

Oksidēšana-Reducēšana Homeostāzes Bioķīmija

Elektronu pārnese oksidēšanas-reducēšanas RedOx reakcijās ir nepieciešama vielmainā (metabolisms). Reakcijas pielieto elektronu e^- atrašanu ar molekulām, kuras **reducējas** saņemot elektronus $+e^-$ un tādējādi **oksidējot** pirmās. **RedOx** elektronu e^- plūsma reakcijā ir tieši vai netieši atbildīga par visu darbu W veikumu dzīvajā organismā. **Ne foto sintezējošos** organismos elektronu avoti ir **reducētas vielas** kā barība; bet **foto sintezējošos** organismos sākotnējie elektronu **donori** ir bioķīmiskas vielas ierosinātas ar **gaismas $\sim hv = E_{\text{enerģijas}}$** absorbciju. Elektronus e^- uztver no reducējošiem metabolītiem ar specializētiem ūdenī šķīstošiem elektronu pārnēsējiem, kuri pārnēs uz **enzīmu** katalizētajām reakcijām. Pārnēsēji atdod elektronus **akceptoriem** ar lielāku **tieksmi** pēc elektroniem ar negatīvu brīvās **enerģijas** izmaiņas minimumu $\Delta G_{\text{eq}} < 0$ līdzsvarā. Homeostāze satur daudzveidīgus molekulārus **enerģijas pārnēsējus**, kuri pārvērš elektronu **enerģijas** plūsmu darbā $W = \Delta E \cdot F \cdot n$, kur ΔE ir potenciālu starpība $\Delta E = E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}}$ starp Red un Oks formu voltos **V**; **F=96485 C** ir viena **mola** elektronu elektriskais lādiņš kulonos **C**, **n** elektronu skaits iesaistīts **RedOx** reakcijās starp **reducēto** formu pus reakciju un **oksidēto** formu pus reakciju. Elektroķīmisko sēriju **reducēšanas** sistēmas kā pus reakcijas ar savu **standarta** potenciālu $E^\circ : \text{Ox}^{n+} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$;

$$E = E^\circ + \frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F \cdot n} \cdot \log(K_{\text{eq}}); K_{\text{eq}} = \left(\frac{[\text{Ox}^{n+}]}{[\text{Red}]} \right); \frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F \cdot n} = \frac{0,0591}{n}; E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}^{n+}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (1)$$

kur E° standarta potenciāls dotai **reducēšanas** sistēmai nomērīta apstākļos, kad $E = E^\circ$, jo vienādi $[\text{Ox}^{n+}] = [\text{Red}]$ $\log 1 = 0$; **naturālais** logaritms no desmit **$\ln(10) = 2,302585093$** ; universālā gāzes konstante **$R = 8,3144 \text{ J/mol/K}$** ; absolūtā termodinamiskā temperatūra Kelvina skalā **$T = 298,15 \text{ K}$ (25°C)** standarta apstākļos. Cilvēka ķermeņa temperatūrā **37°C** ir **$T = 310,15 \text{ K}$** nestandarta apstākļi. Faradeja konstante **$F = 96485 \text{ C}$** (kulonos) viena **mola** elektronu e^- elektriskais lādiņš **C** vienībās; elektronu skaits **reducēšanas** sistēmā **n**; decimāla logaritma funkcija $\log()$ no argumentu attiecības ($[\text{Ox}^{n+}]/[\text{Red}]$) starp **oksidēto formu** koncentrāciju $[\text{Ox}^{n+}]$ reizinājumu dalīts ar **reducēto formu** koncentrāciju reizinājumu $[\text{Red}]$ līdzsvara konstante $K_{\text{eq}} = [\text{Ox}^{n+}]/[\text{Red}]$.

Reducēšana oksidēšana apraksta vielmaiņas reakcijas, kurās tiek pārnesti elektroni e^- . Pēc Hesa likuma un Prigožina atraktoru deklarācijas ir vērtējama ΔG **enerģijas** izmaiņas **reducēšanas** reakcijas **elektrodzinēja spēka EDS** terminos. Reducēšanas - oksidēšanas potenciālu starpība $E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}}$, izteiktu voltos **V** un **brīvās enerģijas** izmaiņu līdzsvarā $\Delta G_{\text{eq}} = (E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}}) \cdot F \cdot n$, izteiktu džoulos **J** uz molu kā Prigožina atraktoru brīvās enerģijas izmaiņas minimums ir mazāks $\Delta G_{\text{eq}} < \Delta G_{\text{Hess}}$ par Hesa starpību. Specializēto elektronu pārnēsēju loma elektrobiokīmijā piemīt **enzīmu** kofaktoriem saukti par vitamīniem (dzīvības amīni).

Elektronu plūsma veic darbu homeostāzei

Protolītiskie atraktori ūdens koncentrācija $[\text{H}_2\text{O}] = 55.3 \text{ M}$, $\text{pH} = 7.36$ koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.36} \text{ M}$ aktivē funkcionāli elektronu plūsmu producējot pozitīvu darbu $W = -\Delta G_{\text{eq}}$ kā neatgriezenisks molekulārs dzinējs disipatīvās bioķīmiskās struktūrās virza procesus homeostāzē. Molu skaits **n** ir **elektronu skaits** kustībā no **reducētās** formas uz **oksidēto** formu. Homeostāzes brīvās enerģijas izmaiņa līdzsvarā apstājas uz nulli:

$$\Delta G_{\text{homeostāze}} = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln K_{\text{Homeostāze}}; \text{ līdzsvarā } K_{\text{eq}} = \frac{X_{\text{IOx}^{n+}}^m \cdot X_{\text{Red}}^n}{X_{\text{Red}}^m \cdot X_{\text{2Ox}^{n+}}^n} \text{ apstājas nullē } \Delta G_{\text{homeostāze}} = 0 = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln K_{\text{eq}}.$$

Reducētā forma pievada plūsmā negatīvu **(-)Red₁-ne⁻ ⇌ Ox₁** elektrisko lādiņu n skaitu elektronu **ne⁻** oksidētai formai ar pozitīviem **(+)Ox₂+ne⁻ ⇌ Red₂** **elektronu pārnēsējiem akceptoriem**. Pārnesto elektronu skaitu **n** plūsmā no E_{Red} uz E_{Ox} summārā reakcija aprēķina kā starpību **EDS = $E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}}$ elektrodzinēja spēks** voltos **V**. Tā kā divas **2** vielas atšķiras to **tieksmē (afinitātē)** pēc elektroniem e^- plūsma ir labvēlīga - patvaļīga reakcijā, kuru virza elektronu e^- **tieksmes** starpībai proporcionāli **spēki**. **Elektrodzinēja spēks** (ar dažiem voltiem **+1 ÷ 3,5 V**) realizē darbu $W = \text{EMF} \cdot F \cdot n$ piemērotu **enerģijas pārnēsēju** elektroķīmiskajā reakcijā, kuri darbojas kā neatgriezeniski molekulāri dzinēji homeostāzei, izdzīvošanai un evolūcijai.

Dzīvās šūnas lieto **reducēto** formu **glikozes** molekulu enzimātiski kā 24 elektronu e^- avotu. **Oksidējot glikozi** plūsmā **enzimātiski** iekļaujas 24 elektroni un patvaļīgi ar virkni **elektronu pārnēsēju** starpniekiem nogādā sešām skābekļa molekulām: $O_{2\text{aqua}} + 4H_3O^+ + 4e^- = 6H_2O$; inversais standarta potenciāls $-E^\circ_{O_2} = -1,0868$ V.

$C_6H_{12}O_6 + 42H_2O = 24H_3O^+ + 6H_3O^+ + 6HCO_3^- + 24e^-$; standarta potenciāls $E^\circ_{C_6H_{12}O_6} = -0,1392$ Volts. [6. lpp.](#)

Summā ir $\Delta G_{\text{eq}} = (E^\circ_{C_6H_{12}O_6} - E^\circ_{O_2}) \cdot F \cdot n = (-0,1392 - 1,0868) \cdot 96485 \cdot 24 = -1,226 \cdot 96485 \cdot 24 = -2840$ kJ/mol:

Elektronu plūsmai O_2 piemīt liela **afinitāte** pēc 4 e^- un nav uguns droša. Protolīzes atraktori samazina skābekļa enerģijas saturu $G_{O_{2\text{aqua}}} = 303,1$ kJ/mol **veidojot** uguns drošu enerģijas līmeni $G_{O_{2\text{Bioķīm}}} = 78,08$ kJ/mol.

Rezultātā **elektrodzinēja spēks** dod **enerģiju** virknei molekulu **enerģijas** pārvadīšanai ar **enzīmiem** un vitamīniem, kas veic darbu. **Mitochondrijā**, piemēram, **membrānā saistīti enzīmu** kompleksi sajūdz elektronu e^- plūsmu producējot trans-membrānas koncentrācijas gradientu protoniem, ģenerējot protonu plūsmu lejup pa koncentrācijas gradients un **elektrisko** potenciālu, tādējādi veicot elektroķīmisku **darbu**. Protonu H^+ kustība lejup pa gradientu un **potenciālu** sauc par **protonu dzinēja spēku** analogiski **elektrodzinēja spēkam**. **Enzīms, ATF sintāze mitochondrijas iekšējām membrānā**, lieto **protonu dzinēja spēku** potenciālu $E_{\text{membrāna}}$ elektroķīmiska darba W veikšanai **ATP⁴⁻** sintēzei no **ADP³⁻**, **HPO₄²⁻** and **H₃O⁺** protonu H^+ plūsmā patvaļīgi lejup pa gradientu. Līdzīgi membrānā-saistīti **enzīmi E. coli** sajūdz **elektrodzinēja spēku** uz **protonu dzinēja spēku**, kuru tad lieto kā spēku **ATFāzes rotācijai**. Ilja Prigožina 1977. gada Nobela prēmijas atraktora deklarācija [3,4] : protolītisko atraktoru līdzsvara stāvoklis ir atraktors nelīdzsvara homeostāzes stāvokļa neatgriezeniskai turpināšanai.

Oksidēšanas-reducēšanas neatgriezeniskums ar pus reakcijām no divām Oks \rightleftharpoons Red Sistēmām

Pārnesto elektronu no **reducētāja** uz **oksidētāju** balansēšanu jāatrisina divās pus reakcijās

(**Ox \rightleftharpoons Red** sistēmās) atlasot no elektroķīmijas tabulām.

Piemēram, dzelzs(II) jona **Fe²⁺** **oksidēšana** ar vara jonu **Cu²⁺**,

Fe²⁺ + Cu²⁺ \Rightarrow Fe³⁺ + Cu⁺ aprakstot ar divām 2 pus reakcijām (**Ox \rightleftharpoons Red** sistēmām): lieto brīvos elektronus

Red **Fe²⁺ - e⁻ \rightleftharpoons Fe³⁺**. Elektronu donora- e^- molekula ir Red **reducētā** forma vai **reducētājs**;

Ox **Cu²⁺ + e⁻ \rightleftharpoons Cu⁺**. Elektronu akceptora + e^- molekula ir Ox **oksidētā** forma vai **oksidētājs**.

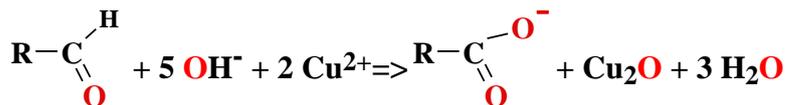
Dzelzs katjoni eksistē un funkcionē **Fe²⁺** vai **Fe³⁺** formā, kā konjugēts **reducētāja** un **oksidētāja** pāris, **RedOx** pāris. Reducētāja un oksidētāja brīvie elektroni ir starpnieki: elektronu **donors** \rightleftharpoons ne^- + elektronu **akceptors**.

Līdzīgi ka Brensteda protolīzē ar vienu protonu, tomēr **RedOx** sistēmā brīvo elektronu skaits ir vesels vienāds vai lielāks par vienu $n \geq 1$. Atgriezeniskā pus reakcija Red ir elektronu **donors Fe²⁺** un Ox ir elektronu **akceptors Cu²⁺**.

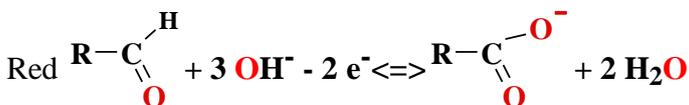
Brīvā elektrona e^- pārnese organisko vielu **oksidēšanas-reducēšanas** reakcijās notiek bez būtiskas atšķirības.

Reducējošie cukuri **oksidējas** par **karboxilātiem**

brīvs aldehīds ar vara jonu **Cu²⁺** (skatīt **reducējošie cukuri**):



Summāro reakciju apraksta divas 2 pus reakcijas, divas **RedOx** sistēmas:



Aldehīda oglekļa **—(C=O)—H** oksidēšana ar diviem elektronu **2 e⁻** balansējas divās citās pus reakcijās.

Viens-elektrona vara katjona **Cu²⁺** reducēšana par jonu **Cu⁺** jādivkāršo 2, lai balansētu summāro reakciju.

Divus elektronus **2 e⁻** iegūst divi vara katjoni **Cu²⁺** pārvēršoties divos vara(I) jonos **Cu⁺** savienojumā **Cu₂O**.

Dehidrogenēšana ir oksidēšanas reakcija

Oglekļa atomi savienojumu ķēdēs ir astoņi **oksidēšanas** stāvokļi (Zīm. 1). Četri elektronu pāri saista kovalenti oglekļa atomu ar šādiem atomiem **H, C, S, N, O**. Pāris kovalento elektronu pieder vairāk **elektronegatīvam** atomam. ΔREN pieaugums mazina četrvērtīgā oglekļa **elektronu** skaitu savienojumā ar elektronegatīvo atomu.

$2,2 < 2,55 < 2,58 < 3,04 < 3,44$
$H < C \approx S < N < O$
$\Delta REN = X - C$ secībā
$-0,33 < 0,0 < 0,03 < 0,49 < 0,89$

Četru vērtību summa ir savienojumā: $CH_4 \Delta REN = 4 \cdot -0,33 = -1,32$ **8 e⁻**; $H_3C-CH_3 \Delta REN = 3 \cdot -0,33 + 0 = -0,99$ **7 e⁻**; $H_2C=CH_2 \Delta REN = 2 \cdot -0,33 = -0,66$ **6 e⁻**; $HC \equiv CH \Delta REN = -0,33$ **5 e⁻**; $H_3C-H_2C-O-H \Delta REN = 2 \cdot -0,33 + 0,89 = 0,23$ **5 e⁻**; $H_3C=O \Delta REN = 2 \cdot -0,33 + 0 + 2 \cdot 0,89 = 1,12$ **4 e⁻**; $H_3C-HC=O \Delta REN = -0,33 + 0 + 2 \cdot 0,89 = 1,45$ **3 e⁻**; $H-C=O-O-H \Delta REN = -0,33 + 3 \cdot 0,89 = -0,33 + 2,67 = 2,34$ **2 e⁻**; $H_3C-C=O-O-H \Delta REN = 0 + 3 \cdot 0,89 = 2,67$ **e⁻**; $O=C=O \Delta REN = 4 \cdot 0,89 = 3,56$ **0 e⁻**;

Elektronegatīvāks atoms "pievelk" sev saistošos elektronus **e⁻** no saistītā oglekļa. Metānā CH_4 ogleklis **C** ir **elektronegatīvāks par** četriem **4** ūdeņraža **H** atomiem. Visi astoņi **8** saistošie elektroni **8 e⁻** pieder ogleklim. **Etānā** elektroni $e^- :: C : C ::$ pāris starp $\equiv C - C \equiv$ atomiem $\Delta REN = 0$ ir līdzvērtīgi saistīti un katram $:: C : C ::$ atomam pieder septiņi **7** no astoņiem **8** saistošiem elektroniem **e⁻**. **Etanolā C-1** ir mazāk elektronegatīvs kā **skābeklis O** kuram pieder divi $\equiv C -$ elektroni **2 e⁻**, atstājot $:: C - 1$ atomu ar pieciem **5** saistošajiem elektroniem **e⁻**. Ar katru formālu elektrona **e⁻** zaudējumu oglekļa **C** atoms tiek **oksidēts** pat ja nav iesaistīts **skābeklis O**, kā dehidrogenējot **alkānu** CH_3-CH_3 (**7** saistīti **e⁻**) par **alkēnu** $CH_2=CH_2$ (**6** saistīti **e⁻**) vai par **alkīnu** $CH \equiv CH$ (**5** saistīti **e⁻**). Šī **oksidēšana** ir divu ūdeņraža – **H** atomu atraušana katram no diviem blakus saistītiem oglekļa atomiem: ($2 \cdot 7 = 14$, $2 \cdot 6 = 12$, $2 \cdot 5 = 10$). Daudzi **enzīmi oksidāzes** ir **dehidrogenāzes** atrauj **-2 H** atomus.

Piezīme: bioķīmiskās vielas Zīmējumā 1 ir bagātākas ar ūdeņradi **H** nekā ar **skābekli O**, lai gan Zemes litosfērā un hidrosfērā satur **skābekli O** atomu skaita % **59,93 %** un **ūdeņradi H** atomu skaita % **20,34 %**.

Garrett, Grisham 2nd Ed. 1999. Biochemistry.

Ne visas bioķīmiskas vielas **oksidēšanās-reducēšanās** reakcijās iesaista oglekli **C**. Piemēram, molekulāra **slāpekļa N₂** pārvēršanās par amonjaku NH_3 : $6 H^+ + 6 e^- + N_2 \Rightarrow 2 (-3)NH_3$, **slāpekļa N** atomi tiek **reducēti**.

Elektronu **e⁻** pārnese no vienas molekulas **donora** uz otru **akceptoru** vienā **1** no četriem **4** veidiem:

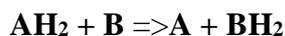
1. Brīvo **elektronu e⁻** tieša pārnese. Piemēram, Fe^{2+} / Fe^{3+} **RedOx** pāris pārnese elektronu **e⁻** uz



2. **Ūdeņraža H** atomu pārnese. Ūdeņraža **H** atoms sastāv no protona H^+ un viena elektrona **e⁻**. Bioķīmijā novērojama divu ūdeņražu pārnese: $AH_2 \Rightarrow A + 2e^- + 2H^+$, kur AH_2 ir **ūdeņraža** atomu ar **elektroniem donors**.

Piezīme: Protolīze ir vienīgi **protona** pārlēkšana H^+ ūdens vidē bet nevis ūdeņraža atoma atraušana. ($H^+ + e^-$). AH_2 un **A** sastāda konjugētu **RedOx** pār ir (A / AH_2), kurā AH_2 **reducē** otru savienojumu **B** konjugētā

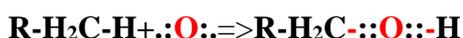
RedOx pārī (B / BH_2) pārnese ūdeņraža **H** atomus:



3. **Hidrīda jona (:H⁻)** pārnese, kurš satur divus **2** elektronus **e⁻**.

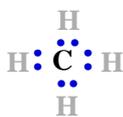
notiek ar B3 vitamīna starpniecību $NADH \rightleftharpoons NAD^+ + :H^-$ **dehidrogenāzes** enzīmā, aprakstīta zemāk

4. Tieši saistoties ar **skābekli O₂**. Šajā gadījumā **skābeklis O₂** savienojas ar **organisku reducētāju** un ir **kovalenti inkorporēts** produktā, kā ogļūdeņražu **oksidēšanā** par spirtu ar **pārnesei 1/2 O₂** prezentējot kā **O** iespraukšanos starp oglekli un ūdeņraža atomiem $\equiv C-H \rightleftharpoons \equiv C-O-H$



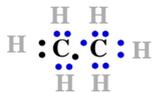
Metāns 8 e⁻

ΔREN=-1,32



Etāns C7 e⁻

ΔREN =-0,99



Etēns C6 e⁻

ΔREN =-0,66



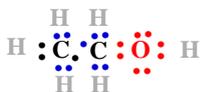
Acetilēns 5 e⁻

ΔREN= -0,33



Etanols C5 e⁻

ΔREN =0,23



(spirts)

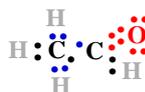
Formaldehīds 4 e⁻

ΔREN =1,12



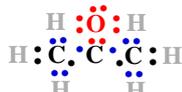
Acetaldehīds 3 e⁻

ΔREN =1,45



Acetons 2 e⁻

ΔREN=1,78



Skudrskābe 2 e⁻

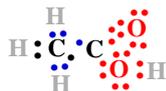
ΔREN =2,34



Etiķskābe 1 e⁻

(karbonskābe)

ΔREN=2,67



Oglekļa dioksīds 0

ΔREN =3,56



Zīmējums 1. Oglekļa C Oksidēšanas pakāpes no pilniem astoņiem 8 e⁻ elektroniem līdz zaudētiem visiem

elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH₄ 8 e⁻ elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO₂ 0. Oksidēšanas

pakāpes ilustrē ar bioķīmisko vielu pārstāvjiem un ar oglekļa relatīvo elektronegativitāšu starpībām pret saistīto

atomu ΔREN, summējot visas četras kovalentās saites no -1,32=ΔREN līdz 3,56=ΔREN . Fokusējoties uz melno

oglekļa C atomu un tā saistošiem elektroniem e⁻. Kad ogleklis C saistās pie mazāk elektronegatīvā H atoma, abi

saistošie elektroni (zili - : •) pieder ogleklim C. Kad ogleklis C saistās ar otru oglekli C, saistošie elektroni e⁻

izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e⁻ un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs

interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e⁻ piešķirti

piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e⁻ tā pēc to

skaitis n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes

trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH₄ 8 e⁻ trūkstošo skaits n ir

nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO₂ 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

$$-2840000/96485/24=\Delta G_{eq}/F/n=(E^{\circ}C_6H_{12}O_6-E^{\circ}O_2)=(E^{\circ}C_6H_{12}O_6-1,0868)=-1,226 \text{ Volti};$$

$$E^{\circ}C_6H_{12}O_6=\Delta E^{\circ}_{eq}+E^{\circ}O_2=-1,226+1,0868=-0,1392 \text{ Volti}; \text{ 6. laopas puse}$$

Ogļūdeņraži ir elektronu e⁻ donori un

skābekļa O atoms ir elektronu e⁻ akceptors.

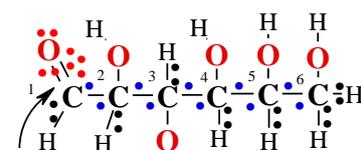
Visi četri 4 elektronu e⁻ pārneses veidi norisinās ar ūdenī šķīstošu elektronu pārnesējiem kā ūdeņraža H atomu ar FADH₂ (vitamīns B₂)vai ar hidrīda jonu (:H⁻) NADH (vitamīns B₃). Neitrālais termins

reducējošais ekvivalents ir plaši lietots, lai apzīmētu viena elektrona e⁻ vērtību oksidēšanas-reducēšanas reakcijā un nav svarīgi vai šis ekvivalents ir brīvais elektrons e⁻ par sevi, ūdeņraža H (H⁺ + e⁻) atoms vai divi ekvivalenti elektroni hidrīda jonā :H⁻ vai pat divi brīvie elektroni 2e⁻ ņem dalību pārneses reakcijā ar skābekli O veidojot

oksigenētu produktu. Bioķīmiskās degvielas molekulas parasti enzīmātiski dehidrogenējas zaudējot divus 2 reducējošos ekvivalentus vienā reizē, un katrs skābekļa O atoms akceptē divus 2 reducējošos ekvivalentus. Zinātnieki vienojušies atsaucoties uz bioķīmiskās oksidēšanās vienību ka divu 2 reducējošo ekvivalentu pāreju no

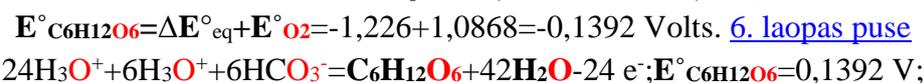
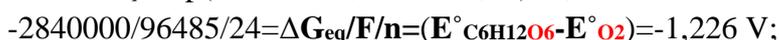
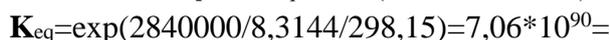
substrāta uz skābekli O. Glucose Reduced form -24 e⁻

Glucose Reduced form -24 e⁻



aldehyde H

7 C:-H, 5 C●-●C: 7*2+5*2=24 elektroni



Ūdeņraža un glikozes reducēšanas standarta potenciāli ir :



Elektronu tieksme reducēšanas potenciāls koncentrāciju attiecība līdzsvarā konstante K_{eq}

Atraktoram $pH=7,36$ līdzsvara stāvoklī ir patiesa $pOH=6.64$ vērtība, jo $pK_w=14= pH+pOH =7,36 +6.64$.

Ūdens daudzuma atlaide $[H_2O]=963/18=53.5$ M litrā sērskābes $[H_2SO_4]=[H_3O^+]=1$ M šķīduma ar 1.061 g/mL blīvumu **ūdeņraža elektrodam** Nernsta izteiksmē ir klasiska standarta potenciāla $E_{o_classic}=0$ V atskaites vērtība:

$$\underline{H(Pt)} \rightleftharpoons H^+ + e^-; E_{classic} = E_{o_classic} + 0.0591 \cdot \log K^o_{classic H(Pt)} = 0 + 0.0591 \cdot \log [H^+] = 0 + 0.0591 \cdot \log (1 \text{ M}) = 0 \text{ Volti.}$$

Termodinamiska hidroksonija jonu uzskaitē pieprasa ūdeni: $\underline{H(Pt)} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + e^-$ un $E^o_H = 0,10166$ V.

Attiecība $[H_3O^+]/[H_2O] = 1 \text{ M}/52,5 \text{ M} = X_{H_3O^+}/X_{H_2O}$ ir mol daļa aizstājot molaritāti $[H^+] = 1$ M klasiskajā potenciāla izteiksmē. Ūdens uzskaitē dod termodinamisko standartu $E^o_H = 0,10166$ V potenciālu skalā.

Nernsta izteiksme ar klasisko mērījumu nulle pieprasa termodinamisko standarta potenciālu $E^o_H = 0,10166$ V :

$$E = E^o_H + \frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F \cdot 1} \cdot \log \frac{X_{H_3O^+}}{X_{H_2O}} = E_o + E^o_H + 0.0591 \cdot \log (1/52.5) = 0.10166 - 0.10166 = 0 \text{ V.}$$

Ja attiecība ir viens $1 = K_{H(Pt)} = X_{H_3O^+}/X_{H_2O}$, tad potenciāls $E^o_H = 0,10166$ V ir termodinamiskais standarts:

$$E = E^o_H + \frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F \cdot 1} \cdot \log \frac{X_{H_3O^+}}{X_{H_2O}} = 0.10166 + 0.0591 \cdot \log (1) = 0.10166 \text{ V.}$$

Metāla oksidēšanas brīvās enerģijas izmaiņa ir atšķirīga endoerģiska $\Delta G_{eq} = E^o_H \cdot F \cdot 1 = 0.10166 \cdot 96485 \cdot 1 = 9.81$ kJ/mol pretstatā Alberty eksoerģiskai.

Alberty Hesa vērtība ir eksoerģiska: $\Delta G_{Hess_eq} = G_{H_3O^+} + G_{e^-} - (G_{H(Pt)} + G_{H_2O}) = 22,44 + 0 - (51,05 + 0) = -28,61$ kJ/mol .

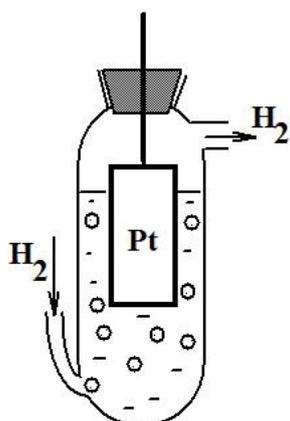
Brīvās enerģijas izmaiņa ir noteikta nulles atskaites skalā $G_{H_2O} = G_{CO_2\text{gas}} = G_{e^-} = 0$ kJ/mol. Iteratīvi izskaitļotais absolūtā skalā ūdeņraža standarta potenciāls ir: $E^o_H = -0,29654$ Volti. Līdzsvara brīvās enerģijas minimums ir eksoerģisks: $\Delta G_{eq} = E^o_H \cdot F \cdot 1 = -0,29654 \cdot 96485 \cdot 1 = -28,61$ kJ/mol sakrīt ar Alberty datiem. Absolūtā potenciālu skala noslīd par $\Delta E = -0,29654 - 0,10166 = -0,3982$ Voltiem zemāk. Nernsta līdzsvara konstante ir lielāka par vienu:

$$K_{H(Pt)_Red} = [H_3O^+] \cdot [e^-] / [H_2O] / [H(Pt)] = \text{EXP}(-\Delta G_{Alberty} / R / T) = \text{EXP}(28612 / 8.3144 / 298.15) = 102954 .$$

I veida elektrodos metāls $\underline{H(Pt)}$ / iegremdēts tā katjonu H_3O^+ šķīdumā pielietojums.

Liela ātruma protolīzes atraktori $[H_3O^+] = 10^{-7.36}$ M , $pH=7.36$ un ūdens masas $[H_2O] = 997/18 = 55.3$ M uzskaitē litrā rāda metāla ūdeņraža stipru reducējošu potenciālu: $E_{pH=7.36} = -0,29654 + 0,0591 \cdot \log (10^{-7.36}/55,3) = -0,8345$ V un brīvās enerģijas izmaiņas minimumu $\Delta G_{eq\text{pH}_7.36} = E^o_H \cdot F \cdot 1 = -0,8345 \cdot 96485 \cdot 1 / 1000 = -80,5$ kJ/mol .

Nernsta pus reakcijas metāla reducēšanas potenciāla $E^o_H = -0,29654$ V enerģija ir $\Delta G_{eq} = -28,6$ kJ/mol.



Platīna plāksnīte iemērta hidroksonija jonu $[H^+] = [H_3O^+] = [H_2SO_4] = 1$ M sērskābes šķīdumā $H^+ + e^- \rightleftharpoons \underline{H(Pt)}$: $E = E^o + 0.0591 \cdot \log [H^+] = 0.0 + 0.0591 \cdot \log (1 \text{ M}) = 0$ V ir klasika. Attiecība $[H_3O^+]/[H_2O] = 1/52.5 = X_{H_3O^+}/X_{H_2O}$ dod klasiskās nulles **0** vietā termodinamisko standarta potenciālu: $E^o_H = 0.10166$ V un no Alberty datiem absolūtā skalā absolūto standarta potenciālu $E^o_H = -0,29654$ Volti.

$$\begin{array}{ccc} \text{absolūti } E^o_H = -0.29654 \text{ V} & \text{klasiska nulle } E^o_H = 0 \text{ V} & 0.10166 \text{ V } E, V \\ \hline E_{(Pt)H/H^+} = E^o_H + 0.0591 \cdot \log \left(\frac{X_{H_3O^+}}{X_{H_2O}} \right) & & \text{termodinamiskais } E^o_H \end{array}$$

Absolūtais standarta potenciāls $E^o_H = -0,29654$ V pamatojas uz Alberty ūdeņraža datiem $G_{H_2\text{gas}} = 85,64$ kJ/mol un $G_{H_2\text{aq}} = 103,24$ kJ/mol , kuri ir noteikti ūdens un oglekļa dioksīda gāzes nulles skalā $G_{H_2O} = G_{CO_2\text{gas}} = G_{e^-} = 0$ kJ/mol.

Pie $pH=7,36$, $[H_3O^+] = 10^{-7.36}$ M ar potenciālu $E = -0,2965 + 0,0591 \cdot \log (10^{-7.36}/55,3) = -0,8345$ V metāls $\underline{H(Pt)}$ ir stiprs reducētājs. Brīvās enerģijas saturs vienā molā ūdeņraža metāla ir: $G_{H(Pt)} = 51.05$ kJ/mol.

Table 1. Nernst's half- / inverse reactions	Standard potentials E° Data from [1-24]	Classic water disaccount 0 V	Thermodynamic. scale 0.10166 V	Absolute -0.3982 V
OH⁻ = HO + e⁻	CRC	2.020	2.1217	1.7235
4H₂O = H₂O_{2(aqua)} + 2H₃O⁺ + 2e⁻ Suchotina		1.776	2.0837	1.6855
H₂O₂ + 2H₂O = O_{2(aqua)} + 2H₃O⁺ + e⁻ David Harris		1.276	1.4811	1.0829
6H₂O = O_{2(aqua)} + 4H₃O⁺ + 4e⁻ Suchotina		1.229	1.4850	1.0868
HN₂ + 4H₂O = NO₃⁻ + 3H₃O⁺ + 2e⁻ University Alberta		0.928	1.2352	0.8370
NO₂⁻ + 3H₂O = NO₃⁻ + 2H₃O⁺ + 2e⁻ David Harris		0.835	1.0913	0.6931
Hydroquinone + 2H₂O = p-quinone + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.699	0.9041	0.5059
H₂O_{2(aqua)} + 2H₂O = O_{2(aqua)} + 2H₃O⁺ + 2e⁻ University Alberta		0.695	0.8477	0.4495
H₂O_{2(aqua)} + H₂O = O_{2(aqua)} + H₃O⁺ + H⁻ University Alberta		0.695	0.8477	0.4495
Fe²⁺ = Fe³⁺ + e⁻ University Alberta		0.769	0.8707	0.4725
Ubiquinol + 2H₂O = Ubiquinone + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.459	0.6638	0.2656
Succinate²⁻ + 2H₂O = Fumarate²⁻ + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.4447	0.6494	0.2512
ButyrylCoA + 2H₂O = CrotonylCoA + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.399	0.6038	0.2056
AscorbicAcid + 2H₂O = C₆H₆O₆ + 2H₃O⁺ + 2e⁻ DC.Harris		0.390	0.5947	0.1965
glycolate + 2H₂O = Glyoxylate + H⁻ + H₃O⁺ D.C.Harris		0.324	0.5287	0.1305
HOO⁻ + H₂O = O_{2(aqua)} + H₃O⁺ + 2e⁻ Aris Kaksis		-	-	0.07587
Fe²⁺ = Cytochrome F Fe³⁺ + e⁻ David Harris		0.365	0.4667	0.0685
[Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻ = [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ + e⁻ University Alberta		0.356	0.4574	0.0592
Malate²⁻ + 2H₂O = Oxalo-acetate²⁻ + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.248	0.4528	0.0546
Fe²⁺ = Cytochrome a3 Fe³⁺ + e⁻		0.350	0.4517	0.0535
Lactate⁻ + H₂O = Pyruvate⁻ + H₃O⁺ + H⁻ (H⁺ + 2e⁻)⁻		0.229	0.3823	-0.0159
FADH₂ + 2H₂O = FADfree + 2H₃O⁺ + 2e⁻ ;		0.195	0.3998	0.0016
CH₃COO⁻ + 2H₂O = glycolate + H⁻ + H₃O⁺ ; D.C.Harris		0.161	0.3652	-0.0330
C₆H₁₂O₆ + 42H₂O = 30H₃O⁺ + 6HCO₃⁻ + 24 e⁻ ; 6th page Kaksis		0.0701	0.2590	-0.1392
H₂S_{aq} + 2H₂O = S_{rhombic} + 2H₃O⁺ + 2e⁻ ; CRC 2010		0.142	0.3467	-0.0515
CH₃CH₂OH + H₂O = CH₃CHO + H₃O⁺ + H⁻ ; KortlyShucha		0.190	0.3432	-0.0550
Fe²⁺ = Cytochrome a Fe³⁺ + e⁻		0.2900	0.3917	-0.0065
2GlutathSH + 2H₂O = GlutaS-Sthione + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.1841	0.3888	-0.0094
Fe²⁺ = Cytochrome c Fe³⁺ + e⁻		0.2540	0.3557	-0.0425
LipSHSH + 2H₂O = LipoicAcidS-S + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.1241	0.3288	-0.0694
Fe²⁺ = Cytochrome c1 Fe³⁺ + e⁻		0.2200	0.3217	-0.0765
β-OH Butyrate⁻ + 2H₂O = AcetoAcetate⁻ + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.0681	0.2728	-0.1254
isocitrate²⁻ + 2H₂O = α-Ketoglutarate²⁻ + CO₂ + 2H₃O⁺ + 2e⁻		0.0341	0.2388	-0.1594
Nernst's H_{2(aq)} + 2H₂O = 2H₃O⁺ + 2e⁻ ; Kaksis ΔG _{Hess_H3O+} = 58,12 kJ/mol		on graphite electrode oxidation		0.3020
Inverse: 2H₃O⁺ + 2e⁻ = H_{2(aq)} + 2H₂O ; ΔG _{Hess_H2aq} = -58,12 kJ/mol		on graphite electrode reduction		-0.3020
H_{2(aq)} = 2H(Pt) + H₂O ; ΔG _{Alberty_sp_H(Pt)} = 2G _{H(Pt)} + G _{H2O} - (G _{H2aq}) = -1.14 kJ/mol		K_{sp_H(Pt)} = [H(Pt)]² * [H₂O] / [H_{2(aq)}] = 1.584		
H(Pt) + H₂O = H₃O⁺ + e⁻ ; [H ₃ O ⁺] = 1 M pH=0 classic zero		0;	0.10166	-0.2965
Luciferin + OH⁻ = ? luciferin + CO_{2(aqua)} + OH⁻ + 3H(3H⁺ + 3e⁻) + e⁻		0.0000	0.1017	-0.2965
Fe²⁺ = Cytochrome b Fe³⁺ + e⁻		0.0770	0.1787	-0.2195
CH₃CHO + 3H₂O = CH₃COOH + 2H₃O⁺ + 2e⁻ Suchotina		-0.1180	0.1382	-0.2600
Glycaldeh3-P²⁻ + H₂O + HPO₄²⁻ = 13PGlycerate⁴⁻ + H₃O⁺ + H⁻ ;		-0.1314	0.0218	-0.3764
NADPH = NADP⁺ + H⁻ ;		-0.1170	-0.0153	-0.4135
NADH = NAD⁺ + H⁻ ; David Harris		-0.1130	-0.0113	-0.4095
O_{2(aqua)} = O_{2(aqua)} + e⁻ Suchotina		-0.2450	-0.1433	-0.5415
Ferredoxin Fe²⁺ = Ferredoxin Fe³⁺ + e⁻		-0.4320	-0.3303	-0.7285
C₆H₁₂O₆ + 4H₂O = 2C₃H₄O₃ + 4H₃O⁺ + 4e⁻ Stryer		-0.5427	-0.3380	-0.7362
S²⁻ = S_{rhombic} + 2 e⁻ ; CRC 2010		-0.4763	-0.3746	-0.7728
HS⁻ + OH⁻ = S_{rhombic} + H₂O + 2e⁻ ; CRC 2010		-0.4780	-0.3248	-0.7230
H(Pt) + OH⁻ = H₂O + e⁻ Suchotina		-0.8280	-0.6233	-1.0215
Ubiquinol6 + 2H₂O = Ubiquinone6 + 2H₃O⁺ + 2e⁻ CRC 2012		-1.0500	-0.8453	-1.2435

Hidroksionija protonu reducējas satverot elektronu no (Pt)+e⁻ kristalrežģa. Hesa brīvās enerģijas izmaiņas (Pt)H + H₂O ⇌ H₃O⁺ + e⁻; ΔG_{Hess(Pt)H} = G_{H3O+} + G_{e-} - (G_{H2O} + G_{H(Pt)}) = 22,44 + 0 - (0 + 51) = **-28,61** kJ/mol

$E^{\circ}_{\text{Habsolute}} = \Delta G_{\text{Alberty(Pt)H/F/1}} / F = -28610 / 96485 = -0,29654 \text{ V}$. Liela ātruma protolīzes atraktors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ nulles skalā $G_{\text{(Pt)}} = G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{CO}_2\text{gas}} = 0 \text{ kJ/mol}$ aktivē metālu ūdeņradi (Pt)H un gliukozi $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ to stipru reducētāju.

Tabula 1. Standarta Electrodu Potenciāli

klssikais, termodinamiskais, absolūtais Volts.

	Reducētā forma = Oksidētā forma	H ₂ O atlaide klasika nulle E _o	Termodinamiskā. skala 0.10166 V	Absolūtā skala -0.3982 V
H	$\text{H(Pt)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + (\text{Pt}) + e^-$	klasika nulle 0	0.10166	-0,2965
	$\text{H(Pt)} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + (\text{Pt}) + e^-$	-0.828	-0.8294	-1,2272
	$\text{H}_{2\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; rafīts Kaksis	-	-	0.302
O	$6\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2^{(g)} + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e^-$	1.2288	+1.48466	1,0865
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2^{\text{2aqua}} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + e^-$	1.2764	+1.58416	1,0829
	$4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$	1.776	+2.08366	1,6855
	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$ University Alberta	0.6945	0,8477	0,4495
	$\text{HOO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2\text{aqua}} + \text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; Kaksis	-	-	0,07587
N	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$; Suchotina	0.01	0,060162	-0,33804
	$\text{HNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; Kortly, Shucha	1,63	1,93765	1,53945
	$\text{NO}^{(g)} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e^-$; Kortly, Shucha	0.96	1,26765	0,86945
	$\text{NH}_4^+ + 13\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 10\text{H}_3\text{O}^+ + 8e^-$; Suchotina	0,87	1,139027	0,740827
Br	$2\text{Br}^- = \text{Br}_2(\text{aq}) + 2e^-$; CRC	1.0873	1,18896	0,79076
Bi	$\text{BiO}^+ + 6\text{H}_2\text{O} = \text{BiO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; Suchotina	1.80	2,210645	1,812445
Mn H⁺	$\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e^-$; Kortly, Shucha	1.51	1,858848	1,460648
	$\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^- = \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$; Suchotina	0.603	0,635997	0,237797
	$\text{MnO}_4^{2-} = \text{MnO}_4^- + e^-$; Suchotina	0.558	0,65966	0,26146
Pb S	$\text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; Kortly, Shucha	1.455	1,865645	1,467445
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; Suchotina	0.172	0,428153	0,029953
	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$; Suchotina	-0.93	-0,87984	-1,27804
	$\text{S}^{2-} = \text{S}(\text{s}) + 2e^-$; Kortly, Shucha	-0.48	-0,37834	-0,77654
	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; Kortly, Shucha	0.141	0,345655	-0,05254
	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^-$; Suchotina	0.08	0.18166	-0.2165
Fe	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$	0,769	0,8707	0,4725
Ag	$\text{Ag}(\text{s}) = \text{Ag}^+ + e^-$; Kortly, Shucha	0.799	0.90066	0,5025
I	$2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$; Suchotina	0.345	0,395162	-0,00304
Cu	$3\text{I}^- = \text{I}_3^- + 2e^-$; Kortly, Shucha	0,6276	0,72926	0,33106
F	$\text{Cu}(\text{Hg}) = \text{Cu}^{2+} + (\text{Hg}) + 2e^-$; Kortly, Shucha	0,3435	0,44516	0,04696
Cl	$2\text{F}^- = \text{F}_2(\text{g}) + 2e^-$; Kortly, Shucha	2.87	2.97166	2.5735
	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^-$; Kortly, Shucha	1,358	1,45966	1,06146
Cr	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{HOCl} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; Kortly, Shucha	1.63	1,93765	1,53945
	$2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6e^-$; Kortly, Shucha	1.33	1,7921	1,3939
C	$\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}_3\text{O}^+ + 3e^-$; Kortly, Shucha	1,20	1,6793	1,2811
Cr	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$; Suchotina	-0.49	-0.28534	-0.6835
Zn	$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e^-$; Suchotina	-0,744	-0.64234	-1.0405
Al	$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$; Kortly, Shucha	-0,7628	-0.66114	-1.0593
H, C	$\text{Ubiquinol} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ubiquinone} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$	0,459	0,664	0,2656
	$\text{Succinate}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fumarate}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$	0,445	0,650	0,2516
	$\text{Ascorbic Acid} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$	0,390	0,595	0,1965
	$\text{glycolate} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Glyoxylate} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$	0,324	0,529	0,1305
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^-$	0,190	0,343	-0,0550
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 42\text{H}_2\text{O} = 30\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{HCO}_3^- + 24e^-$; Kaksis	0,0701	0,2590	-0,1392

Ox: $O_{2(aq)} + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$; $E^\circ_{O_2} = 1,0868$ Volti; Red: $4(Pt)H + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_3O^+ + 4e^-$; $E^\circ_H = -0,2965$ V

$O_{2(aq)} + 4(Pt)H \rightarrow 2H_2O$; $\Delta G_{eq, 2H_2O} = (E^\circ_H - E^\circ_{O_2}) \cdot F \cdot 1 \cdot 4 = (-0,2965 - 1,0868) \cdot 96485 \cdot 4 = 2 \cdot -266,94$ kJ/mol;

$\Delta G_{eq, 2H_2O} = 2G_{H_2O} - 4G_{H(Pt)} - G_{O_{2(aq)}} = 2 \cdot 0 - (4 \cdot G_{H(Pt)} + 330) = -533,9 = 2 \cdot -267$ kJ/mol;

$G_{H(Pt)} = (2G_{H_2O} - \Delta G_{eq, 2H_2O} - G_{O_{2(aq)}}) / 4 = (2 \cdot 0 + 533,886 - 330) / 4 = 51,05$ kJ/mol; $G_{(Pt)H} = 51,05$ kJ/mol;

ja homeostāzē nulle ir $G_{H_2O} = G_{CO_{2(gas)}} = 0$ kJ/mol.

RedOx pus reakcija 298,15 K (25 °C) un 310,15 K (37 °C) izteiksmē (1) reducējas izteiksmēs ar konstanti K_{eq} :

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \cdot \log(K_{eq}); E = E^\circ + \frac{0,0615V}{n} \cdot \log(K_{eq}); K_{eq} = \left(\frac{[Ox^{n+}]}{[Red]} \right);$$

Pus reakcijās iesaistīti liela ātruma protolīzes līdzsvara atraktori pH=7,36 koncentrācija $[H_3O^+] = 10^{-7,36}$ M un ūdens koncentrācija $[H_2O] = 55,3$ M. Ūdens protonēšana H^+ veido **hidroksonija** jonu H_3O^+ un nosaka homeostāzes reakciju gaitu. Termodinamiskie aprēķini pieprasa lietot izteiksmēs **standarta reducēšanas** potenciālu $E^\circ_{H_2O}$ un K_{eq} . Tā pēc **standarta reducēšanas** potentialus $E^\circ_{H_2O}$ dotus Tabulā 1 ir nepieciešams lietot šinī publikācijā: classic standard E° and thermodynamic $E^\circ_{H_2O}$ or E°_{37} ;

Piezīme: aprēķinos standarta temperatūrā lieto standarta potenciālu $E^\circ_{H_2O}(V)$ un

ķermeņa temperatūrā 310,15 K (37 °C) lieto standarta potenciālu lielumus $E^\circ_{37}(V)$.

Standarta reducēšanas potenciāla lietošana Prigožina atraktora brīvās-enerģijas izmaiņas minimumam

Liela ātruma protolīzes līdzsvara atraktori ļauj eksperimentāli noteikt **reducēšanas potenciālus** E_{Red} un E_{Ox} divām 2 pus reakcijām. Tā pēc $EDS = E_{Red} - E_{Ox}$ lielumi ir starpība reducētājam mīnus oksidētājs. 'Elektroni plūdis uz pus reakciju ar pozitīvāku E°_{Ox2} un tieksmes stiprums ir proporcionāls **reducēšanās potenciālu** starpības negatīvai vērtībai $\Delta E^\circ < 0$, jo vienmēr $E^\circ_{Red1} < E^\circ_{Ox2}$: $\Delta E^\circ = E^\circ_{Red1} - E^\circ_{Ox2}$.

Enerģiju ΔG_{eq} padara pieejamu šī labvēlīga elektronu plūsma no **Red1** reducētāja uz **Ox2** oksidētāju. Hesa likumā produktu summa mīnus izejvielu summa $\Delta G_{Hess} = \sum \Delta G^\circ_{produkti} - \sum \Delta G^\circ_{izejvielas}$ ir lielāks kā minimizēta ΔG_{eq} . $-W$ ir proporcionāls $\sim \Delta E^\circ$ vērtībai. **Oksidētā** forma Ox^{n+} veidojas zaudējot elektronus ne^- plūsmā. Šinī procesā **RedOx** sistēma veic elektroķīmisku darbu $W = -\Delta G_{eq} = -\Delta E^\circ \cdot F \cdot n$ iztērējot dotās **RedOx** sistēmas **brīvo enerģiju** pārvērtībā no **reducētās** formas **Red1** un Ox^{2n+} uz **oksidēto** formu Ox^{1n+} un **Red2**:

Red1 - $ne^- \rightleftharpoons Ox^{1n+}$; $Ox^{2n+} + ne^- \rightleftharpoons Red2$; $W = -\Delta E^\circ \cdot F \cdot n = -(E^\circ_{Red1} - E^\circ_{Ox2}) \cdot F \cdot n = -\Delta G_{eq} = -(G_{Red1} - G_{Ox2})$ (4)

Šeit n ir pārnesto elektronu skaits ne^- reakcijā.

Vielu ķīmiskais potenciāls μ

Profesors Ilja Prigožins vielas **A** ķīmisko potenciālu μ rāda cik lielu **brīvās enerģijas** ΔG_A izmaiņu ienes viens **1 mols** šīs vielas **A** mūs interesējošā sistēmā citu vielu maisījumā.

Faktiski cik lielu brīvās enerģijas daudzums piemīt vienam **1 molam** citu vielu maisījumā. Brīvo enerģiju ΔG°_A satur tīras pašas vielas **A** viens **1 mols**, jo nav citu vielu maisījums. Vielas **A** ķīmiskais potenciāls μ_A ir viens mols vielas **A** $\Delta n_A = 1$ mol, kurš iekļaujas citu vielu maisījumā:

$$\mu_A = \frac{\Delta G_A}{\Delta n_A} = \Delta G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln(X_A), \text{ kur } X_A \text{ ir vielas A moldaļa } X_A = \frac{n_A}{n_{kopejais}} \text{ bez mērvienībām} \quad (5).$$

Tīras vielas **A** kad $n_A = n_{kopejais}$ moldaļa ir $X_A = 1$ tad $\ln(1) = 0$ un

$\mu = \Delta G^\circ_A$ ir **standarta brīvā enerģija** veidojoties vienam **1 molam** tīras vielas **A** no elementiem.

Pretruna jēdzienu konflikts: tīrai vielai ΔG°_A ir lielāka kā maisījuma lielums vienam molam $|\mu_A| < |\Delta G^\circ_A|$.

Minimizācija maisījumā I. Prigogine, R. Defey. "Chemical Thermodynamics".1954, Longmans Green & co ©.

Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums

Ķīmisko potenciālu summa izejvielām ir vienāda produktu summai sasniedzot **līdzsvara** maisījumu

Red \rightleftharpoons **Ox**ⁿ⁺ + ne^- ; $W = -E \cdot F \cdot n = G_{Red}$; $\sum \mu_{Red} + E \cdot F \cdot n = \sum \mu_{Ox^{n+}} + n \mu_{e^-}$ (6)

Vielas darbu paveic pārvietojoties pozitīvi ($n+$) lādētai Ox^{n+} no metāla virsmas uz šķīdumu, tā atstājot elektronus ne^- gāzē metāla kristāla režģī. **RedOx** sistēmā lādētā Ox^{n+} pārvietošanās elektriskā darba dēļ starp metālu un šķīduma pusēm nepastāv vienādība $\mu_{Red} \neq \mu_{Ox^{n+}} + n \mu_{e^-}$, ko kompensē darbs $W = -E \cdot F \cdot n = G_{Red}$ un atstāto

elektronu skaits $n e^-$ metālā kā redzams (6) izteiksmē. Brīvās enerģijas izmaiņu G_{Red} ķīmiskajā reakcijā aprēķina kā **ķīmiskā potenciāla** summu starpību: produktiem $\sum \mu_{produkti}$ mīnus izejvielas $\sum \mu_{izejvielas}$:

$G_{Red} = (\sum \mu_{Ox^{n+}} + n \mu_{e^-}) - \sum \mu_{Red} = E \cdot F \cdot n$, un **līdzsvars** iestājas kad elektriskais darbs kompensējas ar brīvās enerģijas izmaiņu $-W = G_{Red} = E \cdot F \cdot n$, veidojoties elektroda absolūtam **potenciālam** E , kurš paliek nezināms.

Līdzsvarā ķīmiska potenciāla summa izejvielām un produktiem ir vienādas un **reducētā** forma satur brīvās enerģijas izmaiņu $-W = G_{Red} = E \cdot F \cdot n$ tomēr absolūtais **potenciāls** E ? paliek nezināms. Acīm redzami, ka **ķīmisko potenciālu** summa **oksidētai** formai papildus ir skaits n brīvo elektronu **ķīmiskais potenciāls** $n \mu_{e^-}$. Šie lielumi zināmajās **RedOx** sistēmās atšķiras un atrodas intervālā starp $-90 \div +90$ kJ/mol. Elektroni $n e^-$ atrodas metālā (**Pt**) brīvo elektronu gāzē cietajā fāzē kā tīra cieta viela ar mol daļas koncentrāciju $X_{e^-} = 1$. Ar **ķīmisko potenciālu** izteiksmēm (7) minētu iepriekš aprēķina brīvās enerģijas izmaiņu G_{Red} bet joprojām ar nenoteiktību, jo absolūtās vērtības E un G_{e^-} elektronam paliek nezināmas

$$G_{Red} + R \cdot T \cdot \ln(X_{Red}) + E \cdot F \cdot n = G_{Ox^{n+}} + R \cdot T \cdot \ln(X_{Ox^{n+}}) + n G_{e^-} + n \cdot R \cdot T \cdot \ln(X_{e^-}) \quad (7)$$

$$\Delta G_{eq} = \Delta E \cdot F \cdot n = G_{Ox^{n+}} + n G_{e^-} - G_{Red} + R \cdot T \cdot \ln(X_{Ox^{n+}} / X_{Red})$$

Hesa likumā aprēķinos lielumu absolūtā vērtība lielāka brīvās enerģijas izmaiņai kā Prigožina atraktoram

$$\text{līdzsvarā: } |G_{HessRed}| = |\Delta G^{\circ}_{Ox^{n+}} + n \Delta G^{\circ}_{e^-} - \Delta G^{\circ}_{Red}| > |E^{\circ}_{Red} \cdot F \cdot n| = |G_{eqRed}| \quad \text{un} \quad (8)$$

brīvās enerģijas izmaiņa **oksidētai** formai līdzsvarā: $|G_{eqOx}| = |-E^{\circ}_{Ox} \cdot F \cdot n| < |-(\Delta G^{\circ}_{Ox^{n+}} + n \Delta G^{\circ}_{e^-} - \Delta G^{\circ}_{Red})|$, lai

gan atsevišķi Red un Ox sistēmās relatīvi salīdzināšanas potenciāla skalai absolūtās vērtības G_{eq} paliek nezināmas

gan reducētājam: $G_{RedHomeostāze} = E_{Red} \cdot F \cdot n = E^{\circ}_{Red} \cdot F \cdot n + R \cdot T \cdot \ln(X_{Ox^{n+}} / X_{Red})$,

gan oksidētājam: $G_{OxHomeostāze} = -E_{Ox} \cdot F \cdot n = -E^{\circ}_{Ox} \cdot F \cdot n - R \cdot T \cdot \ln(X_{Ox^{n+}} / X_{Red})$. (9)

Nenoteiktība kompensējas balansējot RedOx reakcijas divu pus reakciju summā. **Oksidēšanas-reducēšanas** reakcija veidojas no divu **RedOx** sistēmu (pus reakcijām) lietojot reakcijas ekvivalences $|+m' \cdot n e^-| = |-n' \cdot m e^-|$ likumu mēs balansējam **oksidēšanas-reducēšanas** reakciju un iegūstam no abām pus reakcijām summāro :



$m' \cdot \text{Red}_1 + n' \cdot \text{Ox}_2^{m+} \Rightarrow m' \cdot \text{Ox}_1^{n+} + n' \cdot \text{Red}_2$; izejvielas veido **produktus** tiešajā reakcijā.

No šī vienādojuma aprēķina **līdzsvara brīvās-enerģijas** izmaiņu ΔG_{eq} uz ekvimolāru daudzumu **oksidēšanas-reducēšanas** reakcijā no E° lieluma **reducēšanas potenciālu** tabulā (Tabula 1):

$$\Delta G_{eq} = m' \cdot \Delta G^{\circ}_{Red1} - n' \cdot \Delta G^{\circ}_{2Ox^{n+}} = m' \cdot E^{\circ}_{Red1} \cdot F \cdot n - n' \cdot E^{\circ}_{2Ox^{n+}} \cdot F \cdot m = (E^{\circ}_{Red1} - E^{\circ}_{2Ox^{n+}}) \cdot F \cdot (m' \cdot n = n' \cdot m)$$

kur $n'/N = m'/N = nm$ ir kopējais ekvivalentu elektronu e^- skaits iesaistīti **RedOx** reakcijā un $n' \cdot m' \leq n \cdot m$. var būt

mazāks skaitlis par N kopējo dalītāju **Red₁** vai **Ox₂^{m+}**. **Brīvās-enerģijas** saturs G atbilstoši (9) zināmām

koncentrācijām X_{Red} un $X_{Ox^{n+}}$ katram dalībniekam (G_{red} un $G_{Ox^{n+}}$) reakcijā.

$$\Delta G_{eq} = m' \cdot G_{Red1} + n' \cdot \Delta G_{2Ox^{n+}} = m' \cdot E_{Red1} \cdot F \cdot n - n' \cdot E_{2Ox^{n+}} \cdot F \cdot m = (E_{Red1} - E_{2Ox^{n+}}) \cdot F \cdot (m' \cdot n = n' \cdot m) = (E^{\circ}_{Red1} - E^{\circ}_{2Ox^{n+}}) \cdot F \cdot (m' \cdot n = n' \cdot m) + R \cdot T \cdot \ln((X_{1Ox^{n+}} \cdot X_{2Red}) / (X_{1Red} \cdot X_{2Ox^{n+}})), \quad \text{kur} \quad (10)$$

$$K_{homeostāze} = \frac{X_{1Ox^{n+}}^m \cdot X_{2Red}^n}{X_{1Red}^m \cdot X_{2Ox^{n+}}^n} \quad \left| \begin{array}{l} \text{ir homeostāzes koncentrāciju attiecība } \mathbf{produktu} \text{ reizinājums dalīts ar } \mathbf{izejvielām}. \\ \text{Līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņa } \Delta G_{eq} = \Delta G_{min} \text{ ir Prigožina atraktora konstante} \\ \mathbf{K}_{eq} \text{ aprēķina no } \Delta G_{eq} = (E^{\circ}_{Red1} - E^{\circ}_{2Ox^{n+}}) \cdot F \cdot (m' \cdot n = n' \cdot m); \mathbf{K}_{eq} = \exp(-\Delta G_{eq} / R / T) \end{array} \right.$$

Acetaldehīda reducēšana ar NADH hidrīda $H^-(2e^-)$ tunelēšanu un protokolīzi:

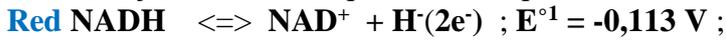


$$\Delta G_{Hess} = \Delta G^\circ_{CH_3CH_2OH} + \Delta G^\circ_{H_2O} + \Delta G^\circ_{NAD^+} - \Delta G^\circ_{H_3O^+} - \Delta G^\circ_{CH_3CHO} - \Delta G^\circ_{NADH} = -159 \text{ kJ/mol};$$

CRC Handbook of Chemistry and Physics 2010, 90th Edition David R. Lide

$$\Delta G_{Hess} = \Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess} = -194 \text{ kJ/mol}; \text{ eksoergiski Hesa likumā produktu summa mīnus izejvielu summa.}$$

Brīvās enerģijas izmaiņas minimums ir ΔG_{eq} līdzsvarā K_{eq} nodibināta **Red-Ox** pus reakciju standarta potenciālos **Pus reakcijas** un standarta potenciāli E° pēc avotu David Harris un Kortly Shucha uzskaitot ūdens koncentrāciju:



Balansēto (10) elektronu $n = 2 = m$ skaits $2e^-$. ΔE° aprēķina elektronu **donors** E° mīnus elektronu **akceptors**

$E^\circ_{H_2O}$, jo **acetaldehīds akceptē** elektronus no **NADH** tunelējot hidrīda $H^-(H^+ + 2e^-)$ jonu un n ir **2**:

$\Delta E^\circ = E^\circ_{H_2O} - E^\circ = -0,113 - 0,2415 = -0,3545 \text{ V}$. Brīvās enerģijas izmaiņa līdzsvarā negatīva labvēlīga homeostāzes

saistībā $\Delta G_{anaerobiRed} = \Delta E^\circ \cdot F \cdot n = -0,3545 \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C/mol} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -68,4 \text{ kJ/mol}$. Oksidēšanas reducēšanas

brīvās enerģijas izmaiņa līdzsvarā ir nulle $\Delta G = 0$, pretstatā homeostāzē $\Delta G_{Homeostāze} \neq 0$ negatīva anaerobi:

$$\Delta G_{AnaerobiRed} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}); \frac{[NAD^+][CH_3CH_2OH][H_2O]}{[NADH][CH_3CHO][H_3O^+]}; 1 < K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_{Anaerobi}}{R \cdot T}} = e^{-\frac{-68400}{8,314 \cdot 298,15}} = 10^{12};$$

Konstante $K_{anaerobiRed} = 10^{12}$ rāda līdzsvara atrašanos tālu **produktos**. Anaerobos fermentēšanas apstākļos

$[NADH]/[NAD^+] = 10/1$ reizes pie **pH=7,36**. Skābekļa O_2 klātbūtnē aerobi attiecība $[NAD^+]/[NADH] = 700/1$ reizes

lielāka koncentrācija par NADH, kas izraisa **etanola** oksidēšanu par **acetaldehīdu** kā zināms aerobā fermentēšanā

veidojas etiķskābe. Ja **etanola** koncentrācijas **attiecība** ir viens kā producēta **etanola** vienāds **acetaldehīda**

daudzums aerobā fermentācijā: tad brīvās enerģijas izmaiņa ir pozitīva $\Delta G = -0,2 \text{ J/mol}$, bet anaerobi

$\Delta G = -27,9 \text{ J/mol} = -68,4 + 40,5$ ar $NAD^+/NADH = 1/10$ producē etanolu virs acetaldehīda praktiski 10% **iznākums** un

reakcija novirzīta etanola virzienā ar negatīvu $-27,9 \text{ kJ/mol}$: Anaerobiski virzība uz **etanolu** ir negatīva:

$$\Delta G_{Anaerobi} = (E^\circ_{Red} - E^\circ_{Ox}) \cdot F \cdot (m \cdot n - n' \cdot m) + R \cdot T \cdot \ln \frac{X_{1Ox}^m \cdot X_{2Red}^n}{X_{1Red}^m \cdot X_{2Ox}^n} = \text{lapas puse 8};$$

$$= -68,4 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[NAD^+][CH_3CH_2OH][H_2O]}{[NADH][CH_3CHO][H_3O^+]} = \left(\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{55,3}{10^{-7,36}} \right) = -68,4 + 40,5 = -27,9 \text{ kJ/mol};$$

$$\text{Aerobi: } \Delta G_{AnaerobiRed} = -68,4 + 8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln \left(\frac{700}{1} \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{55,3}{10^{-7,36}} \right) = (8,875 \cdot 10^{10}) = -0,2 \text{ kJ/mol negatīva.}$$

$$\Delta G_{AnaerobiRed} = -68,4 + 8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(700/1 \cdot 1/10 \cdot 55,3457/10^{(-7,36)})/1000 = -68,4 + 68,2 = -0,2 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G_{AerobicOx} = 68,4 + 8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1/700 \cdot 1/10 \cdot 10^{(-7,36)}/55,3457)/1000 = 68,4 - 73,91 = -5,51 \text{ kJ/mol.}$$

Glikozes oksidēšana ar ūdenī šķīstošiem elektronu pārnēsējiem producē $6HCO_3^- + 6H_3O^+$

Oksidēšanas reducēšanas enerģētikas principi aprakstīti augstāk daudzās **metaboliskās** reakcijās iesaista elektronu e^- pārneši. Piemēram, **glikozes oksidēšana** piegādā **enerģiju** ATF producēšanai. **Glikozei oksidēšanai** ir: $C_6H_{12}O_6 + 6O_{2aqua} + 6H_2O \Rightarrow 6HCO_3^- + 6H_3O^+ + \Delta G + Q$ eksoergiska $\Delta G_{Hess} = -3049,55 \text{ kJ/mol}$. Tā ir daudz lielāka brīvās enerģija atbrīvošanās kā nepieciešams ATF sintēzei eritrocītos mitohondrijās pie **pH = 7.36** lieto $-55,16 \text{ kJ/mol}$ 45,9% no 100% $120,23 \text{ kJ/mol}$. Šūnas nepārvērš **glikozi** par CO_{2aqua} vienā lielas-enerģijas-atbrīvošanas

reakcijā, bet gan sērijā kontrolētu reakciju, dažās no kurām ir **oksidēšana**. **Brīvās enerģijas** atbrīvošana šajos

oksidēšanas soļos ir tādas pašas kārtas amplitūdā kā to prasa ATF sintēzi no **ADF**, ar **enerģijas** uzkrāšanu.

Elektronu e^- atrašanās **oksidēšanas** soļos tiek pārnesti uz ūdenī šķīstošiem **koenzīmiem** divu elektronu $2e^-$

pārnesšanai, tādi kā ar hidrīda $H^-(2e^-)$ tunelējošu **NADH** un/vai **FADH₂** ar divu ūdeņraža atomu **2H** ($2H^+ + 2e^-$)

pārnesšana (vitamīni B₃ un B₂).

Enzīmu klāsteru kompleksos oksidēšanas elektronu e^- pārnēsēšanas **kanālos** caur simtiem **100** to dažādo **substrātu** elektronus pārvieta tikai **nedaudzi** universāli **elektronu pārnēsēji**. **Pārnēsēju reducēšana kataboliskos** procesos producē uzkrājumus no atbrīvotās **brīvās enerģijas** ar **substrātu oksidēšanu**. **NAD⁺, NADP⁺, FMN, un FAD** ir **ūdenī-šķīstoši koenzīmi**, kas pakļaujas atgriezeniskai **oksidēšanas** \leftrightarrow **reducēšanas** daudzās **metabolisma** elektronu pārnēsē e^- . **Nukleotīdi** **NAD⁺** un **NADP⁺** mērķtiecīgi viegli pārvietoja pārnēsēšanas kanālos no viena

enzīma pie otra; **flavīna nukleotīdi** FMN un FAD parasti ir ļoti cieši saistīti pie **enzīmiem**, kurus sauc par **flavoproteīniem** un kuri kalpo par **prostētiskām** grupām. Lipīdos-šķīstošais hinons tā pat kā **ubihinons** un **plastohinons** kalpo kā **elektronu pārnēsētājs** un **protonu donors** ne ūdens membrānas vidē. **Dzelzs-sēra** olbaltumi un **citohroms**, kuros cieši saistītas **prostētiskās** grupas, kas pakļaujas atgriezeniskai **oksidēšanai** ⇔ **reducēšanai**, arī piedalās elektronu e⁻ pārnēsē daudzās **oksidēšanas-reducēšanas** reakcijās. Daži šie olbaltumi ir ūdenī-šķīstoši, bet citas ir **perifērijas** (pie membrānām) vai **integrālas membrānu** olbaltumvielas.

Nodaļas kopsavilkumā aprakstīsim dažas ķīmiskās **nukleotīdu koenzīmu** īpašības kopā ar **dehidrogenāzēm** un **flavoproteīnu enzīmiem**, kuri lieto tos. **Hinonu, dzelzs-sēra proteīnu** un **citohromu oksidēšanas reducēšanas** ķīmiju pielieto oksidatīvajā fosforilēšanā un foto fosforilēšanā.

NADH un NADPH darbojas dehidrogenāzēs kā ūdenī šķīstoši elektronu pārnēsētāji

Nikotīna amīda adenīna dinukleotīds NAD⁺ tā **oksidētā** forma un tā analogs **nikotīna amīda adenīna dinukleotīda fosfāts** NADP⁺ ir salikts **dinukleotīds** saistīti ar **fosfātu** grupu **anhidridu** saitēm (Zīm. 3). Tā kā **nikotīna amīda** gredzens līdzinās **piridīnam**, šos savienojumus dažkārt sauc par **piridīna nukleotīdiem**. Vitamīns **niacīns** ir avots **nikotīna amīda** apkārtnes daļa **nukleotīdos**.

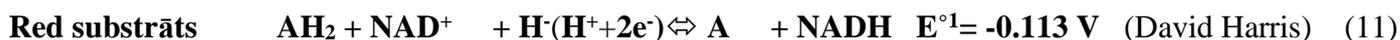
Abi **koenzīmi** pakļaujas atgriezenībai **nikotīna amīda gredzena reducēšanā** (Zīm. 3). **Substrāta** molekulai **oksidējoties (dehidrēšanā)** atgūstot divus elektronus 2e⁻ un protonu H⁺ hidrīda H⁻ tunelēšanā, **oksidēšana** veido **nukleotīdu** NAD⁺ vai NADP⁺ **akceptējot** a **hidrīda** jonu (:H⁻ līdzvērtīgs protonam H⁺ un diviem 2 elektroniem e⁻) pārvēršas **reducētās** formās NADH vai NADPH. Otrs protons H⁺ atdalās no **substrāta** sasniedz ūdens molekulu H₂O pārvēršoties hidronija jonā H₃O⁺. Pus reakcijas katram **nukleotīdam** ir līdzīgas:



NAD⁺ vai NADP⁺ **reducēšana** pārvērš **benzenoīdo gredzenu** **nikotīna-amīda** daļā (ar pozitīvi lādiņu gredzenā **slāpeklim N(+)**) uz **hinonoīdo** formu (ar neitrālu **slāpekli N**). **Reducētais nukleotīds** absorbē gaismu **340 nm**: **oksidētā** forma ir caurspīdīga (Zīm. 13). Plus zīme formulā NAD⁺ un NADP⁺ neatspoguļo fosfātu negatīvos lādiņus molekulā (tie katrs ir negatīvi (-) joni), bet drīzāk ka **nikotīna-amīda gredzens** ir **oksidētā** formā, ar pozitīvu (+) lādiņu pie **slāpekļa N⁺** atoma. NADH un NADPH, formulās "H" apzīmē pievienoto **hidrīda** jonu.

Kopējā koncentrācija NAD⁺ + NADH audos ir ap 10⁻⁵ M; bet desmit 10 reizes mazāk NADP⁺ + NADPH. Daudzās šūnās NAD⁺(oksidēts) attiecība virs NADH (reducēto) ir liela, veicinot hidrīda H⁻ pārnēsi no **substrāta** uz NAD⁺ veidojot NADH. Pretstatā, NADPH (reducēts) daudzums ir pārsvarā virs **oksidētās** formas NADP⁺ veicinot **hidrīda H⁻** pārnēsi no NADPH uz **substrātu**. Tas atspoguļo specializētu metabolisma lomu diviem 2 **koenzīmiem**: NAD⁺ vispārīgās funkcijas **oksidēšanā** parasti kā dalībnieki kataboliskās reakcijās un NADPH ir parasti koenzīms **reducēšanā** visdrīzāk vienmēr kā dalībnieki anaboliskos procesos. Nedaudzi **enzīmi** var lietot katru no **koenzīmiem**, bet vairums dod stingru priekšroku vienam no abiem. Funkcionāla specializācija ļauj šūnām uzturēt divas 2 pretējas krātuves **elektronu pārnēšanai**, slēdzis divām 2 atšķirīgām funkcijām, vienā un tajā pašā šūnu nodalījumā.

Vairā kā 200 **enzīmi** ir zināmi katalīzes reakcijās kurās NAD⁺ vai NADP⁺ **akceptē** hidrīda :H⁻ jona formu. **Reducēts substrāts** AH₂ vai NADPH vai NADH hidrīda :H⁻ jona **donors** **oksidētam substrātam A**. Balansēta summāra reakcija ir H₃C-CH₂-OH + NAD⁺ + H₂O ⇔ H₃C-CH=O + NADH + H₃O⁺ (11) kurā AH₂ ir **reducēts substrāts** un A **oksidēts substrāts**. Vispārīgs nosaukums šādas pirmās klases **enzīmiem** ir **oksidoreduktāzes**; tos apzīmē arī par **dehidrogenāzēm**. Piemēram, **alkohola dehidrogenāze** katalizē pirmo 1. soli **etanola katabolismā** kurā **etanolu oksidē** par **acetaldehīdu**:



Piezīme: oglekļa atoms -CH₂-OH **etanolā** zaudē ūdeņradi H⁻ atomu kā hidrīdu un disociē no spirta – OH=>H⁺ protonu ; savienojums tiek **oksidēts** no **etanola** par **aldehīdu** (Zīm. 3a).

Reducējot NAD⁺ vai NADP⁺ hidrīds :H⁻ tunelējas no divām pusēm **nikotīna-amīda gredzenā**: no priekšpusēs A vai no mugurpusēs B kā parādīts Zīmējumā 3. Studijas ar iezīmēto izotopu atomiem * **substrātā** ir parādīts, ka izvēlētie **enzīmi** katalizē hidrīda H⁻ pārnēsi tunelēšanu gan no A puses vai no B puses, bet ne no abām.

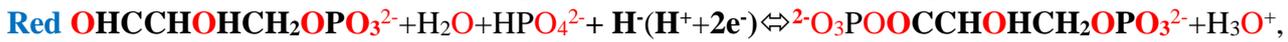
Piemēram, rauga **alkohola dehidrogenāze** un mugurkaulnieku **laktāta dehidrogenāze** sirds pārnēs hidrīda :H⁻ jonu uz vai atņemot hidrīda :H⁻ jonu no **nikotīna-amīda gredzena A** puses: tās klasificē kā A tipa **dehidrogenāzes** atšķirīgi no citas **enzīmu** grupas, kas pārnēs hidrīda :H⁻ jonu uz vai atņem hidrīda :H⁻ jonu no **nikotīna-amīda gredzena B** puses (Tabula 2).

Dehidrogenāzes asociācija ar NAD vai NADP ir relatīvi brīva **koenzīms** brīvi virzīti dodas no viena **enzīma** uz otru, ūdenī-šķīstošie elektronu e⁻ **pārnēsētāji** darbojas no viena 1 metabolīta uz nākamo. Piemēram, **glikozes fermentēšanā** **spirta** producēšanas laikā rauga šūnās hidrīda :H⁻ joni atraujas no glicerīnaldehīda 3-fosfāta vienā

enzīmā (glicerīnaldehīda 3-fosfāta dehidrogenāze, **B** tipa **enzīms**) tunelējot uz NAD^+ . NADH dodas prom no **enzīma virsmas** un pielīp **alkohola dehidrogenāzei A**, tipa **enzīmam**, kurā hidrīda $:\text{H}^-$ jons tunelējas pie **acetaldehīda**, producējot **etanolu**:

Reducētāja (pus reakcija) $T=298.15 \text{ K}$ glicerāldēhīda3fosfāta \leftrightarrow 1,3-fosfoglicerāts:

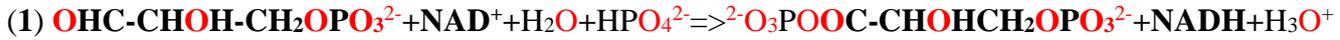
$$E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = -0.1314 + 0.00591/2 \cdot \log([\text{H}_2\text{O}]) = -0.1314 + 0.02595 \cdot \log(55.3333) = -0.1314 + 0.04523 = -0.08617 \text{ V}$$



(**Ox**) $\text{NAD}^+ + \text{H}^-(\text{H}^+ + 2e^-) \leftrightarrow \text{NADH}$, $E^{\circ} = -0.113 \text{ V}$ (David Harris); Carnegie Mellon Univ;

$$\Delta G_{\text{eq}} = n \cdot F \cdot (-0.08617 + 0.113) = 0.02683 \cdot 2 \cdot 96485 = 5,1774 \text{ kJ/mol}$$

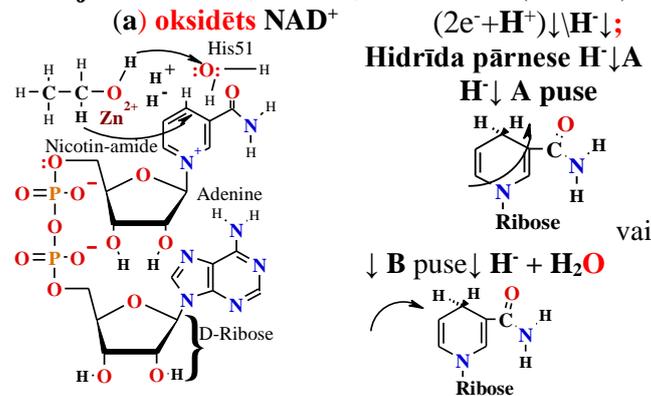
$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - E^{\circ} = -0.08617 + 0.113 = 0.02683 \text{ V};$$



(aprēķināts) $\Delta G_{\text{eq}} = \Delta E^{\circ} \cdot F \cdot n = (-0.113 + 0.2415) \cdot F \cdot n = -0.3545 \text{ V} \cdot 2 \cdot 96485 = -68,408 \text{ kJ/mol}$

Piezīme: enzīmu komplekss neatgriezeniski producē un patērē **koenzīmu** NAD^+ vai NADH līdzīgi kā molekulārs dzinējs dzen reciklēšanu atjaunojot homeostāzes koncentrāciju **C** elektronu pārnēsējiem $[\text{NAD}^+] + [\text{NADH}]$.

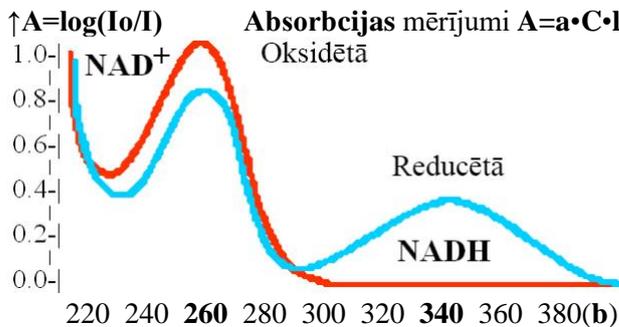
Zīmējums 3. NAD , NADP ; $\text{NAD}^+ + \text{H}^- (2e^- + \text{H}^+) \leftrightarrow \text{NADH}$; $E^{\circ} = -0.113 \text{ V}$ standarta potenciāls $T=298,15 \text{ K}$ (25° C)



$\leftarrow \text{NADH} + \text{H}_2\text{O}$ **reducētā** forma produkti
 (a) **Nikotīna-amīda adenīna dinukleotīds** NAD^+ un tās **fosforilēts analogs** NADP^+ **reducējas** par NADH un NADPH , **akceptējot** hidrīda $:\text{H}^-$ jonu (divu elektronu $2e^-$ un vienu H^+ protonu) no **oksidējamā** substrāta. Hidrīda $:\text{H}^-$ jonu tunelē no priekš puses **A** vai no **B** muguras puses plakanajā **nikotīna amīda gredzenā** (Tabula 2)

(a) **oksidētā** $\text{NAD}^+ + \text{H}^- (2e^- + \text{H}^+) \leftrightarrow \text{NADH}$ **reducētā**

NADP^+ ribozes $\text{C}2'$ -**OH** **hidroksils** ir esterificēts ar **fosfātu** HO-PO_3^{2-} ribozē $2'\text{-C-O-PO}_3^{2-}$



Absorbcijas mērījumi $A = a \cdot C \cdot l$ proporcionāli NADH koncentrācijai **C** šķīdumā

Zīmējums 3. (b) **UV absorbcijas spektrs** NAD^+ un NADH .

Reducētais **nikotīna-amīda gredzens** rāda plašu absorbcijas joslu ar maksimumu **340 nm**. NADH producēšanas laikā **enzīma-katalizētā** reakcijā var novērot absorbciju **340 nm**; molārās absorbcijas koeficients $a = 6200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, molārā absorbcija $a = A/C \cdot l$ Bēra-Bugēra-Lamberta likums $A = a \cdot C \cdot l$ uzrāda labu jūtīgumu..

Viļņa garums (nm) \longrightarrow ko lieto NAD^+ vai NADP^+ **koenzīms**

Tabula 2. Stereo specifiskums Dehidrogenāzēs

Enzīma **koenzīma Stereo ķīmiskais** specifiskums **nikotīna-amīda gredzenā** (**A** vai **B**)

Izo-citrāta dehidrogenāze	NAD^+	A
alfa-Keto-glutarāta dehidrogenāze	NAD^+	B
Glikozes 6- fosfāta dehidrogenāze	NADP^+	B
Malāta dehidrogenāze	NAD^+	A
Glutamāta dehidrogenāze	NAD^+ vai NADP^+	B
Glicerāldēhīda 3-fosfāta dehidrogenāze	NAD^+	B
Laktāta dehidrogenāze	NAD^+	A
Alkohola dehidrogenāze	NAD^-	A

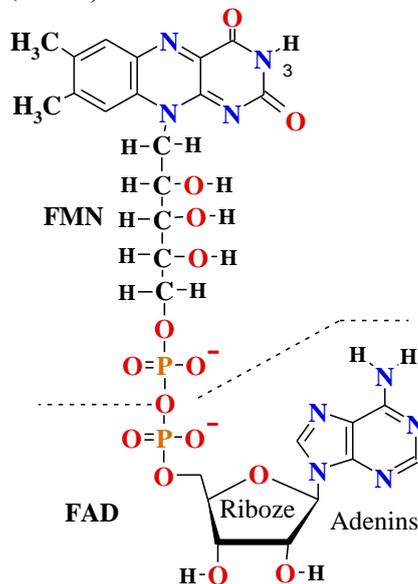
Tabula 3. Enzīmi

(**Flavo-proteīni**)

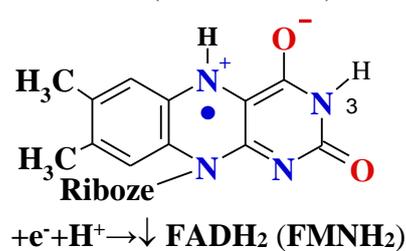
Flavīna Nukleotīdi koenzīmi

Enzīms	Flavīns	Nukleotīds Enzīms
Taukskābes acilCoA dehidrogenāze	FAD	
Dihidro-lipoil dehidrogenāze	FAD	Glicerola 3-fosfāta dehidrogenāze
Sukcināta dehidrogenāze	FAD	Tio-redoksīns reduktāzes
NADH dehidrogenāze komplekss 1	FMN	Glikolāta dehidrogenāze

flavīna mono-nukleotīds (FMN) →



izoalloksazīna gredzens
 $+e^- + H^+ \rightarrow FADH^* (FMNH^*)$
 ↓ (semi-hinons)



(pilnīgi reducēts)
 ← Flavīna adenīna dinukleotīds FAD

Zīmējums 4. FAD un FMN oksidēto un reducēto formu struktūras. FMN struktūras sastāvs virs raustītās līnijas parādīta oksidētā FAD struktūra. Flavīna nukleotīds piesaista divus ūdeņraža 2H atomus (divi elektroni 2e⁻ un divi protoni 2H⁺), no kuriem abi saistās flavīna gredzenu sistēmā. Piesaistot vienu 1 ūdeņraža H atomu FAD vai FMN, semi-hinons ir stabila brīvā radikāla, formā.

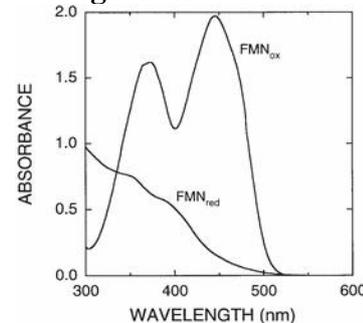
Flavīna nukleotīdi saistīti Flavo-proteīnos

Flavo-proteīni (Tabula 3) ir enzīmi, kas katalizē oksidēšanas-reducēšanas reakcijas lietojot vai nu flavīna mono-nukleotīdu FMN vai flavīna adenīna dinukleotīdu FAD kā koenzīmu (Zīm. 4). Koenzīmi veidojas no B3 vitamīna riboflavīna. Saplūdušo gredzenu struktūra flavīna nukleotīdos

(izoalloksazīna gredzens) iesaistās atgriezeniskās reducēšanās, piesaistot vienu 1 vai divus 2 elektronus e⁻ viena 1 vai divu ūdeņraža 2 H atomu (katrā atomā elektrons e⁻ plus protoni H⁺) no reducētā substrāta. Pilnīgi reducēto forma saīsinājumā apzīmē FADH₂ un FMNH₂. Kad pilnīgi oksidēts flavīna nukleotīds piesaista vienīgi vienu 1 elektronu e⁻ (vienu H ūdeņraža atomu), tad veidojas semi-hinons forma izoalloksazīna gredzenā, saīsinājumā FADH^{*} un FMNH^{*}. Tā kā flavo-proteīni var piedalīties ar vienu-1 vai ar diviem elektroniem 2e⁻ pārnēsē. Šādas klases proteīni iesaistās daudzveidīgākās reakcijās kā piridīna nukleotīdu-atkarīgās dehidrogenāzēs.

Līdzīgi kā nikotīna-amīda koenzīms, flavīna nukleotīdi absorbcijas joslas izmainās reducējot. Oksidētā FMN absorbcijas maksimums ir pie λ=445 nm ar a = 15499 M⁻¹cm⁻¹. Olbaltumi dažos gadījumos pazemina pKa pie N(3)-H flavīnam veicinot protona disociāciju un pazemina molāro absorbcijas koeficientu a = 9200 M⁻¹cm⁻¹ ..

Vairumā flavo-proteīnu flavīna nukleotīdi ir cieši piesaistīti olbaltumam un dažī enzīmi, kā sukcināta dehidrogenāze, ir saistīti kovalenti. Olbaltumvielās saistītas grupas ieskaitot koenzīmus sauc par prostētiskām grupām. Tās strādā kopā ar enzīmu. Flavo-proteīni pietur elektronus e⁻ kamēr tas katalizē elektronu e⁻ pārnēsi no reducētā substrāta uz elektronu e⁻ akceptoru. Flavo-proteīnu svarīga spēja ir izmainīt standarta reducēšanas potenciālu (E°) saistītajam un absorbcijas spektru flavīna nukleotīdam. Flavīna gredzena reducēšanas potenciāls E raksturīgs flavoproteīnam, dažkārt ļoti atšķirīgs no brīva flavīna nukleotīda. Piemēram, FAD saistīts sukcināta dehidrogenāzē šinī piemērā ir ar pozitīvu potenciālu salīdzinot brīvam FAD E°_{H2O} = -0.29815 V tabulā 1. Flavo-proteīni bieži ir ļoti komplicēti enzīmu kompleksu daļiņnieki: dažos ir papildus flavīna nukleotīdam cieši saistīts neorganiskais jons (dzelzs Feⁿ⁺ vai molibdēns Moⁿ⁺, piemēram) daļiņnieka statusā elektronu e⁻ pārnesei.



Kopsavilkums

Hesa likuma termodinamiskas koncentrācijas tīriem produktiem dalītas ar tīriām izejvielām konstante K_{Hess} un izmaiņa brīvai enerģijai, entalpijai, entropijai no tīriem produktiem mīnus izejvielas ΔG_{Hess} , ΔH_{Hess} , ΔS_{Hess} . Līdzsvara stāvoklis ir atraktors nelīdzsvara stāvoklim. Uz atraktortu neatgriezeniski tiecas homeostāze bet nesasniedz brīvās enerģijas izmaiņas minimumu $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$, jo ir nelīdzsvara stāvoklis. Līdzsvara stāvoklī konstantes izteiksme K_{eq} ir vielu maisījuma produktu koncentrāciju attiecība pret izejvielām. Homeostāzes nelīdzsvara maisījuma konstantes izteiksme $K_{Homeostāze}$ ir produktu reizinājuma pret izejvielu koncentrāciju reizinājumu attiecība. Homeostāzes nelīdzsvara stāvoklī ir mazāka kā līdzsvara stāvokļa konstante $K_{Homeostāze} < K_{eq}$, kas saglabā homeostāzes neatgriezeniskuma turpināšanos evolūcijai un izdzīvošanai.

Liela ātruma protolīzes atraktori atrodas līdzsvarā, kamēr homeostāzes perfektā kārtība turpinās neatgriezeniski.

Liela ātruma protolīzes līdzsvāri virza dzīvības procesus ar molekulu funkcionālās aktivēšanas atraktoriem: gaisa 20.95% [O₂] skābeklis kopš 500 miljoniem gadu, osmolārā koncentrācija 0,305 M, jonu spēks 0,25 M, pH=7,36 koncentrācija [H₃O⁺]=10^{-7,36} M, 310,15 K grādi, ģenerēti koncentrācijas gradienti kā [NAD⁺]/[NADH] and [ATP⁴⁻]/[ADP³⁻].

Organismi ir disipatīvo struktūru saturoši un membrānu nodalītu piecu tipu komplekso reakciju klāsteru kopas vielu maisījumos. Liela ātruma protolīzes atraktoru aktivētu molekulu neatgriezeniska reaktivitāte tiecas sasniegt brīvās enerģijas izmaiņas minimumu, tā veicot homeostāzes darbu **W**. **Atraktoriem** nepieciešama enerģijas akumulēšana ar liela ātruma protolīzi tā paliekot līdzsvara stāvoklī, kamēr homeostāze turpinās kā nelīdzsvara stāvoklis. Homeostāze tiek darbināta ar atraktoriem aktivējot instrumentus Brauna molekulāros dzinējus evolūcijai un izdzīvošanai: veicot **kustību**, ģenerējot **elektrisko strāvu**, producējot **gaismu**.

Enerģijas E transformācija cilvēka 10^{12} šūnu nodalījumos tiecas uz Prigožina atraktoriem komplekso reakciju klāsteru kopās piecos veidos.

Liela ātruma protolīzes atraktori aktivē molekulas neatgriezeniskai reaktivitātei, tiecoties sasniegt brīvās enerģijas izmaiņas minimumu, tā realizējas homeostāzes paveiktais darbs **W**. **Atraktori** paši enerģiju akumulē ar liela ātruma protolīzi tā paliekot līdzsvara stāvoklī, kamēr homeostāze turpinās kā nelīdzsvara stāvoklis. Homeostāze tiek virzīta ar atraktoru aktivāciju kā instrumentu Brauna molekulāro dzinēju darbināšanai evolūcijai un izdzīvošanai: realizējot **kustības**, ģenerējot **elektrisko strāvu**, producējot **gaismu**.

Līdzsvara atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums $\Delta G_{eq} = \Delta G_{min}$ ir fizikāla **konstante reakcijai** aprēķināta no **līdzsvara konstantes** K_{eq} reakcijai: $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$. Homeostāzes brīvā-enerģijas izmaiņa $\Delta G_{Homeostāze}$ un $K_{Homeostāze} < K_{eq}$ konstantei ir mazāka absolūtā vērtība, jo atkarīga no **izejvielu un produktu koncentrācijām C**: $\Delta G_{Homeostāze} = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln([\text{produkti}]/[\text{izejvielas}])$, bet vienmēr negatīva izmaiņa neatgriezenībai. Kad $\Delta G_{Homeostāze}$ ir negatīva reakcija neatgriezeniski tiecas tiešās reakcijas virzienā, kad tā ir pozitīva reakcija tiecas pretreakcijas virzienā, bet kad sasniegta nulle $\Delta G_{Homeostāze} = 0$ ir iestājies **līdzsvars**. Brīvās enerģijas izmaiņa ΔG reakcijā ir neatkarīga no **ceļa** pa kuru reakcija notiek vienīgi no **izejvielu un produktu koncentrācijām C**. Brīvās-enerģijas izmaiņas ΔG ir aditīvas kompleksajās reakcijās, kas rezultējas sekmīgu reakciju notikumos ar kopējiem **starpproduktiem** ir summa brīvās enerģijas izmaiņas: $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$ individuālām reakcijām **1** un **2**.

ATP⁴⁻ producēšana un patērēšana ir ķīmiska processa tilts starp katabolismu un anabolismu. Tie veido enerģijas porcija kā iebūvējamus ķieģeļus šūnās un organismos. **Eksoergiska** sakabināšana ar **endoergiskām** reakcijām pievieno produktos enerģijas ķieģelīšus pārvēršoties par **ADP³⁻**, **HPO₄²⁻** vai par **AMP²⁻** un **HO₃P-O-PO₃³⁻**. **ATP⁴⁻** **hidrolīze** pārnes **fosforil, piro-fosforil** vai **adenilil** grupu no **ATP⁴⁻** uz **substrata** vai **enzīma** molekulu, kas sakabina **eksoergisko hidrolīzes** enerģiju ar **endoergisko substrāta** pārvēršanos. **ATP⁴⁻** pasniedz enerģijas ķieģelīšus anabolisma reakcijām ieskaitot: informatīvo molekulu **sintēzi**, molekulu un jonu **transportam** cauri membranām leļup un osmozē pret koncentrācijas gradientu, bet leļup elektriskā potenciāla ΔE gradientam. Muskuļu kontrakcijas kā atsevišķs izņēmums vispārīnājumos; iniciētās konformācijas izmaiņas muskuļu kontrakcijām tiek virzītas ar tiešu **ATP⁴⁻** hidrolīzi.

Šūnas satur **metabolītus** ar llielu negatīvu **hidrolīzes** $\Delta G < 0$ brīvo enerģiju ieskaitot **fosfo-enola-piruvātu, 1,3-bis-fosfo-glicerātu** un **fosfo-creatīnu**. Liela enerģijas satura savienojumiem kā **ATP⁴⁻** ir augsts **fosforil** grupas **pārneses potenciāls**; tie ir labi **fosforil** groupu **donori**. **Tio-esteriem** arī piemīt augsta brīvā enerģija **G hidrolīzē**.

Oksidēšanas-reducēšanas reakciju atrisinājumu dod divas **2 pusreakcijas** (sauktas **RedOx** sistēmas) katru raksturo **standarta reducēšanas potenciāls** $E^{\circ}_{H_2O}$ **reducētājam** un **oksidētājam**. Kad divas elektroķīmiskas pusreakcijas saslēdz ķēdē, elektroni e^- plūst uz pusreakciju ar augstāku **reducēšanas potenciālu** E . Brīvās-enerģijas izmaiņa līdzsvarā ΔG_{eq} **oksidēšanās reducēšanās** reakcijā ir proporcionāla **reducēšanas standarta potenciālu** starpībai $\Delta E^{\circ} = (E^{\circ}_{Red1} - E^{\circ}_{2Ox2})$ no divām pusreakcijām: $\Delta G_{eq} = F \cdot n \cdot \Delta E^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$.

Daudzās **oksidēšanas** reakcijas ir **dehidrogenēšana**, kurās viens **1** vai divi **2** ūdeņraža **H** atomi (elektrons e^- un protons H^+) tiek pārnesti no **substrāta** uz ūdeņraža **H akceptoru**. **Oksidēšanas reducēšanas** reakcijā iesaista specializētus elektronu e^- **pārnesējus**. **NADH** un **NADPH** c **koenzīmus**, kuri ir joni **P₂²⁻** **P₃⁴⁻** daudzās **dehidrogenāzēs**. Abi **NAD⁺** un **NADP⁺** **akceptē** divus **2** elektronus e^- un vienu **1** protonu as **H⁺**. **FAD** un **FMN**, **flavīna nukleotīdi** kalpo kā cieši saistītas **prostētiskas** grupas **flavoproteīnos**. Pakāpeniska glikozes **oksidēšana**, kurā producē 36 molekulas **ATP⁴⁻** un 24 e^- elektronu pārnese uz sešām 6 **O₂ aqua** pusreakcijās:



References.

1. [David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics .90th ed. Taylor and Francis Group LLC; 2010 .](#)
2. Prigogine I, Defey R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green & co ©; 1954.
3. Prigogine I, Nicolis G. Self-Organization in Non-Equilibrium Systems. Wiley, 1977.
4. [Prigogine I. Time, Structure and Fluctuations. Lecture, The Nobel Praise in Chemistry; 1977.](#)
5. [Kuman M. New light on the attractors creating order out of the chaos. *Int J Complement Alt Med.* **11**\(6\), 337, \(2018\) ;](#)
6. [Nelson DL, Cox MM. Lehninger Principles of Biochemistry. 5th ed. New York: W.H. Freeman and company; 2008.](#)
7. [Xing W, Yin G, Zhang J. Rotating Electrode Method and Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Elsevier*; 6 \(2014\)](#)
8. [Alberty RA. Biochemical Thermodynamic's : Applications of Mathematics. John Wiley & Sons, Inc. 1-463, \(2006\).](#)
9. [Pinard MA, Mahon B, McKenna R. Probing the Surface of Human Carbonic Anhydrase for Clues towards the Design of Isoform Specific Inhibitors. *BioMed Research International*; **2015**, 3 \(2015\).](#)
11. Balodis J. PRAKTISKIE DARBI FIZIKĀLAJĀ ĶĪMIJĀ II DAĻĀ. Izdevniecība «Zvaigzne», Rīga, 1975, lapaspuse 149. Latvian.
14. [Kaksis A. The Biosphere Self-Organization Attractors drive perfect order homeostasis reactions to link bioenergetic with functionally activate oxygen and carbon dioxide molecules. 7th International Conference on New Trends in Chemistry September 25-26, 2021.27-32.](#)
15. [Kaksis A. HIGH RATE PROTOLYSIS ATTRACTORS ACTIVATE energy over zero \$\text{GH}_2\text{O}=\text{GCO}_2\text{gas}=0\$ kJ/mol of water and carbon dioxide. FREE ENERGY CONTENT as BIOSPHERE Self-ORGANIZATION creates PERFECT ORDER IRREVERSIBLE HOMEOSTASIS PROGRESS. 9th International Conference on New Trends in Chemistry 19-21 May, 2023. 14-19.](#)
16. Loach, P.A. (1976) In Handbook of Biochemistry and Molecular Biology, 3rd edn (Fasman, G.D. ed.), Physical and Chemical Data, Vol. 1, pp. 122-130 e, CRC Press, Boca Raton, FL
17. A.M. Suchotina, Handbook of Electro-Chemistry, Petersburg ,1981."Chimia"© Russian
18. S.Kortly and L.Shucha. Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. 1985.EllisHorwood Ltd.©
19. University Alberta Data Tables Molar Thermodynamic Properties of Pure Substances 1997.
<http://www.vhem.ualberta.ca/>
20. Boca Raton, FL. Free **FAD**; FAD bound to a specific flavo-protein (for example succinate dehydrogenase) a different **E°**
21. David A. Harris, "Bio-energetic at a Glance". **b** Blackwell Science Ltd ©, 1995, p.116.
22. Daniel C. Harris, "Quantitative chemical analysis". W.H.Freeman and Company ©, 5th ed.1999, p545
23. E. Newton Harvey, "The oxidation-reduction potential of the Luciferin-Oxyluciferin system". JGP.1927, p385
24. [https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements_\(data_page\)#Atomic_radius](https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements_(data_page)#Atomic_radius)
- 25a. [Kaksis A, The discovery of Hydrogen electrode reference \$E^{\text{H}} = -0.2965\$ Volts in absolute potential scale synchronizes the sciences with absolute free energy scale. 10th International Conference on New Trends in Chemistry 19-21 April, 2024.p.25. BOOK OF ABSTRACTS.](#)

Further Reading

Bio-energetic and Thermodynamics

1. **Prigogine, R. Defey.** "Chemical Thermodynamics".1954, Longmans Green and co ©.
Correct basic concepts for Biochemical Thermodynamics.
2. **S.Kortly and L.Shucha.**Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry.
1985.EllisHorwood Ltd.©
3. **3rd edn(Fasman, G.D. ed.),** Physical and Chemical Data, Vol. 1, pp. 130 e,
The Chemical Rubber Publishing Co. CRC Press ©
4. **Atkins, P.W.** (1984) The Second Law, Scientific American Books, Inc., New York.
A well-illustrated and elementary discussion of the second law and its implications.
5. **Becker, W.M.** (1977) Energy and the Living Cell: An Introduction to Bio-energetics,
J.B. Lippincott Company, Philadelphia.
A, clear introductory account of cellular metabolism, in terms of energetics.
6. **Bergethon, P.R.** (1998) The Physical Basis of Biochemistry, Springer Verlag, New York.
The excellent general references for physical biochemistry, with good discussions of the application of thermodynamics to biochemistry.
7. **Edsall, J.T. &Gutfreund, H.** (198.'3) Bio-thermodynamics: The Study of Biochemical Processes at Equilibrium, John Wiley & Sons, Inc., New York.
8. **Harold, F.M.** (1986) The Vital Force: A Study of Bio-energetics, W.H. Freeman and Company, New York.
A beautifully clear discussion of thermodynamics in biological processes.
9. **Harris, D.A.** (1995) Bio-energetics at a Glance, Blackwell Science, Oxford.
A short, clearly written account of cellular energetics, including basic concepts on thermodynamics.
10. **Morowitz, H.J.** (1978) Foundations of Bio-energetics, Academic Press, Inc., New York.
Clear, rigorous description of thermodynamics biology.Out of print.
11. **Tinoco, L, Jr., Saner, K., & Wang, J.C.** (1996) Physical Chemistry: Principles and Applications in Biological Sciences, 3rd edn, Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ.
Thermodynamics.
12. **van Holde, K.E., Johnson, W.C., & Ho, P.S.** (1998) Principles of Physical Biochemistry,
Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River N.J.

Phosphoryl Group Transfers and ATP

1. **Alberty, R.A.** (1994) Biochemical thermodynamics. Biochim.Biophys.Acta 1207, 1-11.
Explains the distinction between biochemical and chemical equations, and the calculation and meaning of transformed thermodynamic properties for ATP and other phosphorylated compounds.
2. **Bridger, W.A. & Henderson, J.F.** (1983) Co/I ATP, John Wiley & Sons, Inc., New York.
The chemistry of ATP, its role in metabolic regulation, and its catabolic and anabolic roles.
3. **Frey, P.A. &Arabshahi, A.** (1995) Standard free-energy change for the hydrolysis of the γ -phospho-anhydride bridge in ATP. Biochemistry 34, 1 1,307-11,310.
4. **Hanson, R.W.** (1989) The role of ATP in metabolism. Biochem. Educ. 17, 86-92,
Excellent summary of the chemistry and biology of ATP
5. **Lipmann, F.** (1941) Metabolic generation and utilization of phosphate bond energy.
Adv. enzymol. 11,96-162.
The classic description of the role of high-energy phosphate compounds in biology.
6. **Pullman, B. & Pullman, A.** (1960) Electronic structure of energy-rich phosphates.
Radiat. Res. Suppl. 2, pp. 160-181.
An advanced discussion of the chemistry of ATP and other "energy-rich" compounds.
7. **Veech, R.L., Lawson, J.W.R., Cornell, N.W., & Krebs, H.A.** (1979) Cytosolic phosphorylation potential. J Biol. Chem. 254, 6538-6547.
Experimental determination of ATP, ADP and Pi concentrations in brain, muscle, and liver, and a discussion of the problems in determining the real free-energy change for ATP synthesis in cells.
8. **Westheimer, F.H.** (1987) Why nature chose phosphates. Science 235, 1173-1178. A chemist's description of the unique suitability of phosphate esters and anhydrides for metabolic transformations.

Biological Oxidation- Reduction Reactions

- Dolphin, D., Avramovic, O., & Poulson, R.** (eds) (1987) Pyridine Nucleotide Coenzymes: Chemical, Biochemical, and Medical Aspects, John Wiley & Sons, Inc., New York.
An excellent two-volume collection of authoritative reviews. Among the most useful are the problems by Kaplan, Westheimer, Veech, and Ohno and Ushio.

Problems 1. Entropy Changes during Egg Development

Consider a system consisting of an egg in an incubator. The white and yolk of the egg contain proteins, carbohydrates, and lipids. If fertilized, the egg is transformed from a single meiotic cell to a complex mitotic cells in organism. Discuss this irreversible process in terms of the entropy changes ΔS in the system, surroundings, and universe. Be sure that you first clearly define the system and surroundings-environment.

2. Calculation of Prigogine attractor free energy change minimum ΔG_{eq} from **Equilibrium Constants** K_{eq}

Calculate the standard free-energy changes ΔG_{eq} the following metabolically important enzyme-catalyzed reactions at **25°C** and **pH 7.36** from the equilibrium constants K_{eq} given.

(a) $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(6.8) = -2479.0215 \cdot 1.916923 = -4752.093331 = -4.752 \text{ kJ/mol}$

Glutamate + oxalo-acetate \leftrightarrow aspartate amino-transferase \leftrightarrow aspartate + α -keto-glutarate $K_{eq} = 6.8$

(b) $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(0.0475) = -2479.0215 \cdot -3.04703 = 7553.65288 = 7.553 \text{ kJ/mol}$

Di-hydroxy-acetone phosphate \leftrightarrow triose phosphate isomerase \leftrightarrow glyceraldehyde 3-phosphate $K_{eq} = 0.0475$

(c) $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(254) = -2479.0215 \cdot 5.537334 = -13727.170039 = -13.727 \text{ kJ/mol}$

Fructose 6-phosphate⁻ + ATP⁴⁺ \leftrightarrow phospho-fructo-kinase \leftrightarrow fructose 1,6-bisphosphate²⁻ + ADP³⁻ $K_{eq} = 254$

$\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$; for equilibrium is zero $\Delta G = 0 = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$

3. Hess law calculation $\Delta G_r = G_{\text{produktis}} - G_{\text{reactants}}$ produktis minus reactants **Constant K** = EXP($-\Delta G_r / (R \cdot T)$)

Hess law constants **K** for each ΔG_r on page 15: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamics.pdf>

Glc 6-P²⁻ + H₃O⁺ \leftrightarrow Glc + H₂PO₄⁺; $\Delta G_r = -13.8$; $K = \text{EXP}(-13.8 \cdot 1000 / (8.3144 / 298.15)) = \text{EXP}(-5.5667) = 261.573$

Glc 6P²⁻ + H₂O \Rightarrow Glc + HPO₄²⁻ + $\Delta G + Q$; pH=7,36; $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(299.13 \cdot 10^{-9}) = 37.2336 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta G_r = \Delta G^\circ_{\text{Glc}} + \Delta G^\circ_{\text{HPO}_4^{2-}} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{Glc6P}} = -419,74 - 1089,28 - (-237,191 - 1318,92) = -1509 + 1556,1 = 47,1 \text{ kJ/mol}$

$K_{eq} = K_{\text{H}_2\text{P}_4} / [\text{H}_2\text{O}] \cdot K = 10^{-7,199} / 55,3 \cdot 261.573 = 1.1436 \cdot 10^{-9} \cdot 261.573 = 299.13 \cdot 10^{-9}$;

Prigogine attractor equilibrium constant $\frac{[\text{Glc}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{Glc6P}^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{eq} = K_{\text{H}_2\text{P}_4} / [\text{H}_2\text{O}] \cdot K = 299.13 \cdot 10^{-9}$

$K^\circ_{7eq} = 3$; $\frac{[\text{Glc}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{Glc6P}^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 3 \cdot 10^{-7} = K_{\text{H}_2\text{P}_4} / [\text{H}_2\text{O}] \cdot K = 1.15 \cdot 10^{-9} \cdot 261.573 = K_{eq}$; Calculation Prigogine attractor

free energy change $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(299.13 \cdot 10^{-9}) = -2479.0215 \cdot -15.0195 = 37233.6634 \text{ J/mol}$

H₂PO₄⁻ aq + H₂O + $\Delta G + Q \leftrightarrow$ HPO₄²⁻ aq + H₃O⁺; $K_{\text{H}_2\text{P}_4} = 1.1436 \cdot 10^{-9}$ (Kortly Shucha)

(a) Glucose 6-phosphate²⁻ + H₃O⁺; \leftrightarrow glucose + H₂PO₄⁺; $K = 261.573$; $\Delta G^\circ = -13.8 \text{ kJ/mol}$ pH < 7,199

Glucose 6-phosphate²⁻ + H₂O \leftrightarrow glucose + HPO₄²⁻; $K_{eq} = 3 \cdot 10^{-7}$; $\Delta G = 49.3 \text{ kJ/mol}$ pH = 7,36

Equilibrium for Glucose 6-phosphate formation different at pH < 7,199 and physiologic pH = 7,36.

$-15.9 \cdot 1000 / (8.3144 / 298.15) = \text{EXP}(-6.4138) = 610.221 = [\text{Glc}] \cdot [\text{Gal}] / ([\text{Lactose}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]) = K_{eq} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 610.221 \cdot 55.3457 = 33773.1084 = K^\circ_{eq}$

(b) $K_{eq} = \frac{[\text{Glc}] \cdot [\text{Gal}]}{[\text{Lactose}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 610.221$; $\Delta G_r = -15.9 \text{ kJ/mol}$

(b) Lactose + H₂O \leftrightarrow glucose + galactose $K_{eq} = 33773$

(c) Malate \leftrightarrow fumarase \leftrightarrow fumarate + H₂O $K_{eq\text{H}_2\text{O}} = 0.004615$

$3.1 \cdot 1000 / (8.314400 / 298.15) = \text{EXP}(-1.2505) = 0.28636 = [\text{fumarate}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{Malate}]) = K_{eq} / [\text{H}_2\text{O}] =$

$= 0.255400 / 55.3457 = 0.004615 = K^\circ_{eq}$; $K^\circ_{eq} = \frac{[\text{Fumarate}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Malate}]} = 0.28636$; $\Delta G^\circ = 3.1 \text{ kJ/mol}$

4. Experimental Determination of K°_{eq} and ΔG°

If a **0.1 M** solution of **glucose 1-phosphate** is incubated with a catalytic amount of **phospho-gluco-mutase**, the **glucose 1-phosphate** is transformed to **glucose 6-phosphate**. At equilibrium, the concentrations of the reaction components are:

Glucose 1-phosphate \leftrightarrow phospho-gluco-mutase \leftrightarrow glucose 6-phosphate⁻

$[\text{Glc1P}^-] = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $9.6 \cdot 10^{-2} \text{ M} = [\text{Glc6P}^-]$

$= 0.096 / 0.0045 = 21.3333 = K^\circ_{eq} \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(21.3333) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot 3.06027 / 1000 = -7.58648$

Calculate $K^\circ_{eq} = [\text{Glc6P}^-] / [\text{Glc1P}^-] = 21.3$ and $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(21.33) = -7.586 \text{ kJ/mol}$ for this reaction at **25°C**.

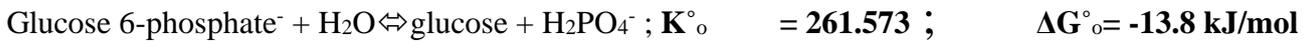
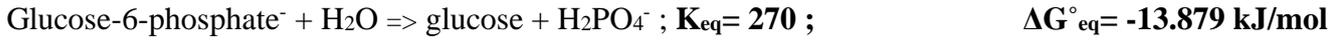
5. Experimental Determination of ΔG° for ATP Hydrolysis

A direct measurement of the standard free-energy change ΔG° associated with the **hydrolysis** of **ATP** is technically demanding because the minute amount of **ATP** remaining at equilibrium is difficult to measure

accurately. The value of ΔG° can be calculated indirectly, however, from the equilibrium constants of two other enzymatic reactions having less favorable equilibrium constants:

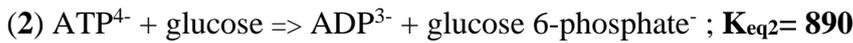
$$\Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ_o + G^\circ_{\text{HPO}_4} + G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - G^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -13.8 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = 49.306 \text{ kJ/mol}$$

$$270 \cdot 1.1436 \cdot 10^{-9} = 3.096630 \cdot 10^{-7} = K^\circ_{\text{eq}} = K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot K_{\text{eq}}; \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(270) = -13879 \text{ kJ/mol}$$



$$K^\circ_{\text{eq}} \cdot K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} = K^\circ_{\text{eq1}} = \frac{[\text{Glc}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Glc-6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 3.1 \cdot 10^{-7};$$

$$= 4.7262 \cdot 10^{-7} = 1.1436 \cdot 261.573 \cdot 10^{-9} = \Delta G^\circ_{\text{eq1}} = 37.16 \text{ kJ/mol}$$



$$K^\circ_{\text{eq2}} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{Glc-6P}^-]}{[\text{Glc}] \cdot [\text{ATP}^{4-}]} = 890; \Delta G^\circ_{\text{eq2}} = -16.836 \text{ kJ/mol}$$

Using this information, calculate the standard free energy ΔG° of hydrolysis of ATP at 25°C.

$$K^\circ_{\text{eq3}} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = K^\circ_{\text{eq1}} \cdot K^\circ_{\text{eq2}} = \frac{[\text{Glc}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Glc6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} \cdot \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{Glc6P}^-]}{[\text{Glc}] \cdot [\text{ATP}^{4-}]}$$

$$3.09663 \cdot 890 \cdot 10^{-7} = 2.7560 \cdot 10^{-4} = K^\circ_{\text{eq3}}; \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_{\text{eq2}} = -16.836 + 49.3 = 32.464 = \Delta G^\circ_3$$

$$-R \cdot T \cdot \ln(K^\circ_{\text{eq3}}) = -8.1344 \cdot 298.15 \cdot \ln(0.0002756) = 20.3194 \text{ kJ/mol} = \Delta G^\circ_{\text{eq3}}$$

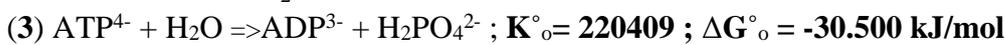
$$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_o + G^\circ_{\text{HPO}_4} + G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - G^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -30.5 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = 32.606 \text{ kJ/mol}$$



$$K_{\text{eq}^\circ_o} = 0.0002756 / 1.1436 \cdot 10^{-9} = 240300; -28981 = \Delta G_{\text{eq}^\circ_o} = -R \cdot T \cdot \ln(K^\circ_o) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(240300) =$$

$$= -30714; K^\circ_o = \text{EXP}(-\Delta G^\circ / R / T) = \text{EXP}(-30500 / 8.3144 / 298.15) =$$

$$K_{\text{eq}^\circ_o} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = K^\circ_{\text{eq3}} / K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 240300; \Delta G_{\text{eq}^\circ_o} = -30.714 \text{ kJ/mol}$$



6. Difference between ΔG° and ΔG Consider the following inter conversion, which occurs in glycolysis :



$$K^\circ_{\text{eq}} = \frac{[\text{Glc6P}^-]}{[\text{Fruc6P}^-]} = 1.97 = 531 \text{ 331}; \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K^\circ_{\text{eq}}) = -1.5399 \text{ kJ/mol}$$

$$= 0.5 / 1.5 = 0.3 = K^\circ_{\text{eq}} \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(1.97) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot 3.06027 / 1000 = -1539.9$$

(a) What is ΔG° for the reaction (assuming that the temperature is 25°C)?

(b) If the concentration of [Fruc6P⁻] is adjusted to 1.5 M and that of

$$[\text{Glc6P}^-] \text{ is adjusted to } 0.5 \text{ M, what is } \Delta G? -1539.9 + R \cdot T \cdot \ln(0.3) =$$

$$(c) \text{ Why are } \Delta G^\circ \text{ and } \Delta G \text{ different? } \Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[\text{Glc6P}^-]}{[\text{Fruc6P}^-]}\right) = -1539.9 + 2723.54 = -4.263.4 \text{ kJ/mol}$$

7. Dependence of ΔG on pH. The free energy ΔG released by the hydrolysis of ATP under standard conditions at pH=7 is $\Delta G^\circ_o = -30.5 \text{ kJ/mol}$. If ATP is hydrolyzed under standard conditions but at pH=5.0, is more or less free energy released? Why?

$$K^\circ_{\text{eq3}} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 1.94 \cdot 10^{-6}; K^\circ_{\text{eq3}} / K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} = K^\circ_o = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 220409$$

$$\text{EXP}(-32606/8.3144/298.15) = \text{EXP}(-13.1528) = 1.94 \cdot 10^{-6} = K^{\circ}_{\text{eq}}; K^{\circ}_{\text{eq}3} = 1.94 \cdot 10^{-6} = \Delta G^{\circ}; K^{\circ}_{\text{eq}3} = \text{EXP}(-30.5 \cdot 1000/8.3144/298.15) = \text{EXP}(12.3032) = 220409;$$

$$\Delta G^{\circ}_3 = \Delta G^{\circ}_o + G^{\circ}_{\text{HPO}_4} + G^{\circ}_{\text{H}_3\text{O}^+} - G^{\circ}_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = -30.5 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = 32.606 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 32606 + R \cdot T \cdot \ln(0.0001/0.01/\text{aoHOH}/\text{aoHOH} \cdot 0.01 \cdot 10^{\text{pH}})$$

$$\text{pH}) = 19397.7 - 7981.3 = -10.11 \text{ kJ/mol (pH=0); at T=298 K (25 °C)}$$

$$-38.65 \text{ kJ/mol (pH=5); } -50.06 \text{ kJ/mol (pH=7); } -52.12 \text{ kJ/mol (pH=7.36); } -57.88 \text{ kJ/mol (pH=8.37)}$$

$$-11.83 \text{ kJ/mol (pH=0); at T = 310 K (37 °C) in mitochondria}$$

$$-41.52 \text{ kJ/mol (pH=5); } -53.39 \text{ kJ/mol (pH=7); } -55.53 \text{ kJ/mol (pH=7.36); } -61.53 \text{ kJ/mol (pH=8.37)}$$

8. The ΔG° for Coupled Reactions

Glucose 1-phosphate⁻ is converted into fructose 6-phosphate⁻ in two 2 successive reactions:

Glucose 1-phosphate⁻ \Rightarrow glucose 6-phosphate⁻; $\Delta G^{\circ}_1 = -7.3 \text{ kJ/mol}$

Glucose 6-phosphate⁻ \Rightarrow fructose 6-phosphate⁻; $\Delta G^{\circ}_2 = +1.7 \text{ kJ/mol}$

Using the ΔG° values in Table 1.1, calculate the equilibrium constant,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_2 = -7.3 + 1.7 = -5.6 \text{ kJ/mol for the sum of the two 2 reactions at 25 °C:}$$

$$\text{Glucose 1-phosphate}^{\ominus} \Rightarrow \text{fructose 6-phosphate}^{\ominus}; K^{\circ}_{\text{eq}} = K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2} = \text{EXP}(5600/8.314400/298.15) =$$

$$\text{EXP}(2.258956) = 9.57309$$

9. Strategy for Overcoming an Unfavorable Reaction: ATP-Dependent Chemical Coupling The

phosphorylation of glucose to glucose 6-phosphate⁻ is the izejvielas step in the catabolism of glucose. The direct

phosphorylation of glucose by H_2PO_4^- and HPO_4^{2-} is described by the equation at $T = 310.15 \text{ K}$:

(a) Glucose + $\text{H}_2\text{PO}_4^- \Rightarrow$ glucose 6-phosphate⁻ + H_2O , $\Delta G^{\circ}_o = 13.8 \text{ kJ/mol}$

$$K^{\circ}_{\text{a}} = \frac{[\text{Glc6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Glc}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}; K^{\circ}_{\text{a}2} \cdot K^{\circ}_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{[\text{Glc6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Glc}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{EXP}(49306/RF/T) = 2.01195544 \cdot 10^{+8} = K^{\circ}_{\text{eq}3}; \Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_{\text{eq}2} = -16.836 + 49.3 = 32.464 = \Delta G^{\circ}_3$$

$$-R \cdot T \cdot \ln(K^{\circ}_{\text{eq}3}) = -8.1344 \cdot 298.15 \cdot \ln(0.0002756) = 20.3194 \text{ kJ/mol} = \Delta G^{\circ}_{\text{eq}3} 0.0000105738$$

(a2) Glucose + HPO_4^{2-} + $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow$ glucose 6-phosphate⁻ + 2 H_2O , $\Delta G^{\circ} = -49.306 \text{ kJ/mol}$

$$K^{\circ}_{\text{a}2} = \frac{[\text{Glc6P}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Glc}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{Glc6P}^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}\right) \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Glc}] \cdot 4.8 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = 2.0119 \cdot 10^{+8}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_o + G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - G^{\circ}_{\text{H}_3\text{O}^+} = 13.8 + (-284.7) - (-306.7) = -8.231 = 30.83876;$$

$$K^{\circ}_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; \text{P}_i = 4.8 \text{ mM} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]; [\text{HPO}_4^{2-}] = 4.8 \cdot \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 4.8 = [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}\right);$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{4.8}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}\right)}; [\text{Glc6P}^-] = \frac{2.012 \cdot [\text{Glc}] \cdot 4.8 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}\right) \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 1.0574 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

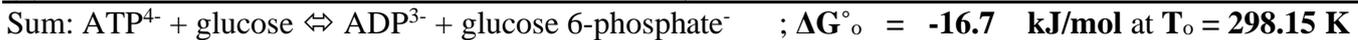
(a) Calculate the equilibrium constant K°_{a} for the above reaction. In the rat **hepatocyte** $\text{pH}=7.36$ and at $\text{pH}=7$ the physiological concentrations of **glucose** and $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$ are maintained at approximately **4.8 mM**. What is the equilibrium concentration of glucose 6-phosphate⁻ obtained by the direct **phosphorylation** of **glucose** by $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$? Respectively $[\text{Glc6P}^-] = 8.5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ and $1.275 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ($\text{pH} 7.36$ and 7)

Does this reaction represent a reasonable metabolic step for the catabolism of **glucose**? Explain.

(b) In principle, at least, one way to increase the concentration of glucose 6-phosphate⁻ is to drive the equilibrium reaction to the right by increasing the intracellular concentrations of **glucose** and **H₂PO₄⁻ + HPO₄²⁻**. Assuming a fixed concentration of **H₂PO₄⁻ + HPO₄²⁻** at **4.8 mM**, how high would the intracellular concentration of **glucose** have to be to give an equilibrium concentration of glucose 6-phosphate⁻ of **[Glc6P⁻]=250 μM** (normal physiological concentration)? Would this route be physiologically reasonable, given that the maximum solubility of **glucose** is less than **1 M**?

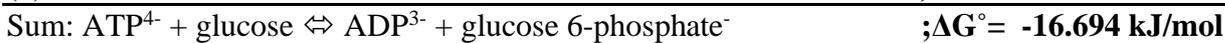
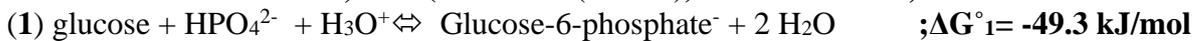
$$[\text{Glc}] = \frac{[\text{Glc6P}^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \right) \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{K_{a2} \cdot 4.8/1000 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = 23.64\text{M at pH} = 7.36 \quad 23.64259868$$

(c) The **phosphorylation** of **glucose** in the cell is coupled to the **hydrolysis** of **ATP**; that is, part of the free energy of **ATP hydrolysis** is utilized to effect the **endoergic phosphorylation** of **glucose** at **T = 310.15 K**:



$$K°_o = 842.63 \leq \text{EXP}(-\Delta G°/R/T) = \underline{649.3 = K°}; K°_{\text{eqo}} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{Glc6P}^-]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{Glc}]} = 890 ; \Delta G°_{\text{eqo}} = -16.836 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G°_o = 13.8 + (-30.5) = -16.7 ; \text{EXP}(-16.7/R/(T_o+25)) = 842.631 = K°_o; K° = 649.2998 = \text{EXP}(-16700/R/T)$$



$$\Delta G°_2 = \Delta G°_{o2} + G°_{\text{HPO}_4} + G°_{\text{H}_3\text{O}^+} - G°_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G°_{\text{H}_2\text{O}} = -30.5 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = 32.606 \text{ kJ/mol}$$

$$[\text{Glc}] = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{Glc6P}^-]}{K° \cdot [\text{ATP}^{4-}]} = \frac{1.32 \cdot 0.25 / 1000}{649.2998 \cdot 3.38} = 1.504 \cdot 10^{-7} \text{M not depend on concentration } [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{Glc}] = 1.32 \cdot 0.25 / 1000 / 649.2998 / 3.38 = 1.50366804509526\text{E-}07$$

Calculate **K** for the overall reaction. For the **ATP-dependent phosphorylation** of **glucose**, what concentration of glucose is needed to achieve a **250 μM** intracellular concentration of glucose 6-phosphate when the concentrations of **ATP** and **ADP** are **3.38** and **1.32 mM**, respectively? Does this coupling process provide a feasible route, at least in principle, for the **phosphorylation** of **glucose** in the cell? Explain.

(d) Although coupling **ATP hydrolysis** to **glucose phosphorylation** makes thermodynamic sense, how this coupling is to take place has not been specified. Given that coupling requires a common intermediate, one conceivable route is to use **ATP hydrolysis** to raise the intracellular concentration of **H₂PO₄⁻ + HPO₄²⁻** and thus drive the unfavorable phosphorylation of glucose by **H₂PO₄⁻ + HPO₄²⁻**. Is this ~i reasonable route? (Think about the solubility produktis of metabolic intermediates.)

(e) The **ATP-coupled phosphorylation** of **glucose** is catalyzed in **hepatocytes** by the enzyme **gluco kinase**. This enzyme binds **ATP** and **glucose** to form a **glucose-ATP-enzyme** complex, and the **phosphoryl** group is transferred directly from **ATP** to **glucose**. Explain the advantages of this route.

10. Calculations of ΔG° for ATP-Coupled Reactions From data in Table 1-2 calculate the **ΔG°** value for the reactions: ΔG°_o = **20.011 + (-32.606) = -12.595 ; -10.3 * 4.184 = -43.095;**



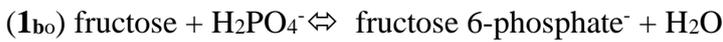
$$\Delta G°_1 = \Delta G°_{1o} + G°_{\text{HPO}_4} + G°_{\text{H}_3\text{O}^+} - G°_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G°_{\text{H}_2\text{O}} = 43.095 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = 20.011 \text{ kJ/mol}$$





$$; \Delta G^\circ_a = -12.595 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_o = -79.005 + 32.606 = -111.611 ; 3.8 * 4.184 = 15.899;$$

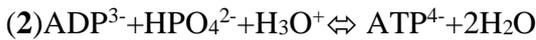


$$; \Delta G^\circ_{1b_o} = -15.899 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{1b} = \Delta G^\circ_{1b_o} + G^\circ_{\text{HPO}_4} + G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - G^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -15.899 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = -79.005 \text{ kJ/mol}$$



$$; \Delta G^\circ_{1b} = -79.005 \text{ kJ/mol}$$



$$; \Delta G^\circ_{2b} = -32.606 \text{ kJ/mol}$$



$$; \Delta G^\circ_b = -111.6 \text{ kJ/mol}$$

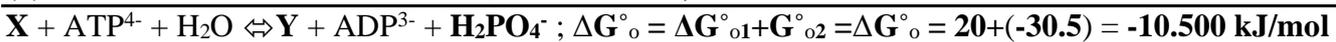
11. Coupling ATP Cleavage to an Unfavorable Reaction.

To explore the consequences of coupling **ATP hydrolysis** under physiological conditions to a thermodynamically unfavorable biochemical reaction, consider the hypothetical transformation $X \rightarrow Y$, for which $\Delta G^\circ = 20 \text{ kJ/mol}$.

(a) What is the ratio $[Y]/[X]$ at equilibrium? $K^\circ_o = 3.135 \cdot 10^{-4}$

$$K_{eq} = [Y]/[X] = \text{EXP}(-\Delta G^\circ_{o1}/R/T) = \text{EXP}(-20000/R/T) = 0.0003135;$$

(b) Suppose **X** and **Y** participate in a sequence of reactions during which **ATP⁴⁻** is hydrolyzed to **ADP³⁻** and **H₂PO₄⁻**, The overall reaction is :



$$K^\circ_{eqo} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [Y]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [X]} = 69.1 ; K^\circ_{eqo} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[Y]}{[X]} = 3810$$

$$\frac{[Y]}{[X]} = \frac{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot K^\circ_{eqo} \cdot \left(1 + \frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)}{8.05/1000 \cdot [\text{ADP}^{3-}]} = 1.994 \cdot 10^6 ; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{8.05/1000}{1 + \frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

$$P_i = 8.05 \text{ mM} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] ; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 8.05/1000 - \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K^\circ_o = \text{EXP}(-\Delta G^\circ_{o1}/R/T) = \text{EXP}(-10500/R/T) = 69.0991 ; a_{\text{HOH}} * 69.1 / 8.05 * 1000 * (1 + 2.543489E-9 * a_{\text{HOH}} / 10^{-7.36})$$

$$[Y]/[X] = a_{\text{HOH}} * 8.05 * 69.0991 / 0.93 / 8.05 * 1000 = 1994007.686579$$

Calculate $[Y]/[X]$ for this reaction at equilibrium. Assume that the concentrations of $[\text{ATP}^{4-}]$, $[\text{ADP}^{3-}]$, and $([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}])$ are all **1 M** when the reaction is at equilibrium **T = 310.15 K**.

(c) We know that $[\text{ATP}^{4-}]$, $[\text{ADP}^{3-}]$, and $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ are not **1 M** under physiological conditions. Calculate $[Y]/[X]$ for the **ATP-coupled** reaction when the values of $[\text{ATP}^{4-}]$, $[\text{ADP}^{3-}]$, and $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ are those found in rat myocytes (Table 1-3).

12. Calculations of ΔG at Physiological Concentrations.

Calculate the physiological ΔG (not ΔG°) for the reaction : at **T=310.15 K**



$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{Cr}]}{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{PCr}^-]} = -12500 + R \cdot T \cdot \ln(2.6 * 1 / 0.73 / 4.7) = -13215.2 = -13.215 \text{ kJ/mol}$$

at **37 °C** as it occurs in the **cytosol** of neurons, in which **phospho creatine⁻** is present at $[\text{PCr}^-] = 4.7 \text{ mM}$, creatine at $[\text{Cr}] = 1.0 \text{ mM}$, ADP^{3-} at **0.73 mM**, and ATP^{4-} at **2.6 mM**.

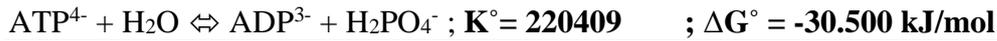
13. Free Energy Required for ATP Synthesis under Physiological Conditions.

In the **cytosol** of rat hepatocytes, the **mass-action ratio** is :

$$R^\circ_o = \frac{[\text{ATP}^{4-}]}{[\text{ADP}^{3-}] \cdot ([\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-])} = 5.33 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} ; \text{at } 37^\circ \text{C } T = 310.15 \text{ K}$$

$$P_i = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] ; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{ATP}^{4-}]}{[\text{ADP}^{3-}] \cdot R^\circ_o} - \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{ATP}^{4-}]}{\left(1 + \frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \cdot R^\circ}; \Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot \left(1 + \frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)}\right) = 36.99 \text{ kJ/mol}$$



$$+30500 + R \cdot T \cdot \ln(0.0533 \cdot a_{\text{HOH}} \cdot (1 + 2.543489 \cdot 10^{-9} \cdot a_{\text{HOH}} / 10^{(-7.36)})) = 36988.76$$

Calculate the free energy ΔG required to synthesize ATP^{4-} in a rat hepatocyte.

14. Daily ATP Utilization by Human Adults.

(a) A total of **30.5 kJ/mol** of free energy ΔG is needed to synthesize ATP^{4-} from ADP^{3-} and H_2PO_4^- when the **reactants** and **produktis** are at **1 M** concentration (standard state). Because the actual **physiological** concentrations of ATP^{4-} , ADP^{3-} , and H_2PO_4^- are not **1 M**, the free energy ΔG required to synthesize ATP^{4-} under physiological conditions is different from ΔG° . Calculate the free energy ΔG required to synthesize ATP^{4-} in the human hepatocyte when the physiological concentrations of ATP^{4-} , ADP^{3-} , ($\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$) are **3.5, 1.50, 5.0 mM** and **pH=7.36**, respectively, at **37°C**.

$$K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; P_i = 5 \text{ mM} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 5 - \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

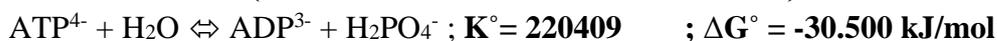
$$K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 1.1436 \cdot 10^{-9}; \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4}) = 51.034 \text{ kJ/mol at } T = 298.15 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(1.1436 \cdot 10^{-9}) = 51033.6;$$

$$K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \text{EXP}(-51033.6 / (R \cdot T)) = 2.543489 \cdot 10^{-9} \text{ at } T = 310.15 \text{ K}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{5/1000}{\left(1 + \frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)}; \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}\right) \text{ at } T = 310.15 \text{ K}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \left(1 + \frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)}{[\text{ADP}^{3-}] \cdot 5/1000}\right) = 60.3976 \text{ kJ/mol at } T = 310.15 \text{ K}$$



$$+30500 + R \cdot T \cdot \ln(3.5/1.5 \cdot a_{\text{HOH}} / 5 \cdot 1000 \cdot (1 + 2.543489 \cdot 10^{-9} \cdot a_{\text{HOH}} / 10^{(-7.36)})) = 60397.598 = 58998.4$$

(b) A **68 kg (150 lb)** adult requires a caloric intake of **2 000 kcal (8 360 kJ)** of food per day (**24 h**). The food is metabolized and the free energy ΔG is used to synthesize ATP^{4-} , which then provides energy ΔG for the body's daily chemical and mechanical work $W = -\Delta G$. Assuming that the efficiency of converting food energy E into ATP^{4-} is **50%**, calculate the weight m_{ATP} of ATP^{4-} used by a human adult in **24 h**. What percentage of the body weight does this represent?

$$n_{\text{ATP}} = 8360 / 60.397598 / 2 = 69.208 \text{ mol}; m_{\text{ATP}} = n_{\text{ATP}} \cdot M_{\text{ATP}} = 69.208 \cdot 506.91 = 35082 \text{ g}$$

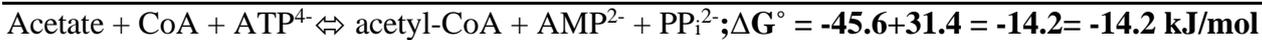
(c) Although adults synthesize large amounts of ATP^{4-} daily, their body weight, structure, and composition do not change significantly during this period. Explain this apparent contradiction.

15. Rates of Turnover of α and β Phosphates of ATP^{4-} A-O-OPO-O-OPO-O-OPO-O- (A- α - β - γ -O $^-$).

If a small amount of ATP^{4-} labeled with radioactive phosphorus in the terminal position, $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}^{4-}$, is added to a yeast extract, about half $1/2$ of the ^{32}P activity is found in H_2PO_4^- within a few minutes, but the concentration of $[\text{ATP}^{4-}] = \text{const}$ remains unchanged. Explain. If the same experiment is carried out using ATP^{4-} labeled with ^{32}P in the central position, $[\beta\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}^{4-}$, the ^{32}P does not appear in H_2PO_4^- within such a short time. Why?

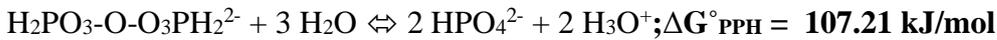
16. Cleavage of ATP to AMP and PP_i during Metabolism

The synthesis of the activated form of acetate (**acetyl-CoA**) is carried out in an **ATP**-dependent process:



(a) The ΔG° for the **hydrolysis** of **acetyl-CoA** to **acetate** and **CoA** is **-31.4 kJ/mol** and that for **hydrolysis** of **ATP⁺** to **AMP²⁻** and **PP_i²⁻** is **-45.6 kJ/mol**. Calculate ΔG° for the **ATP-dependent** synthesis of **acetyl-CoA**.

(b) Almost all cells contain the enzyme inorganic **pyro-phosphates**, which catalyzes the **hydrolysis** of **PP_i²⁻** to **H₂PO₄⁻**. What effect does the presence of this enzyme have on the synthesis of **acetyl-CoA**? Explain!



17. Energy for H₃O⁺ Pumping The parietal cells of the stomach lining contain membrane "pumps" that transport hydrogen ions **H₃O⁺** from the **cytosol** of these cells (**pH_{plasma} 7.36**) into the **stomach**, contributing to the acidity of **gastric juice** (**pH_{stomach} 1.2**). Calculate the free energy required to transport **1 mol** of hydrogen **H₃O⁺** ions through these pumps. (Hint: See Oxidative Phosphorylation.)

Assume a temperature of **37 °C** or **T = 310.15 K**. **1445440**



$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -36577 = -36.577 \text{ kJ/mol}$$

18. Standard Reduction Potentials The **standard reduction potential**, **E^o**, of any **RedOx** pair is defined for the half-cell reaction in equilibrium of each **RedOx** system:

Oxidizing agentⁿ⁺ + n_{electrons}⁻ ⇌ reducing agent

The **E^o** values for the **NAD⁺/NADH** and **pyruvate/lactate** conjugate **RedOx** pairs are **-0.113** and **0.2291 V**, respectively but **E^o₃₇**: **-0.059** and **0.3193 V**.

(a) Which conjugate pair has the greater tendency to lose electrons? Explain.

(b) Which is the stronger oxidizing agent? Explain.

(c) Beginning with **1 M** concentrations of each **reactant** and **produkti** at **pH 7.36**, in which direction will the following reaction proceed?



$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[\text{lactate}^-] \cdot [\text{NAD}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{pyruvate}^-] \cdot [\text{NADH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \right) = -18.957 \text{ kJ/mol favorable direction of reaction}$$

$$\Delta G^\circ_o = 96485 \cdot 2 \cdot (-0.059 - 0.3193) = -73000.5510 ;$$

$$\Delta G = -73000.5510 + R \cdot T \cdot \ln(1/1 \cdot 1/1 \cdot a_{\text{HOH}}/10^{(-7.36)}) = -18957.02$$

(d) What is the standard free-energy change (ΔG°) at **37 °C** for the conversion of **pyruvate** to **lactate**

(e) What is the equilibrium constant (**K_{eq}**) for this reaction?

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{lactate}^-] \cdot [\text{NAD}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{pyruvate}^-] \cdot [\text{NADH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = 6.149 \cdot 10^{12}; [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_{\text{eq}} = \frac{[\text{lactate}^-] \cdot [\text{NAD}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{pyruvate}^-] \cdot [\text{NADH}]} = 268417$$

$$\text{EXP}(-73000.5510/R/T) = 6149086393492.1 \cdot 10^{(-7.36)} = 268417.356457188 = K^\circ_o;$$

19. Energy Span of the Respiratory Chain Electron **e⁻** transfer in the mitochondrial respiratory chain may be represented by the net reaction equation



$$\Delta G^\circ_o = 96485 \cdot 4 \cdot (-0.059 - 1.3732) = -552743.2680/52000 = 10.6297$$

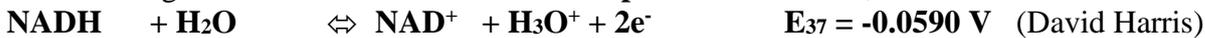
(a) Calculate the value of ΔE° for the net reaction of mitochondrial electron **e⁻** transfer at **37 °C**.

(b) Calculate ΔG° for this reaction. $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{NADH}} - E^\circ_{\text{O}_2} = -0.059 - 1.3732 = -1.4322 \text{ V}$

(c) How many **nATP** molecules can theoretically be generated by this reaction if the free energy of **ATP** synthesis under cellular conditions is **52 kJ/mol**? **n = 10.63**

20. Dependence of Electromotive Force on Concentrations

Calculate the electromotive force **EMF** (in volts **V**) registered by an electrode immersed in a solution containing the following mixtures of **NAD⁺** and **NADH** at **pH 7.36** and **37 °C**, with reference to a half-cell of **E° 0.00 V**.



$$E = -0.059 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 \cdot 10^{-7.36}}{10 \cdot \text{aHOH}} \right) = -0.36983 \text{ V}$$

$$\text{EMF} = E = E_{37} + \frac{R \cdot T}{F \cdot 2} \ln \left(\frac{[\text{NAD}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NADH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] } \right) = -0.36983 \text{ V}$$

(a) **1.00 mM NAD⁺** and **10.0 mM NADH**; **E = -0.36983 V**

(b) **1.00 mM NAD⁺** and **1.00 mM NADH**; **E = -0.33906 V**

(c) **10.0 mM NAD⁺** and **1.00 mM NADH**; **E = -0.30829 V**

21. Electron Affinity of Compounds List the following substances in order of increasing \square tendency to accept electrons **e⁻** at **pH = 7.36** by **RedOx potential E_o** values:



(a) α -keto-glutarate + CO₂ (yielding iso-citrate);

(b) oxalo-acetate;

(c) O₂ ;

(d) NADP⁺.

22. Direction of Oxidation-Reduction Reactions

Which of the following reactions would you expect to proceed in the direction shown under **standard conditions** **pH = 7.36** and **37 °C**, assuming that the appropriate **enzymes** are present to catalyze them?

$$(E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}}) \cdot F \cdot n = \Delta G^\circ \text{ kJ/mol ;}$$

$$\Delta G^\circ_o = 96485 \cdot 2 \cdot (0.33757 - 0.059) = 53755.65290 = 10.6297$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \ln \left(\frac{[\text{oxaloacetate}^{2-}] \cdot [\text{NADH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{malate}^{2-}] \cdot [\text{NAD}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \right) = 10.053 \text{ kJ/mol unfavorable direction} \Rightarrow \text{for (a)}$$

$$\Delta G = 53755.65290 + \frac{RT}{F} \ln(10^{-7.36}) = 10052.76$$

(a) $\text{Malate}^{2-} + \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{oxalo-acetate}^{2-} + \text{NADH} + \text{H}_3\text{O}^+$; $(E^\circ_{\text{malate}} - E^\circ_{\text{NAD}^+}) \cdot F \cdot 2 = \Delta G^\circ = 53.756 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta G^\circ_o = 96485 \cdot 2 \cdot (-0.059 - 0.16453) = -43134.58410$$

$$\Delta G = -43134.58410 - \frac{RT}{F} \ln(10^{-7.36}) = 568.3108$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \frac{R \cdot T}{F} \ln(10^{-7.36}) = 0.568 \text{ kJ/mol} \Leftarrow \text{direction favorable to left for (b)}$$

(b) $\text{aceto-acetate}^- + \text{NADH} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \beta\text{-hydroxy-butyrate}^- + \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G^\circ = -43.135 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta G^\circ_o = 96485 \cdot 2 \cdot (-0.059 - 0.3193) = -73000.5510$$

$$\Delta G = -73000.5510 - \frac{RT}{F} \ln(10^{-7.36}) = -29297.7$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \frac{R \cdot T}{F} \ln(10^{-7.36}) = -29.298 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{direction favorable to right}$$

(c) $\text{Pyruvate}^- + \text{NADH} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{lactate}^- + \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G^\circ = -73.001 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{direction}$

$$\Delta G^\circ_o = 96485 \cdot 2 \cdot (0.16453 - 0.3193) = -29865.96690$$

(d) $\text{Pyruvate}^- + \beta\text{-hydroxy-butyrate}^- \Rightarrow \text{lactate}^- + \text{aceto-acetate}^-$; $\Delta G^\circ = -29.866 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{direction}$

$$\Delta G^\circ_o = 96485 \cdot 2 \cdot (0.33757 - 0.3193) = 3525.56190$$

(e) $\text{Malate}^- + \text{pyruvate}^- \Rightarrow \text{oxalo-acetate}^- + \text{lactate}^-$; $\Delta G^\circ = 3.526 \text{ kJ/mol} \Leftarrow \text{direction}$

$$\Delta G^\circ_o = 96485 \cdot 2 \cdot (0.52695 - 0.286255) = 46446.914150$$

(f) $\text{Acetaldehyde} + \text{succinate}^{2-} \Rightarrow \text{ethanol} + \text{fumarate}^{2-}$; $\Delta G^\circ = 46.447 \text{ kJ/mol} \Leftarrow \text{direction}$