp reakcijas enerģiju un vielas daudzumu attiecību. Ķīmiskās reakcijas **standarta brīvā-enerģijas**  $\Delta G^\circ$  izmaiņa ir vienkārša matemātiska alternatīva līdzsvara konstantes  $K_{eq}$  izteiksmei. **Līdzsvara** konstante dotai ķīmiskai reakcijai ir  $K_{eq} = 1.0$ , tad **standarta brīvā-enerģijas** izmaiņa reakcijā ir  $\Delta G^\circ = 0$ . **nulle**, jo naturālais logaritms no 1 ir  $1 \ln(1) = 0$  nulle. Ja  $K_{eq}$  reakcijai ir lielāks par **>1.0**, tās  $\Delta G^\circ < 0$  ir negatīvs. Ja  $K_{eq}$  ir mazāks par **<1.0**,  $\Delta G^\circ > 0$  ir pozitīvs. Tā kā sakarība starp  $\Delta G^\circ$  un  $K_{eq}$  ir eksponenciāla, relatīvi mazas  $\Delta G^\circ$  izmaiņas atbilst lielām  $K_{eq}$  vērtību izmaiņām.

Svarīgi no citas puses ir zināt **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņas vērtību  $\Delta G^\circ$ .  $\Delta G^\circ$  vērtība ir starpība starp **brīvās-enerģijas** saturu **produktos** un **brīvās-enerģijas** saturu **izejvielās standarta apstākļos** (1-3). Kad  $\Delta G^\circ = G_2 - G_1 < 0$  ir negatīvs, **produktu**  $G_2$  satur mazāku  $\downarrow$  **brīvās** enerģijas daudzumu nekā **izejvielas**  $G_1$  un reakcija notiek **patvaļīgi standarta apstākļos**; visas ķīmiskās reakcijas tiecas pārvērsties virzienā, kurā **sistēmas** brīvā enerģija  $G_2$  samazinās  $\downarrow$ . Pozitīva vērtība  $\Delta G^\circ = G_2 - G_1 > 0$  nozīmē, ka reakcijas **produkti**  $G_2$  satur lielāku  $\uparrow$  **brīvās** enerģijas daudzumu, kā **izejvielas**  $G_1$ , un šādā reakcijā **produkti** ar  $G_2$  saturu tiecas pārvērsties **izejvielās** pretreakcijas virzienā  $\leftarrow$  ar  $G_1$  saturu: **izejvielas**  $\leftarrow$  <sup>pretreakcija</sup> **produkti**.

Kā piemēru, veicam vienkāršu aprēķinu reakcijas **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņai  $\Delta G^\circ$  katalizētu ar enzīmu **fosfo-gliko-mutāzi** (**glikozes** saīsinātais trīs burtu simbols ir **Glc**):

**Glc 1-fosfāts**  $\longrightarrow$  **Glc 6-fosfāts**

Ķīmiskā analīze parāda, ka vienalga, vai mēs sākam ar **20 mM glikozes 1-fosfātu** (bet bez **glikozes 6-fosfāta**), vai sākam ar **20 mM glikozes 6-fosfātu** (bet bez **glikozes 1-fosfāta**), sasniedzot **līdzsvaru** maisījums saturēs **1 mM glikozes 1-fosfātu** un **19 mM glikozes 6-fosfātu** pie **25 °C** temperatūras. Atcerēsimies, ka **enzīmi** neietekmē **līdzsvara** stāvokli reakcijā; tie galvenokārt palielina ātrumu tā sasniegšanai. No šiem datiem var izskaitļot **līdzsvara** konstanti un **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņu:

$K_{eq} = [\text{Glc 6-fosfāts}]/[\text{Glc 1-fosfāts}] = 19 \text{ mM}/1 \text{ mM} = 19$  līdzsvars iestājies tiešās reakcijas virzienā pa labi  $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -R \cdot T \cdot \ln(19) = -7.296 \text{ kJ/mol}$  reakcija ir patvaļīga, jo **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņa  $\Delta G^\circ < 0$  ir negatīva, ja reakcija sākas ar **glikozes 1-fosfātu** un pārvēršas **glikozes 6-fosfātā**, konversijas procesā ar brīvās enerģijas zaudēšanu  $\downarrow$  (atbrīvošanos) no **glikozes 1-fosfāta** līdz **glikozes 6-fosfātam**.

No **glikozes 6-fosfāta** pretreakcijā - konversijas procesā **Glc 1-fosfāts**  $\xleftarrow{\text{pretreakcija}}$  **Glc 6-fosfāts** ,  $\Delta G^\circ = 7.296 \text{ kJ/mol}$  ir identiska izmaiņas vērtība, bet ar pretēju zīmi – pozitīva, reakcija nepatvaļīga.

Aktuālā brīvās-enerģijas izmaiņas atkarība no izejvielu un produktu koncentrācijām **homeostāzē**

Tabulā 1-1 pārstāvētas **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņas  $\Delta G^\circ$  dotajām ķīmiskajām reakcijām. Jāatzīmē, ka vienkāršo **esteru, amīdu, peptīdu, un glikozīdu**, kā arī **pārkārtošanās un izdalīšanas, hidrolīzes** reakcija dod relatīvi nelielu **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņu  $\Delta G^\circ$ , turpretī **skābju anhidrīdu hidrolīzes** reakcija notiek ar relatīvi lielu **standarta brīvās-enerģijas**  $\Delta G^\circ$  samazināšanos ↓. Organisko vielu kā **glikozes** vai **palmitāta** pilnīgai **oksidēšanās** līdz **CO<sub>2</sub>** un **H<sub>2</sub>O**, kuras šūnās norisinās vairākās stadijās, realizējas ar ļoti lielu **standarta brīvās** enerģijas  $\Delta G^\circ$  samazināšanos ↓. Tomēr, **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņas  $\Delta G^\circ$  tādas kā dotas tabulā 1-1 parāda cik daudz **brīvās** enerģijas ir pieejama reakcijā **standarta apstākļos** no viena **1 mola** izejvielas. Aprēķinot enerģijas atbrīvošanos **reālas šūnas homeostāzes (stacionāros) apstākļos** ir jālieto izteiksme **aktuālās brīvās** enerģijas izmaiņas  $\Delta G_{\text{reakcija}}$  aprēķināšanai.

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

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<sub>eq</sub>** lieluma. **Standarta brīvās-enerģijas** izmaiņa  $\Delta G^\circ$  rāda mums, kurā virzienā un cik tālu dotā reakcija virzīsies, sasniedzot **līdzsvaru** , ja temperatūra ir **25 °C** vai **T<sub>o</sub> = 298.15 °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 pie cilvēka ķermeņa temperatūras **T = 310.15 °K** homeostāzes reakcijās, kura atšķirsies no **standarta apstākļiem** kā definēts iepriekš. Turklāt, katras patvaļīgas reakcijas  $\Delta G$  norises laikā virzienā → uz **līdzsvara** stāvokli izmaiņa  $\Delta G < 0$  vienmēr ir negatīva, un kļūst mazāk negatīva, ja

pretreakcija ← atsākas, un ir nulle  $\Delta G = 0$  **līdzsvara** stāvoklī  $\left( \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) = K_{\text{eq}}$ , uzrādot nulles darbu

**W = -ΔG = 0**, jo reakcija nespēj veikt darbu: **aA + bB → cC + dD** atbilstoši vienādojumam (1-4)

$\Delta G$  un  $\Delta G^\circ$  katrai reakcijai ir savstarpējā sakarībā ar vienādojumu (1-4), kurā **sarkanie** simbolu lielumi ir reakcijā aktuāli novērojami un to ietekme dominē. Koncentrāciju lielumi **X** šinī vienādojumā pārstāv ķīmijas **darbīgo masu** likumu. Piemēram, pieņemot ka reakcija **aA + bB = cC + dD** notiek **standarta apstākļos** temperatūrā **T<sub>o</sub> = 298.15 °K (25 °C)** un spiedienā **101.3 kPa**, bet koncentrācijas **X<sub>A</sub>, X<sub>B</sub>, X<sub>C</sub>, un X<sub>D</sub>** reakcijas maisījumā nav vienādas un, ka neviena komponente nav ar standarta koncentrācijas vērtību **X = 1.0** kā absolūti tīrai vielai. Aprēķina aktuālo **brīvās-enerģijas** izmaiņu,  $\Delta G$  **nestandarta apstākļos** ar koncentrācijām **X** , reakcijai norisinoties no kreisās → uz labo, mēs vienkārši ievadam aktuālās koncentrācijas **X<sub>A</sub>, X<sub>B</sub>, X<sub>C</sub>, un X<sub>D</sub>** vienādojumā 1-4; lielumi **R, T<sub>o</sub>**, un  $\Delta G^\circ$  ir standarta lielumi.  $\Delta G < 0$  ir negatīvs un tuvojas nullei  $\Delta G \rightarrow 0$  reakcijas norisē, jo aktuālās izejvielu koncentrācijas **X<sub>A</sub>** un **X<sub>B</sub>** samazinās ↓ un produktu koncentrācijas **X<sub>C</sub>** un **X<sub>D</sub>** palielinās. Piezīme, ka ja reakcijā ir iestājies **līdzsvars**-kad tur nav reakcijas virzošu **spēku** abos virzienos un  $\Delta G = 0$  ir nulle-vienādojums 1-4 reducējas uz)  $0 = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$  un vienādojums  $\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$  attiecas uz **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņu un **līdzsvara** konstanti **K<sub>eq</sub>** , kā atzīmēts iepriekš (1-4).

Bioloģiskās vides parasti ir ar noteiktu ūdeņraža jonu **[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]** koncentrāciju uzdotu kā **pH = -log([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>])** : asins plazmas un citosola **pH = 7.36**; mitohondrijas matricas iekšpuses **pH = 8.37**; mitohondrijas starp membrānu telpas **pH = 5.0**; siekalu **pH = 6.8**; kuņģa sulas **pH = 1.2** (pirms ēšanas). Var izņemt no **līdzsvara** maisījuma konstantes **K<sub>eq</sub>** kā izteiksmi  $R \cdot T \cdot \ln(X_{\text{H}_3\text{O}^+}^n)$  ar matemātisko logaritmu

**Tabula 1-1. Standarta brīvās enerģijas izmaiņas ķīmiskajās reakcijās 25 °C (298.15 °K)**

Hidrolīzes reakciju tipi	$\Delta G^{\circ}$ 4,184 (kJ/mol)(kcal/mol)	
Etiķskābes un fosforskābes anhidrīdi		
$\text{CH}_3\text{CO-O-OCCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \text{H}^+$	-91.100	-21.80
$\text{CH}_3\text{CO-O-OCCH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	-3.317	-0.793
$\text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP}^{3-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	-30.500	-7.30
$\text{ATP}^{4-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	34.4605	8.24
$\text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AMP}^{2-} + \text{HOPO}_2\text{-O-O}_2\text{POH}^-$	-45.600	-10.90
$\text{HOPO}_2\text{-O-O}_2\text{POH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{PO}_4^-$	-19.200	-4.60
$\text{HOPO}_2\text{-O-O}_2\text{POH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	110.721	26.46
$\text{UDP-Glc}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UMP}^- + \text{Glc 1-fosfāts}^-$	-43.000	-10.30
Esteri		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-OCCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH} + \text{HO-OCCH}_3$	-19.600	-4.70
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-OCCH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH} + \text{O-OCCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	24.2905	5.806
$\text{Glc 6-fosfāts}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Glc} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	-13.800	-3.30
$\text{Glc 6-fosfāts}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Glc} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	51.1605	12.23
Amīdi un peptīdi		
$\text{Glutamīns} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{glutamāts}^- + \text{NH}_4^+$	-14.200	-3.40
$\text{Glicilglicīns} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{glicīns}$ Chem. Phys. CRC, 2010-2005, p.876,882,1220,1223	-80.99	-19.36
Glikozīdu saites		
$\text{Maltoze} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{glikoze}$	-15.500	-3.70
$\text{Laktoze} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{glikoze} + \text{galactose}$	-15.900	-3.80
Pārkārtošana		
$\text{Glikoze 1-fosfāts}^- \rightarrow \text{glikoze 6-fosfāts}^-$	-7.300	-1.70
$\text{Fruktoze 6-fosfāts}^- \rightarrow \text{glikoze 6-fosfāts}^-$	-1.700	-0.40
Ūdens atdalīšanās $\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Malāts} \rightarrow \text{fumarāts} + \text{H}_2\text{O}$	3.1	0.8
Oksidēšana ar molekulāru skābekli $\text{O}_2$		
$\text{Glikoze} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	-2 840	-686
$\text{Palmitīnskābe} + 23 \text{O}_2 \rightarrow 16 \text{CO}_2 + 16 \text{H}_2\text{O}$	-9 770	-2 338

atdalīšanu no attiecības (1-4) drīkst koriģēt **standarta brīvo-enerģijas**  $\Delta G^{\circ}$  lielumu uz **nestandarta apstākļiem** ar vides **pH** eksponenti  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ M}$  šķīdumā, kur **n** ir iesaistīto ūdeņraža jonu skaits  $\text{H}_3\text{O}^+$  reakcijas **līdzsvara** maisījumā atbilstoši dotajam reakcijas vienādojumam. Pieskaita vai atņem no **standarta brīvās-enerģijas**  $\Delta G^{\circ}$  lieluma iegūst  $\Delta G_0 = \Delta G^{\circ} \pm R \cdot T \cdot \ln(X_{\text{H}_3\text{O}^+}^n)$  **nestandarta brīvās-enerģijas** vērtību dotajai videi **pH apstākļiem** ( $-R \cdot T \cdot \ln(X_{\text{H}_3\text{O}^+}^n)$  izejvielās un  $+R \cdot T \cdot \ln(X_{\text{H}_3\text{O}^+}^n)$  produktos.

Reakcijas patvaļīguma kritērijs ir  $\Delta G$  lielums bet ne  $\Delta G^{\circ}$ . Reakcija ar pozitīvu  $\Delta G^{\circ} > 0$  var notikt patvaļīgi ja aprēķinātais  $\Delta G < 0$  ir negatīvs. Tas ir iespējams ja  $R \cdot T \cdot \ln([\text{produkti}]/[\text{izejvielas}])$  vienādojumā 1-4 ir negatīvs (-) un ir ar lielu absolūto lielumu lielāku > par  $\Delta G^{\circ}$ . Piemēram, nekavējoša reakcijas **produkta** aizvākšana var noturēt attiecību  $[\text{produkti}]/[\text{izejvielas}]$  ļoti zem <1, tā ka  $R \cdot T \cdot \ln([\text{produkti}]/[\text{izejvielas}])$  izteiksme ir liels, negatīvs (-) skaitlis.

$\Delta G^{\circ}$  un  $\Delta G$  ir maksimālā daudzuma izteiksmes **brīvai** enerģijai uz vienu **1 molu** vielas, ko dotajā reakcijā var teorētiski realizēt atbrīvoto enerģijas daudzumu, kuru iespējams satvert un iekļaut perfektā ierīcē bez zudumiem satverot kā slazdā. Tāda dotā ierīce nav iespējama, jo daļu **brīvās** enerģijas  $\Delta G$  vienmēr zaudē

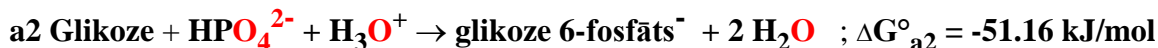
**saistītājā** enerģijā  $T \cdot \Delta S$  vai entropijā  $S$  procesa laikā. Padarītā darba daudzums  $W < -\Delta G$  reakcijā konstantā temperatūrā  $T = \text{const}$  un spiedienā ir vienmēr mazāks kā teorētiski iespējamais daudzums  $\Delta G$ .

Cita svarīga problēma ir termodinamiski patvaļīgas reakcijas, kuras ir reakcijas ar lielu negatīvu  $\Delta G^\circ < 0$  vērtību, bet kuras notiek ļoti lēnu ātrumu. Piemēram, koka **sadegšana** par  $\text{CO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$  ir ļoti patvaļīga termodinamiski, bet koks paliek stabils gadiem ilgi, jo aktivācijas enerģija  $E_a$  (skat. Reakciju ātrums un kinētika) **sadedzināšanai** ir lielāka  $\uparrow$  par enerģiju  $E_r$  pieejamu istabas temperatūrā. Ja nepieciešamā aktivācijas enerģija  $E_a$  ir piegādāta (aizdegtu sērskociņu, piemēram), degšana sāksies, pārvēršot koku daudz stabilākos produktos  $\text{CO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$  un atbrīvojot enerģiju **siltumu**  $-\Delta H$  un gaismu  $\sim h\nu$ . Atbrīvotais **siltums**  $-\Delta H$  **eksotermiskajā** reakcijā piegādā aktivācijas enerģiju  $E_a$  kaimiņos degošai malkas vietai **aizdedzinot** to; process ir paš-nepārtraukts.

Dzīvīvajās šūnās nav iespējamas reakcijas, kuras būtu ekstrēmi lēnas un ilgas laikā bez katalizatora, bez pievadīta aizdedzināšanas **siltuma**  $-\Delta H$ , bet ir iespējamas pazeminot  $\downarrow$  aktivācijas enerģiju  $E_a$  ar **enzīmiem**. **Enzīmi** dot **alternatīvu reakcijas mehānismus** vai **pārvērtību ceļu** ar mazāku  $\downarrow$  aktivācijas enerģiju  $E_a$  nekā reakcijā bez katalizatora, tā kā istabas temperatūrā lielai **substrāta** molekulu daļai ir pietiekoša termiskā enerģija  $-\Delta H$  **aktivācijas barjeras** pārvarēšanai un reakcijas ātrums palielinās  $10^6$  reizes. **Brīvās**-enerģijas samazināšanās  $\Delta G$  reakcijā nav atkarīga no **mehānisma** vai **pārvērtību ceļa**, kuros realizējas reakcija. Tā atkarīga vienīgi no dabas  $\Delta G^\circ$  un **izejvielu** un **produktu** beigu koncentrācijas  $X$ . **Enzīmi** tāpēc nevar izmainīt līdzsvara konstanti  $K_{eq}$ , bet var un palielina  $\uparrow$  ātrumu  $v$  notiekošai reakcijai virzienā, kuru diktē **termodinamika homeostāzes (stacionāros) apstākļos**.

### Brīvās-enerģijas izmaiņas $\Delta G$ ir aditīvas

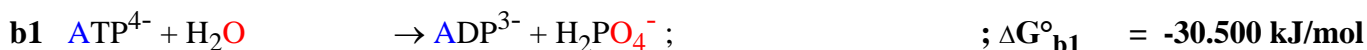
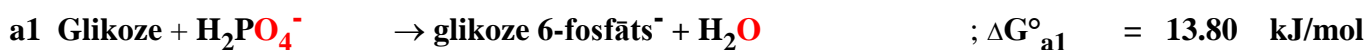
Divu 2 pakāpeniski sekojošu reakciju,  $A \rightleftharpoons B$  un  $B \rightleftharpoons C$  gadījumā, kurās katrai reakcijai ir **līdzsvara** konstante  $K_{eq1}$ ,  $K_{eq2}$  un katrai ir raksturīga **standarta brīvā**-enerģijas izmaiņa  $\Delta G^\circ_1$  un  $\Delta G^\circ_2$ . Tā kā abas reakcijas ir virknē, tad vispārīgajā reakcijā  $B$  saīsinās  $A \rightleftharpoons C$ , kurai ir sava **līdzsvara** konstante  $K_{eq}$  un vispārīgā sava **standarta brīvā**-enerģijas izmaiņa  $\Delta G^\circ_{kop}$ . Virknes reakciju  $\Delta G^\circ$  lielumi ir aditīvi saskaitāmi. Vispārīgai reakcijai  $A \rightleftharpoons C$  algebriskā summa ir  $\Delta G^\circ_{kop} = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$  no individuālām **standarta brīvo**-enerģiju izmaiņām  $\Delta G^\circ_1$  un  $\Delta G^\circ_2$  un kopīgā **līdzsvara** konstante  $K_{eq} = K_{eq1} \cdot K_{eq2}$  ir divu 2 atsevišķu individuālo virknes reakciju **līdzsvara** konstanšu  $K_{eq1}$  un  $K_{eq2}$  reizinājums. Vispārīgā bioķīmiskā termodinamika izskaidro kā nepatvaļīga (**endergoniska**) reakcija var norisināties tiešā  $\rightarrow$  virzienā sajūgta kopā ar patvaļīgu **exergonisku** reakciju un **kopīgu starpnieku** molekulu. Piemēram, pirmajā 1. solī daudzi organismi utilizē fosforilējot **glikozi** par **glikozes 6-fosfātu** uzturot **glikozes gradientu asinīs 5 mM**  $\rightarrow$  **citosolā 0,01  $\mu\text{M}$** , nodrošinot ātru **glikozes** ieplūšanu šūnās cauri membrānām aprīkotām ar glikoporīniem:

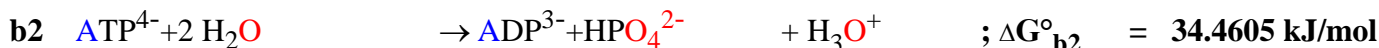


Pozitīvs  $\Delta G_{a1}^\circ > 0$  lielums paredz ka **standarta apstākļos** reakcija **a1** netiecas turpināties tālāk un ir patvaļīga pretreakcijas virzienā  $\leftarrow$  nekā rakstīts. Reakciju **a2** ar  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  ietekmē vides **pH** un ietekmē liels vides skābums vai mazas **pH** vērtības. **ATP<sup>4-</sup> hidrolīzes** reakcija **ADP<sup>3-</sup>** un  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vai  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  ir **eksergoniska b1** vai **endergoniska b2**, kuru virza ļoti lielas vides **pH > 7,36** vērtības:



Šīm 2 reakcijām ir kopīgi starpnieki  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vai  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  un  $\text{H}_2\text{O}$  vai  $2 \text{H}_2\text{O}$  un var aprakstīt kā sajūgtas tandēmās reakcijas 1 un 2:





Kopīgā standarta brīvā-enerģijas izmaiņa  $\Delta G^\circ_{\text{kop}} = -16.7 \text{ kJ/mol}$  ir aprēķināta saskaitot individuālu reakciju  $\Delta G^\circ$  lielumus.

Summārā reakcija ir **eksergoniska**. Enerģija, kura uzkrāta fosforskābes anhidrīdā  $\text{ATP}^{4-}$  saitēs izlietota, lai virzītu sintēzi **glikozes 6-fosfāta<sup>-</sup>** virzienā, neskatoties uz individuālajām **endergoniskām a1** reakcijām **glikozei** un **fosfātam** vai **pH** ietekmēto **b2 hidrolīzes endergonisko** reakciju. **Glikozes 6-fosfāta** veidošanās **mehānisms** ar **fosfāta pārnesi** no  $\text{ATP}^{4-}$  ir divu veidu individuālas reakcijas (**a**) un (**b**) sajūgtas kopā rezultējas **1** un **2** gadījumā summārajās fosforilēšanās reakcijās ar  $\Delta G^\circ_{\text{kop}}$  **vērtību -16.7 kJ/mol**. Termodinamiskajos aprēķinos visas **izejvielas** procesa **sākuma stāvoklī** un **produkti** fosforilēšanas **beigu stāvoklī**.

$\Delta G^\circ$  vērtības ir pamats reakcijas **līdzsvara** konstantes  $K_{a1\text{eq}}$  un  $K_{a2\text{eq}}$  aprēķiniem reakcijai **a 1** un **2**  $\text{H}_3\text{O}^+$  ietekmē pie standarta un cilvēka ķermeņa temperatūrām **T=298.15 K** un **T=310.15 K** :

$$K_{a1\text{eq}298} = \frac{[\text{Glu6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Glu}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 3.823 \cdot 10^{-3} \quad \& \quad K_{a1\text{eq}310} = \frac{[\text{Glu6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Glu}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 4.7418 \cdot 10^{-3} ;$$

$$K_{a2\text{eq}298} = \frac{[\text{Glu6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Glu}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = 9.177 \cdot 10^8 \quad \& \quad K_{a2\text{eq}310} = \frac{[\text{Glu6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Glu}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = 4.1299 \cdot 10^8$$

Piezīme  $\text{H}_2\text{O}$  ir iekļauts konstantes vērtībā dalot **standarta līdzsvara** konstanti ar ūdens koncentrāciju  $[\text{H}_2\text{O}] = 55.1398 \text{ M}$  ķermeņa temperatūrā **T = 310.15 °K** iegūst **nestandarta līdzsvara** konstanti.

**Līdzsvara konstante  $K_{b1}$  un  $K_{b2}$   $\text{ATP}^{4-}$  hidrolīzei** ir :

$$K_{b1298} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 2.2041 \cdot 10^5 \quad \& \quad K_{b1310} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1.3693 \cdot 10^5 ;$$

$$K_{b2298} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 9.1821 \cdot 10^{-7} \quad \text{vai} \quad K_{b2310} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 1.5722 \cdot 10^{-6}$$

**Līdzsvara konstante divām sajūgtām reakcijām** pie temperatūrām **T=298.15°K** vai **T=310.15°K** :

$$K_{\text{eq}1} = \frac{[\text{Glu6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Glu}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \cdot \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{Glu6P}^-] \cdot [\text{ADP}^{3-}]}{[\text{Glu}] \cdot [\text{ATP}^{4-}]} = K_{a1\text{eq}} \cdot K_{b1} = 842.63 \quad \text{vai} \quad 649.3$$

$$K_{\text{eq}2} = \frac{[\text{Glu6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Glu}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{[\text{Glu6P}^-] \cdot [\text{ADP}^{3-}]}{[\text{Glu}] \cdot [\text{ATP}^{4-}]} = 842.64 \quad \text{vai} \quad 649.3$$

Ilustrētais parāda svarīgu divu **2** sajūgtu reakciju **līdzsvaru** konstantes  $K_{\text{eq}}$  :un arī  $\Delta G^\circ$  lielumu īpašības , kuras summējas trešajā **3** aditīvi.  $K_{\text{eq}}$  kopējais ir divu **2** summēto reakciju individuālo konstanšu reizinājuma

$K_{a1\text{eq}} \cdot K_{b1}$  vai  $K_{a2\text{eq}} \cdot K_{b2}$  vērtības  $K_{\text{eq}1} = 649.3$  vai  $K_{\text{eq}2} = 649.3$  cilvēka ķermeņa temperatūrā **T=310.15°K**

(**37°C**) atbilstoši. **Līdzsvara konstantes** ir multiplikatīvas, komutatīvas. Sajūdzot  **$\text{ATP}^{4-}$  hidrolīzi** ar glikozes 6-fosfāta<sup>-</sup> sintēzi, glikozes 6-fosfāta<sup>-</sup> veidošanās konstante  $K_{\text{eq}}$  ir pieaugusi par  $\sim 10^5 = 136931.7$

**reizes** ( $K_{a1\text{eq}} \cdot K_{b1} = 649.3 / K_{a1\text{eq}310} = 4.7418 \cdot 10^{-3}$ ). Minēto **kopīgo - starpnieku** stratēģija ir iekļauta visu dzīvo **šūnu** sintēzēs-reakcijās kā **metaboliskie starpnieki** un kā **šūnu** veidojošie sastāva **komponenti**. Saprota stratēģija darbojas vienīgi ja viela  $\text{ATP}^{4-}$  ir nepārtraukti pieejama. Turpmākajās nodaļās mēs studēsim atsevišķu svarīgāko **šūnu mehānismus** , kuri producē  $\text{ATP}^{4-}$ .