

## 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  $\sim h\nu = E_{\text{enerģijas}}$**  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  $\Delta E$  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  $E^\circ$  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  **$T = 298,15 \text{ K}$  ( $25^\circ \text{C}$ )** standarta apstākļos. Cilvēka ķermeņa temperatūrā  **$37^\circ \text{C}$**  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 atrektoru deklarācijas ir vērtējama  $\Delta G$  **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 atrektoru 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).

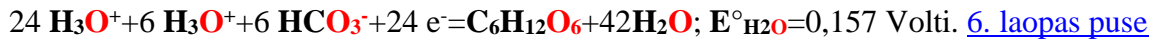
### Elektronu plūsma veic darbu homeostāzei

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 **(-)Red<sub>1</sub>-ne<sup>-</sup> ⇌ Ox<sub>1</sub>** elektrisko lādiņu n skaitu elektronu **ne<sup>-</sup>** oksidētai formai ar pozitīviem **(+)Ox<sub>2</sub>+ne<sup>-</sup> ⇌ Red<sub>2</sub>** elektronu pārnēsējiem akceptoriem. Pārnesto elektronu skaitu **n** plūsmā no  $E_{\text{Red}}$  uz  $E_{\text{Ox}}$  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 enzimatiski kā 24 elektronu  $e^-$  avotu. **Oksidējot glikozi** plūsmā **enzimatiski** iekļaujas 24 elektroni un patvaļīgi ar virkni **elektronu pārnēsēju** starpniekiem nogādā 6  $O_2$  sešām skābekļa molekulām.  $\Delta G_{eq} = (E^\circ_{Red} - E^\circ_{Ox}) \cdot F \cdot n = (0,157 - 1,383) \cdot 96485 \cdot 24 = -1,226 \cdot 96485 \cdot 24 = -2840 \text{ kJ/mol}$ :



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

Rezultātā **elektrodzinēja spēks** dod **enerģiju** virknei molekulu **enerģijas** pārvadīšanai ar **enzīmiem** un vitamīniem, kas veic darbu. Mitohondrijā, 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 mitohondrijas** iekšējām membrānā, lieto **protonu dzinēja spēku** potenciālu  $E_{\text{membrāna}}$  elektroķīmiska darba **W** veikšanai **ATP<sup>4-</sup>** sintēzei no  $ADP^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  and  $H_3O^+$  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 **Fe<sup>2+</sup> oksidēšana** ar vara jonu **Cu<sup>2+</sup>**,

**Fe<sup>2+</sup> + Cu<sup>2+</sup>  $\Rightarrow$  Fe<sup>3+</sup> + Cu<sup>+</sup>** aprakstot ar divām 2 pus reakcijām (**Ox $\rightleftharpoons$ Red** sistēmām): lieto brīvos elektronus

Red **Fe<sup>2+</sup> - e<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  Fe<sup>3+</sup>**. Elektronu donora-  $e^-$  molekula ir Red **reducētā** forma vai **reducētājs**;

Ox **Cu<sup>2+</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  Cu<sup>+</sup>**. Elektronu akceptora + $e^-$  molekula ir Ox **oksidētā** forma vai **oksidētājs**.

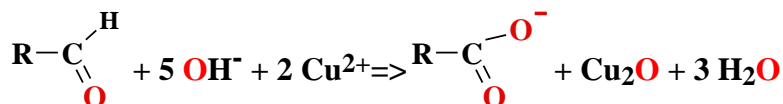
Dzelzs katjoni eksistē un funkcionē **Fe<sup>2+</sup>** vai **Fe<sup>3+</sup>** formā, kā konjugēts **reducētāja** un **oksidētāja** pāris, **RedOx** pāris. Reducētāja un oksidētāja brīvie elektroni ir starpnieki: elektronu **donors**  $\rightleftharpoons ne^-$  + elektronu **akceptors**.

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** **Fe<sup>2+</sup>** un Ox ir elektronu **akceptors** **Cu<sup>2+</sup>**.

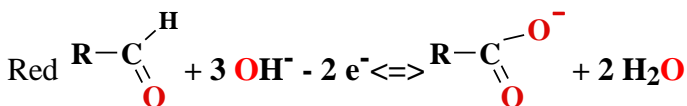
Brīvā elektrona  $e^-$  pārnese organisko vielu **oksidēšanas-reducēšanas** reakcijās notiek bez būtiskas atšķirības.

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

brīvs aldehīds ar vara jonu **Cu<sup>2+</sup>** (skatīt **reducējošie cukuri**):



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



Aldehīda oglekļa  $-(C=O)-H$  oksidēšana ar diviem elektronu **2 e<sup>-</sup>** balansējas divās citās pus reakcijās.

Viens-elektrona vara katjona **Cu<sup>2+</sup>** reducēšana par jonu **Cu<sup>+</sup>** jādivkāršo **2**, lai balansētu summāro reakciju.

Divus elektronus **2 e<sup>-</sup>** iegūst divi vara katjoni **Cu<sup>2+</sup>** pārvēršoties divos vara(I) jonus **Cu<sup>+</sup>** savienojumā **Cu<sub>2</sub>O**.

## 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.  $\Delta REN$  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<sup>-</sup>**;  $H_3C-CH_3 \Delta REN = 3 \cdot -0,33 + 0 = -0,99$  **7 e<sup>-</sup>**;  $H_2C=CH_2 \Delta REN = 2 \cdot -0,33 = -0,66$  **6 e<sup>-</sup>**;  $HC \equiv CH \Delta REN = -0,33$  **5 e<sup>-</sup>**;  $H_3C-H_2C-O-H \Delta REN = 2 \cdot -0,33 + 0,89 = 0,23$  **5 e<sup>-</sup>**;  $H_3C=O \Delta REN = 2 \cdot -0,33 + 0 + 2 \cdot 0,89 = 1,12$  **4 e<sup>-</sup>**;  $H_3C-HC=O \Delta REN = -0,33 + 0 + 2 \cdot 0,89 = 1,45$  **3 e<sup>-</sup>**;  $H-C=O-O-H \Delta REN = -0,33 + 3 \cdot 0,89 = -0,33 + 2,67 = 2,34$  **2 e<sup>-</sup>**;  $H_3C-C=O-O-H \Delta REN = 0 + 3 \cdot 0,89 = 2,67$  **e<sup>-</sup>**;  $O=C=O \Delta REN = 4 \cdot 0,89 = 3,56$  **0 e<sup>-</sup>**;

**Elektronegatīvāks** atoms "pievelk" sev saistošos elektronus **e<sup>-</sup>** no saistītā oglekļa. Metānā  $CH_4$  ogleklis **C** ir **elektronegatīvāks par** četriem **4** ūdeņraža **H** atomiem. Visi astoņi **8** saistošie elektroni **8 e<sup>-</sup>** 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<sup>-</sup>**. **Etanolā C-1** ir mazāk elektronegatīvs kā **skābeklis O** kuram pieder divi  $\equiv C -$  elektroni **2 e<sup>-</sup>**, atstājot  $:: C - 1$  atomu ar pieciem **5** saistošajiem elektroniem **e<sup>-</sup>**. Ar katru formālu elektrona **e<sup>-</sup>** zaudējumu oglekļa **C** atoms tiek **oksidēts** pat ja nav iesaistīts **skābeklis O**, kā dehidrogenējot **alkānu**  $CH_3-CH_3$  (**7** saistīti **e<sup>-</sup>**) par **alkēnu**  $CH_2=CH_2$  (**6** saistīti **e<sup>-</sup>**) vai par **alkīnu**  $CH \equiv CH$  (**5** saistīti **e<sup>-</sup>**). 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 N<sub>2</sub>** pārvēršanās par amonjaku  $NH_3$ :  $6 H^+ + 6 e^- + N_2 \Rightarrow 2 (-3)NH_3$ , **slāpekļa N** atomi tiek **reducēti**.

Elektronu **e<sup>-</sup>** pārnese no vienas molekulas **donora** uz otru **akceptoru** vienā **1** no četriem **4** veidiem:

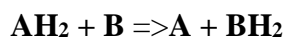
**1.** Brīvo **elektronu e<sup>-</sup>** tieša pārnese. Piemēram,  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  **RedOx** pāris pārnese elektronu **e<sup>-</sup>** uz



**2.** **Ūdeņraža H** atomu pārnese. Ūdeņraža **H** atoms sastāv no protona  $H^+$  un viena elektrona **e<sup>-</sup>**. 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

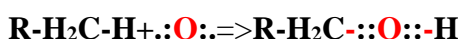
**RedOx** pārī ( $B / BH_2$ ) pārnese ūdeņraža **H** atomus:



**3.** **Hidrīda jona (:H<sup>-</sup>)** pārnese, kurš satur divus **2** elektronus **e<sup>-</sup>**.

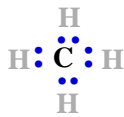
notiek ar B3 vitamīna starpniecību  $NADH \rightleftharpoons NAD^+ + :H^-$  **dehidrogenāzes** enzīmā, aprakstīta zemāk

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



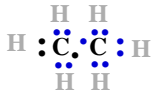
Metāns 8 e<sup>-</sup>

ΔREN=-1,32



Etāns C7 e<sup>-</sup>

ΔREN =-0,99



Etēns C6 e<sup>-</sup>

ΔREN =-0,66



Acetilēns 5 e<sup>-</sup>

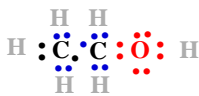
ΔREN= -0,33



Etanols C5 e<sup>-</sup>

ΔREN =0,23

(spirts)



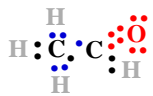
Formaldehīds 4 e<sup>-</sup>

ΔREN =1,12



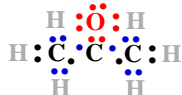
Acetaldehīds 3 e<sup>-</sup>

ΔREN =1,45



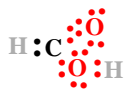
Acetons 2 e<sup>-</sup>

ΔREN=1,78



Skudrskābe 2 e<sup>-</sup>

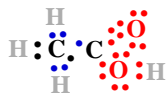
ΔREN =2,34



Etiķskābe 1 e<sup>-</sup>

(karbonskābe)

ΔREN=2,67



Oglekļa dioksīds 0

ΔREN =3,56



**Zīmējums 1.** Oglekļa C Oksidēšanas pakāpes no pilniem astoņiem 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz zaudētiem visiem elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>. 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<sup>-</sup> izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e<sup>-</sup> un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e<sup>-</sup> piešķirti piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e<sup>-</sup> tā pēc to skaits n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> trūkstošo skaits n ir nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>. 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<sup>-</sup> izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e<sup>-</sup> un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e<sup>-</sup> piešķirti piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e<sup>-</sup> tā pēc to skaits n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> trūkstošo skaits n ir nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>. 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<sup>-</sup> izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e<sup>-</sup> un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e<sup>-</sup> piešķirti piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e<sup>-</sup> tā pēc to skaits n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> trūkstošo skaits n ir nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>. 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<sup>-</sup> izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e<sup>-</sup> un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e<sup>-</sup> piešķirti piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e<sup>-</sup> tā pēc to skaits n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> trūkstošo skaits n ir nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>. 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<sup>-</sup> izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e<sup>-</sup> un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e<sup>-</sup> piešķirti piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e<sup>-</sup> tā pēc to skaits n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> trūkstošo skaits n ir nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>. 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<sup>-</sup> izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e<sup>-</sup> un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e<sup>-</sup> piešķirti piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e<sup>-</sup> tā pēc to skaits n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> trūkstošo skaits n ir nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>. 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<sup>-</sup> izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e<sup>-</sup> un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e<sup>-</sup> piešķirti piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e<sup>-</sup> tā pēc to skaits n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> trūkstošo skaits n ir nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

elektroniem 0 sastopami bioķīmijā: no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> elektroniem līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>. 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<sup>-</sup> izlīdzinās vienādi, tātad viens zils • no diviem 2 elektroniem e<sup>-</sup> un otrs melns pie otra oglekļa C. Kad mūs interesējošais melnais ogleklis C saistīts ar daudz elektronegatīvāku O atomu, tad saites elektroni e<sup>-</sup> piešķirti piesaistītajam skābeklim O. Skaitis n mūs interesējošā melnā oglekļa C oksidēšanā zaudē n elektronus e<sup>-</sup> tā pēc to skaits n samazinās un trūkstošo skaits kļūs lielāks n. Tādējādi oksidēšanās pakāpes trūkstošo n palielināšanās no pilniem astoņiem elektroniem atbilst: secībā no metāna CH<sub>4</sub> 8 e<sup>-</sup> trūkstošo skaits n ir nulle n=0 līdz oglekļa dioksīdam CO<sub>2</sub> 0 trūkstošo skaits n ir astoņi n=8.

**Ogļūdeņraži** ir elektronu e<sup>-</sup> donori un

**skābekļa O** atoms ir elektronu e<sup>-</sup> akceptors.

Visi četri 4 elektronu e<sup>-</sup> pārneses veidi norisinās ar ūdenī šķīstošu elektronu pārnesējiem kā ūdeņraža H atomu ar FADH<sub>2</sub> (vitamīns B<sub>2</sub>) vai ar hidrīda jonu (:H<sup>-</sup>) NADH (vitamīns B<sub>3</sub>). Neitrālais termins

**reducējošais ekvivalents** ir plaši lietots, lai apzīmētu viena elektrona e<sup>-</sup> vērtību oksidēšanas-reducēšanas reakcijā un nav svarīgi vai šis

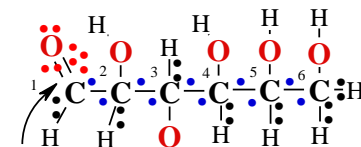
**ekvivalents** ir brīvais elektrons e<sup>-</sup> par sevi, ūdeņraža H (H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>) atoms vai divi ekvivalenti elektroni hidrīda jonā :H<sup>-</sup> vai pat divi brīvie elektroni 2e<sup>-</sup> ņem dalību pārneses reakcijā ar **skābekli O** veidojot

**oksigenētu** produktu. Bioķīmiskās **degvielas** molekulas parasti

**enzimātiski dehidrogenējas** zaudējot divus 2 **reducējošos ekvivalentus** vienā reizē, un katrs **skābekļa O** atoms **akceptē** divus 2 **reducējošos ekvivalentus**. Zinātnieki vienojušies atsaucoties uz bioķīmiskās

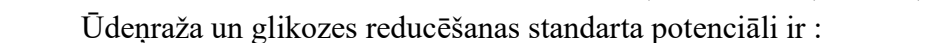
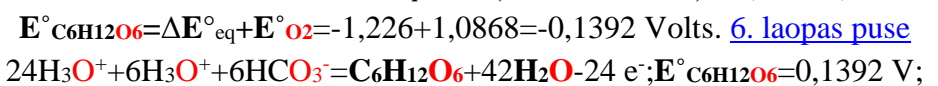
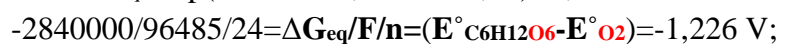
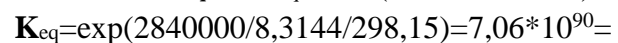
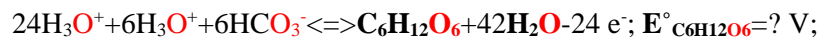
**oksidēšanās** vienību ka divu 2 **reducējošo ekvivalentu** pāreju no

**substrāta** uz **skābekli O**. Glucose Reduced form -24 e<sup>-</sup>



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:

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

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

Nernsta izteiksme ar klasisko mērījumu nulle pieprasa termodinamisko standarta potenciālu  $E^{\circ}_H = 0,10166$  V :

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

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

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

Metāla oksidēšanas brīvās enerģijas

izmaiņa ir atšķirīga endoerģiska  $\Delta G_{eq} = E^{\circ}_H \cdot F \cdot 1 = 0.10166 \cdot 96485 \cdot 1 = 9.81$  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 .

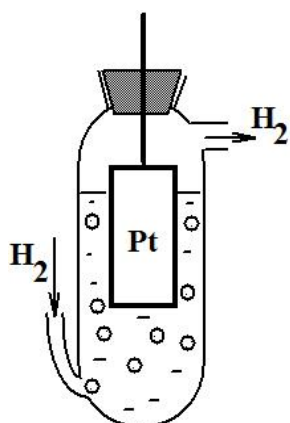
Brīvās enerģijas izmaiņa ir noteikta nulles atskaites skalā  $G_{H_2O} = G_{CO_2\text{gas}} = G_{e^-} = 0$  kJ/mol. Iteratīvi izskaitļotais absolūtajā skalā ūdeņraža standarta potenciāls ir:  $E^{\circ}_H = -0,29654$  Volti. Līdzsvara brīvās enerģijas minimums ir eksoerģisks:  $\Delta G_{eq} = E^{\circ}_H \cdot F \cdot 1 = -0,29654 \cdot 96485 \cdot 1 = -28,61$  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:

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

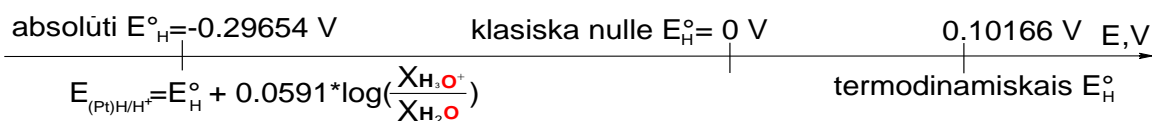
I veida elektrodā metāls  $\underline{H(Pt)}$  / iegremdēts tā katjonu  $H_3O^+$  šķīdumā pielietojums.

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  $\Delta G_{eq\text{pH}7.36} = E^{\circ}_H \cdot F \cdot 1 = -0,8345 \cdot 96485 \cdot 1 / 1000 = -80,5$  kJ/mol .

Nernsta pus reakcijas metāla reducēšanas potenciāla  $E^{\circ}_H = -0,29654$  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  $H^+ + e^- \rightleftharpoons \underline{H(Pt)}$ :  $E = E^{\circ} + 0.0591 \cdot \log [H^+] = 0.0 + 0.0591 \cdot \log (1 \text{ M}) = 0$  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:  $E^{\circ}_H = 0.10166$  V un no Alberty datiem absolūtajā skalā absolūto standarta potenciālu  $E^{\circ}_H = -0,29654$  Volti.



Absolūtais standarta potenciāls  $E^{\circ}_H = -0,29654$  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.

Red-Ox sistēmas <b>Tabula 2.</b>	Standart potential E°	Classic;	Thermodynamic	Absolute
Reactants reduced form=>products oxidized form+n e <sup>-</sup> Data [1-24]		Water disaccount classic zero E <sub>o</sub>	Thermodynamic. scale 0.10166 V	Absolūtā scale -0.3982 V
<b>OH<sup>-</sup> = HO + e<sup>-</sup></b> CRC		2.020	2.122	1,7235
<b>4 H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>O<sub>2(aqua)</sub> + 2 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup></b> Suchotina		1.776	2,0837	1,6855
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O = O<sub>2(aqua)</sub><sup>-</sup> + 2 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + e<sup>-</sup></b> David Harris		1.276	1,4811	1,0829
<b>6 H<sub>2</sub>O = O<sub>2(aqua)</sub> + 4 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 4 e<sup>-</sup></b> Suchotina		1.229	1,4850	1,0868
<b>HNO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 3H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> University Alberta		0.928	1,2352	0,8370
<b>NO<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> David Harris		0.835	1,0913	0,6931
<b>Hydroquinone + 2H<sub>2</sub>O = p-quinone + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b>		0.699	0,9041	0,5059
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2(aqua)</sub> + 2H<sub>2</sub>O = O<sub>2(aqua)</sub> + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> University Alberta		0.695	0,8477	0,4495
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2(aqua)</sub> + H<sub>2</sub>O = O<sub>2(aqua)</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>(H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>)</b> University Alberta		0.695	0,8477	0,4495
<b>Fe<sup>2+</sup> = Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup></b> University Alberta		0.769	0,8707	0,4725
<b>Ubiquinol + 2H<sub>2</sub>O = Ubiquinone + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b>		0.459	0,6638	0,2656
<b>Succinate<sup>2-</sup> + 2H<sub>2</sub>O = Fumarate<sup>2-</sup> + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> Lehninger pH=7 E <sub>o</sub> =0.031		0,4447	0,6494	0,2512
<b>ButyrylCoA + 2H<sub>2</sub>O = CrotonylCoA + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b>		0.399	0,6038	0,2056
<b>AscorbicAcid + 2H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> DC. Harris		0.390	0,5947	0,1965
<b>glycolate + 2H<sub>2</sub>O = Glyoxylate + H<sup>-</sup>(H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>) + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> ; D.C.Harris 25°C		0.324	0,5287	0,1305
<b>Fe<sup>2+</sup> = Cytochrome F Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup></b> David Harris		0.365	0,4667	0,0685
<b>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> = [Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> + e<sup>-</sup></b> University Alberta		0.356	0,4574	0,0592
<b>Malate<sup>2-</sup> + 2H<sub>2</sub>O = Oxalo-acetate<sup>2-</sup> + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b>		0.248	0,4528	0,0546
<b>Fe<sup>2+</sup> = Cytochrome a3 Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup></b>		0.350	0,4517	0,0535
<b>Lactate<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O = Pyruvate<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>(H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>)</b>		0.229	0,3823	-0,0159
<b>FADH<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = FADfree + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> ;		0.195	0,3998	0,0016
<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O = glycolate + H<sup>-</sup>(H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>) + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> ; D.C.Harris 25°C		0.161	0,3652	-0,0330
<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 42H<sub>2</sub>O = 24H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 6H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 6HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 24 e<sup>-</sup></b> ; <a href="#">6<sup>th</sup> page.</a>		0,0701	0,2590	-0,1392
<b>H<sub>2</sub>S<sub>aq</sub> + 2 H<sub>2</sub>O = S<sub>rombic</sub> + 2 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> ; CRC 2010		0.142	0,3467	-0,0515
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>CHO + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>(H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>)</b> ; KortlyShucha		0.190	0,3432	-0,0550
<b>Fe<sup>2+</sup> = Cytochrome a Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup></b>		0.2900	0,3917	-0,0065
<b>2GlutathSH + 2H<sub>2</sub>O = GlutaS-Sthione + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b>		0.1841	0,3888	-0,0094
<b>HSH + 2H<sub>2</sub>O = S<sub>rhb</sub> + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> University Alberta		0.1739	0,3786	-0,0196
<b>Fe<sup>2+</sup> = Cytochrome c Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup></b>		0.2540	0,3557	-0,0425
<b>LipSHSH + 2H<sub>2</sub>O = LipoicAcidS-S + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b>		0.1241	0,3288	-0,0694
<b>Fe<sup>2+</sup> = Cytochrome c1 Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup></b>		0.2200	0,3217	-0,0765
<b>β-OH Butyrate<sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O = AcetoAcetate<sup>-</sup> + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b>		0.0681	0,2728	-0,1254
<b>isocitrate<sup>2-</sup> + 2H<sub>2</sub>O = α-Ketoglutarate<sup>2-</sup> + CO<sub>2</sub> + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b>		0.0341	0,2388	-0,1594
<b>Nernst's H<sub>2aq</sub> + 2H<sub>2</sub>O ⇌ 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup></b> ; ΔG <sub>Hess, H3O+</sub> = <a href="#">58,12</a> kJ/mol		-	-	0,3020
<b>Ox inverse: 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ H<sub>2aq</sub> + 2H<sub>2</sub>O</b> ; ΔG <sub>Hess, H2aq</sub> = <a href="#">-58,12</a> kJ/mol		-	-	-0,3020
<b>2H(Pt) + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>2aq</sub></b> ; ΔG <sub>Alberty_sp_H(Pt)</sub> = G <sub>H2aq</sub> - 2G <sub>H(Pt)</sub> - G <sub>H2o</sub> = <a href="#">1,14</a> kJ/mol		-	-	-
<b>H(Pt) + H<sub>2</sub>O = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + (Pt) + e<sup>-</sup></b> ; [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] = 1 M pH=0 classic zero		<b>0.0</b> ; [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1 M	<b>0.10166</b>	<b>-0.2965</b>
<b>Luciferin + OH<sup>-</sup> = ?luciferin + CO<sub>2(aqua)</sub> + OH<sup>-</sup> + 3H(3H<sup>+</sup> + 3e<sup>-</sup>) + e<sup>-</sup></b> ;		0,0000	0,1017	-0,2965
<b>Fe<sup>2+</sup> = Cytochrome b Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup></b>		0,0770	0,1787	-0,2195
<b>CH<sub>3</sub>CHO + 3H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>COOH + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> Suchotina		-0,1180	0,1382	-0,2600
<b>Glycaldeh3-P<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 13PGlycerate<sup>4-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>(H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>)</b> ;		-0,1314	0,0218	-0,3764
<b>NADPH = NADP<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>(H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>)</b> ;		-0,1170	-0,0153	-0,4135
<b>NADH = NAD<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>(H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>)</b> ;	David Harris	-0,1130	-0,0113	-0,4095
<b>O<sub>2(aqua)</sub> = O<sub>2(aqua)</sub> + e<sup>-</sup></b> Suchotina		-0,2450	-0,1433	-0,5415
<b>Ferredoxin Fe<sup>2+</sup> = Ferredoxin Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup></b>		-0,4320	-0,3303	-0,7285
<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 4H<sub>2</sub>O = 2C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + 4H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup></b> Stryer		-0,5427	-0,3380	-0,7362
<b>S<sup>2-</sup> = S<sub>rombic</sub> + 2 e<sup>-</sup></b> ; CRC 2010		-0,4763	-0,3746	-0,7728
<b>HS<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup> = S<sub>rombic</sub> + H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup></b> ; CRC 2010		-0,4780	-0,3248	-0,7230
<b>H(Pt) + OH<sup>-</sup> = H<sub>2</sub>O + (Pt) + e<sup>-</sup></b> Suchotina		-0,8280	-0,6233	-1,0215
<b>Ubiquinol6 + 2H<sub>2</sub>O = Ubiquinone6 + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></b> CRC 2012		-1,0500	-0,8453	-1,2435

Hidroksonija protons reducējas satverot elektronu no (Pt) + e<sup>-</sup> kristalrežģa. Hesa brīvās enerģijas izmaiņas

$$(Pt)H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + e^-; \Delta G_{Hess(Pt)H} = G_{H3O^+} + G_{e^-} - (G_{H2O} + G_{H(Pt)}) = 22,44 + 0 - (0 + 51) = -28,61 \text{ kJ/mol}$$

E°<sub>Habsolute</sub> = ΔG<sub>Alberty(Pt)H</sub>/F/1 = -28610/96485/1 = -0,29654 V. Liela ātruma protolīzes atraktors [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-7,36</sup> M nulles skalā G<sub>(Pt)</sub> = G<sub>H2O</sub> = G<sub>CO2gas</sub> = 0 kJ/mol aktivē metālu ūdeņradi (Pt)H un gliukozi C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> to stipru reducētāju .

Ox:  $O_{2(aqua)} + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$ ;  $E^\circ_{O_2} = 1,0868$  Volti; Red:  $4(Pt)H + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_3O^+ + 4e^-$ ;  $E^\circ_H = -0.2965$  V

$O_{2(aqua)} + 4(Pt)H \rightarrow 2H_2O$ ;  $\Delta G_{eq2H_2O} = (E^\circ_H - E^\circ_{O_2}) \cdot F \cdot 1 \cdot 4 = (-0.2965 - 1.0868) \cdot 96485 \cdot 4 = 2 \cdot -266,94$  kJ/mol;

$\Delta G_{eq2H_2O} = 2G_{H_2O} - 4G_{H(Pt)} - G_{O_{2(aqua)}} = 2 \cdot 0 - (4 \cdot G_{H(Pt)} + 330) = -533,9 = 2 \cdot -267$  kJ/mol;

$G_{H(Pt)} = (2G_{H_2O} - \Delta G_{eq2H_2O} - G_{O_{2(aqua)}}) / 4 = (2 \cdot 0 + 533,886 - 330) / 4 = 51.05$  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  $E^\circ$  and thermodynamic  $E^\circ_{H_2O}$  or  $E^\circ_{37}$ ;

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  $E^\circ_{Ox2}$  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  $\Delta G_{eq}$  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  $\Delta G_{eq}$ .  $-W$  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  $Ox2^{n+}$  uz **oksidēto** formu  $Ox1^{n+}$  un **Red2**:

**Red1** -  $ne^- \rightleftharpoons Ox1^{n+}$ ; **Ox2**<sup>n+</sup> +  $ne^- \rightleftharpoons Red2$ ;  $W = -\Delta E^\circ \cdot F \cdot n = -(E^\circ_{Red1} - E^\circ_{Ox2}) \cdot F \cdot n = -\Delta G_{eq} = -(G_{Red1} - G_{Ox2})$  (4)

Šeit  $n$  ir pārnesto elektronu skaits  $ne^-$  reakcijā.

### Vielu ķīmiskais potenciāls $\mu$

Profesors Ilja Prigožins vielas **A** ķīmisko potenciālu  $\mu$  rāda cik lielu **brīvās enerģijas**  $\Delta G_A$  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  $\Delta G^\circ_A$  satur tīras pašas vielas **A** viens **1 mols**, jo nav citu vielu maisījums. Vielas **A** ķīmiskais potenciāls  $\mu_A$  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  $\Delta G^\circ_A$  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**<sup>n+</sup> +  $ne^-$ ;  $W = -E \cdot F \cdot n = G_{Red}$ ;  $\sum \mu_{Red} + E \cdot F \cdot n = \sum \mu_{Ox^{n+}} + n \mu_{e^-}$  (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  $ne^-$  metālā kā redzams (6) izteiksmē. Brīvās enerģijas izmaiņu  $G_{Red}$  ķīmiskajā reakcijā aprēķina kā **ķīmiskā potenciāla** summu starpību: produktiem  $\Sigma\mu_{produkti}$  mīnus izejvielas  $\Sigma\mu_{izejvielas}$  :

$G_{Red} = (\Sigma\mu_{Ox^{n+}} + n\mu_{e^-}) - \Sigma\mu_{Red} = E \cdot F \cdot n$ , 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  $ne^-$  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  $|+m \cdot ne^-| = |-n \cdot me^-|$  likumu mēs balansējam **oksidēšanas-reducēšanas** reakciju un iegūstam no abām pus reakcijām summāro :



$m' \cdot Red_1 + n' \cdot Ox_2^{m_2} \Rightarrow m' \cdot Ox_1^{n_1} + n' \cdot Red_2$ ; izejvielas veido **produktus** tiešajā reakcijā.

No šī vienādojuma aprēķina **līdzsvara brīvās-enerģijas** izmaiņu  $\Delta G_{eq}$  uz ekvimolāru daudzumu **oksidēšanas-reducēšanas** reakcijā no  $E^{\circ}$  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 **Red<sub>1</sub>** vai **Ox<sub>2</sub><sup>m<sub>2</sub></sup>**. **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:

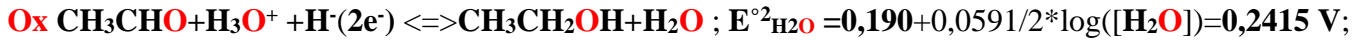
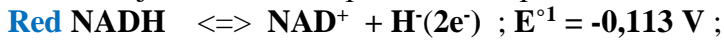


$$\Delta G_{Hess} = \Delta G^\circ_{CH_3CH_2OH} + \Delta G^\circ_{H_2O} + \Delta G^\circ_{NAD^+} - \Delta G^\circ_{H_3O^+} - \Delta G^\circ_{CH_3CHO} - \Delta G^\circ_{NADH} = -159 \text{ kJ/mol};$$

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  $\Delta G_{eq}$  līdzsvarā  $K_{eq}$  nodibināta **Red-Ox** pus reakciju standarta potenciālos Pus reakcijas un standarta potenciāli  $E^\circ$  pēc avotu David Harris un Kortly Shucha uzskaitot ūdens koncentrāciju:



Balansēto (10) elektronu  $n = 2 = m$  skaits  $2e^-$ .  $\Delta E^\circ$  aprēķina elektronu **donors**  $E^\circ$  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 **FADH<sub>2</sub>** ar divu ūdeņraža atomu **2H** ( $2H^+ + 2e^-$ )

pārnesšana (vitamīni B<sub>3</sub> un B<sub>2</sub>).

**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<sup>+</sup>**, **NADP<sup>+</sup>**, **FMN**, un

**FAD** ir ūdenī-šķīstoši **koenzīmi**, kas pakļaujas atgriezeniskai **oksidēšanas**  $\leftrightarrow$  **reducēšanas** daudzās metabolisma

elektronu pārnēsē  $e^-$ . **Nukleotīdi** **NAD<sup>+</sup>** un **NADP<sup>+</sup>** 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<sup>-</sup> 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<sup>+</sup> tā **oksidētā** forma un tā analogs **nikotīna amīda adenīna dinukleotīda fosfāts** NADP<sup>+</sup> 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**.

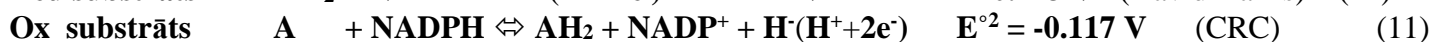
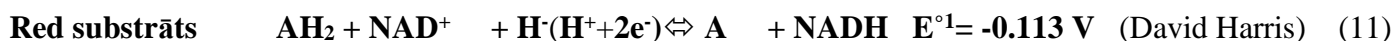
Abi **koenzīmi** pakļaujas atgriezenībai **nikotīna amīda gredzena reducēšanā** (Zīm. 3). **Substrāta** molekulai **oksidējoties (dehidrēšanā)** atgūstot divus elektronus 2e<sup>-</sup> un protonu H<sup>+</sup> hidrīda H<sup>-</sup> tunelēšanā, **oksidēšana** veido **nukleotīdu** NAD<sup>+</sup> vai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



NAD<sup>+</sup> vai NADP<sup>+</sup> **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<sup>+</sup> un NADP<sup>+</sup> 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<sup>+</sup>** atoma. NADH un NADPH, formulās "H" apzīmē pievienoto **hidrīda** jonu.

Kopējā koncentrācija NAD<sup>+</sup> + NADH audos ir ap 10<sup>-5</sup> M; bet desmit 10 reizes mazāk NADP<sup>+</sup> + NADPH. Daudzās šūnās NAD<sup>+</sup> (**oksidēts**) attiecība virs NADH (**reducēto**) ir liela, veicinot hidrīda H<sup>-</sup> pārnēsi no **substrāta** uz NAD<sup>+</sup> veidojot NADH. Pretstatā, NADPH (**reducēts**) daudzums ir pārsvarā virs **oksidētās** formas NADP<sup>+</sup> veicinot **hidrīda H<sup>-</sup>** pārnēsi no NADPH uz **substrātu**. Tas atspoguļo specializētu metabolisma lomu diviem 2 **koenzīmiem**: NAD<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> vai NADP<sup>+</sup> **akceptē** hidrīda :H<sup>-</sup> jona formu. **Reducēts substrāts** AH<sub>2</sub> vai NADPH vai NADH hidrīda :H<sup>-</sup> jona **donors** **oksidētam substrātam A**. Balansēta summāra reakcija ir H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-OH + NAD<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O ⇔ H<sub>3</sub>C-CH=O + NADH + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (11) kurā AH<sub>2</sub> 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 -CH<sub>2</sub>-OH **etanolā** zaudē ūdeņradi H<sup>-</sup> atomu kā hidrīdu un disociē no spirta – OH=>H<sup>+</sup> protonu ; savienojums tiek **oksidēts** no **etanola** par **aldehīdu** (Zīm. 3a).

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

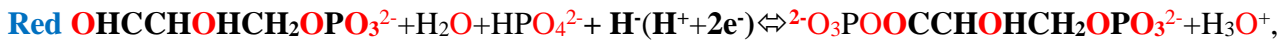
Piemēram, rauga **alkohola dehidrogenāze** un mugurkaulnieku **laktāta dehidrogenāze** sirds pārnēsē hidrīda :H<sup>-</sup> jonu uz vai atņemot hidrīda :H<sup>-</sup> jonu no **nikotīna-amīda gredzena A** puses: tās klasificē kā A tipa **dehidrogenāzes** atšķirīgi no citas **enzīmu** grupas, kas pārnēsē hidrīda :H<sup>-</sup> jonu uz vai atņem hidrīda :H<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> **pārnēsētāji** darbojas no viena 1 metabolīta uz nākamo. Piemēram, **glikozes fermentēšanā** **spirta** producēšanas laikā rauga šūnās hidrīda :H<sup>-</sup> joni atraujas no glicerīnaldehīda 3-fosfāta vienā

enzīmā (glicerīnaldehīda 3-fosfāta dehidrogenāze, **B** tipa **enzīms**) tunelējot uz  $\text{NAD}^+$ .  $\text{NADH}$  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)  $\text{T}=298.15 \text{ K}$  glicerāldēhīda3fosfāta  $\leftrightarrow$  1,3-fosfoglicerāts:

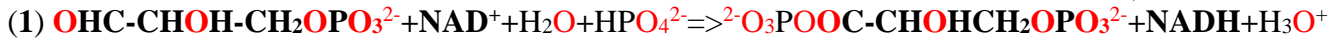
$$E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = -0.1314 + 0.00591/2 \cdot \log([\text{H}_2\text{O}]) = -0.1314 + 0.02595 \cdot \log(55.3333) = -0.1314 + 0.04523 = -0.08617 \text{ V}$$



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

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

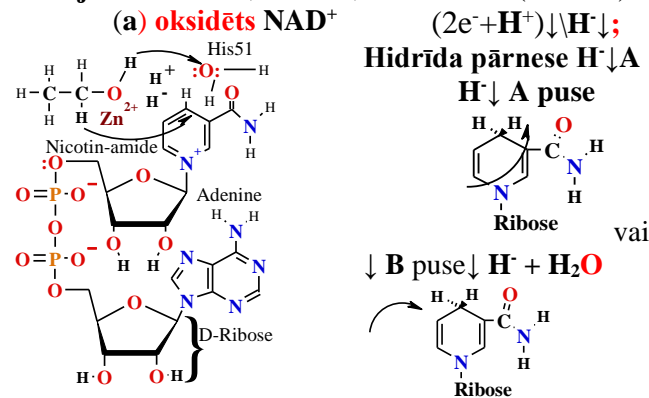
$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - E^{\circ} = -0.08617 + 0.113 = 0,02683 \text{ V};$$



(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**  $\text{NAD}^+$  vai  $\text{NADH}$  līdzīgi kā molekulārs dzinējs dzen reciklēšanu atjaunojot homeostāzes koncentrāciju **C** elektronu pārnēsējiem  $[\text{NAD}^+] + [\text{NADH}]$ .

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

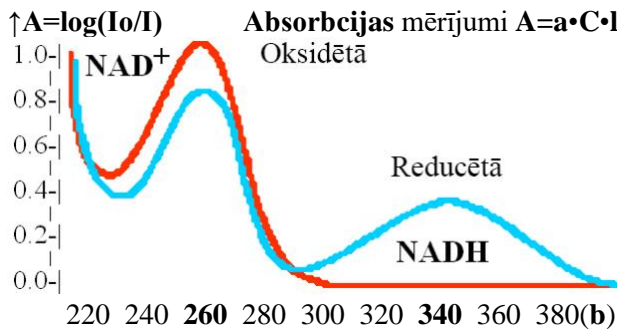


$\leftarrow \text{NADH} + \text{H}_2\text{O}$  **reducētā** forma produkti

(a) **Nikotīna-amīda adenīna dinukleotīds**  $\text{NAD}^+$  un tās **fosforilēts** analogs  $\text{NADP}^+$  **reducējas** par  $\text{NADH}$  un  $\text{NADPH}$ , **akceptējot** hidrīda  $:\text{H}^-$  jonu (divu elektronu  $2e^-$  un vienu  $\text{H}^+$  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**

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



**Tabula 2. Stereo specifiskums Dehidrogenāzēs**

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

Enzīma	Koenzīms	Specifiskums
Izo-citrāta dehidrogenāze	$\text{NAD}^+$	<b>A</b>
alfa-Keto-glutarāta dehidrogenāze	$\text{NAD}^+$	<b>B</b>
Glikozes 6- fosfāta dehidrogenāze	$\text{NADP}^+$	<b>B</b>
Malāta dehidrogenāze	$\text{NAD}^+$	<b>A</b>
Glutamāta dehidrogenāze	$\text{NAD}^+$ vai $\text{NADP}^+$	<b>B</b>
Glicerāldēhīda 3-fosfāta dehidrogenāze	$\text{NAD}^+$	<b>B</b>
Laktāta dehidrogenāze	$\text{NAD}^+$	<b>A</b>
Alkohola dehidrogenāze	$\text{NAD}^-$	<b>A</b>

**Tabula 3. Enzīmi**

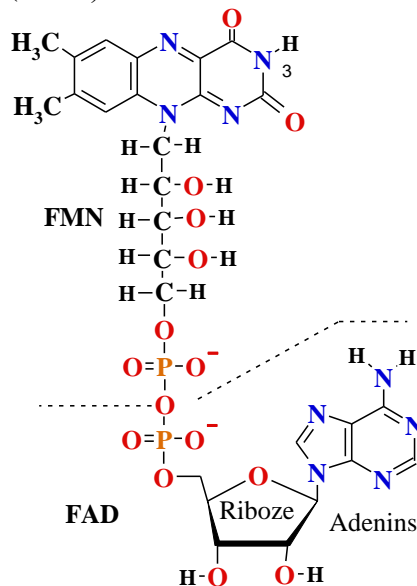
(**Flavo-proteīni**)

**Flavīna Nukleotīdi koenzīmi**

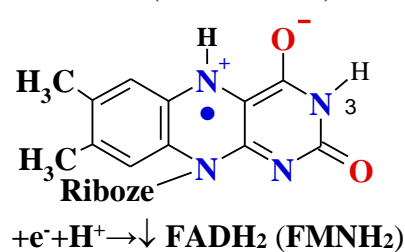
Enzīms	Flavīns	Nukleotīds	Enzīms
Taukskābes acilCoA dehidrogenāze	<b>FAD</b>		
Dihidro-lipoil dehidrogenāze	<b>FAD</b>		Glicerola 3-fosfāta dehidrogenāze
Sukcināta dehidrogenāze	<b>FAD</b>		Tio-redoksīns reduktāzes
$\text{NADH}$ dehidrogenāze komplekss 1	<b>FMN</b>		Glikolāta dehidrogenāze



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.

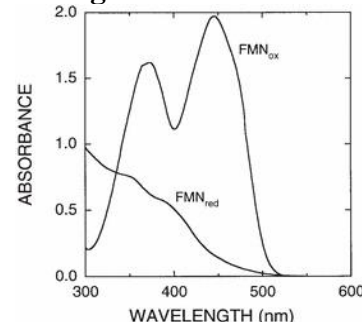
**Flavīna nukleotīdi saistīti Flavo-proteīnos**

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  $FADH_2$  un  $FMNH_2$ . 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  $\lambda=445$  nm ar  $a = 15499 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Olbaltumi dažos gadījumos pazemina pKa pie N(3)-H flavīnam veicinot protona disociāciju un pazemina molāro absorbcijas koeficientu  $a = 9200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ..

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 ( $E^\circ$ ) 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  $E^\circ_{H_2O} = -0.29815 \text{ V}$  tabulā 1. Flavo-proteīni bieži ir ļoti komplicēti enzīmu kompleksu daļiņnieki: dažos ir papildus flavīna nukleotīdam cieši saistīts neorganiskais jons (dzelzs  $Fe^{n+}$  vai molibdēns  $Mo^{n+}$ , 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  $\Delta G_{Hess}$ ,  $\Delta H_{Hess}$ ,  $\Delta S_{Hess}$ . 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%  $[O_2]$  skābeklis kopš 500 miljoniem gadu, osmolārā koncentrācija 0,305 M, jonu spēks 0,25 M, pH=7,36 koncentrācija  $[H_3O^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ , 310,15 K grādi, ģenerēti koncentrācijas gradienti kā  $[NAD^+]/[NADH]$  and  $[ATP^4^-]/[ADP^3^-]$ .



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**.

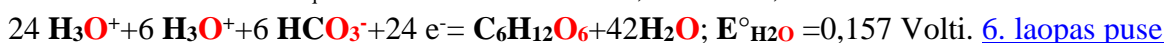
Līdzsvara atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums  $\Delta G_{eq} = \Delta G_{min}$  ir fizikāla **konstante reakcijai** aprēķināta no **līdzsvara konstantes**  $K_{eq}$  reakcijai:  $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$ . Homeostāzes brīvā-enerģijas izmaiņa  $\Delta G_{Homeostāze}$  un  $K_{Homeostāze} < K_{eq}$  konstantei ir mazāka absolūtā vērtība, jo atkarīga no **izejvielu un produktu koncentrācijām C**:  $\Delta G_{Homeostāze} = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[produkti]}{[izejvielas]}\right)$ , 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  $\Delta G$  reakcijā ir neatkarīga no **ceļa** pa kuru reakcija notiek vienīgi no **izejvielu un produktu koncentrācijām C**. Brīvās-enerģijas izmaiņas  $\Delta G$  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**.

**ATP<sup>4-</sup>** 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 **ADP<sup>3-</sup>**, **HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** vai par **AMP<sup>2-</sup>** un **HO<sub>3</sub>P-O-PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>**. **ATP<sup>4-</sup>** **hidrolīze** pārnes **fosforil, piro-fosforil** vai **adenilil** grupu no **ATP<sup>4-</sup>** uz **substrata** vai **enzīma** molekulu, kas sakabina **eksoergisko hidrolīzes** enerģiju ar **endoergisko substrāta** pārvēršanos. **ATP<sup>4-</sup>** 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  $\Delta E$  gradientam. Muskuļu kontrakcijas kā atsevišķs izņēmums vispārīnājumos; iniciētās konformācijas izmaiņas muskuļu kontrakcijām tiek virzītas ar tiešu **ATP<sup>4-</sup>** 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 **ATP<sup>4-</sup>** 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  $\Delta G_{eq}$  **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 **P<sub>2</sub><sup>2-</sup>** **P<sub>3</sub><sup>4-</sup>** daudzās **dehidrogenāzēs**. Abi **NAD<sup>+</sup>** un **NADP<sup>+</sup>** **akceptē** divus **2** elektronus  $e^-$  un vienu **1** protonu as **H<sup>+</sup>**. **FAD** un **FMN**, **flavīna nukleotīdi** kalpo kā cieši saistītas **prostētiskas** grupas **flavoproteīnos**. Pakāpeniska glikozes **oksidēšana**, kurā producē 36 molekulas **ATP<sup>4-</sup>** un 24  $e^-$  elektronu pārnese uz sešām 6 **O<sub>2</sub>aq** 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. 5<sup>th</sup> 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 \(2015\).](#)
10. Kotz JC, Purcell KF. Chemistry and chemical reactivity. Saunders College Publishing; 1991.
11. [White VM. THE CARBON CYCLE, ISOTOPES, AND CLIMATE I and II. Lectures 37, 38; 2003 .](#)
12. [Hanania J, Pomerantz C, Stenhouse K, Toor J, Donev J. Carbon cycle. University of Calgary's 2020 .](#)
13. [Der wohltemperierte Planet. \*Der Spiegel.\* 2007 Nr.19:148-154. German .](#)
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  \$\Delta G\_{H\_2O=CO\_2\(gas\)=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"©
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)

## 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. Ellis Horwood 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.** (1983) 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  $\gamma$ -phosphoanhydride bridge in ATP. Biochemistry 34, 11,307-11,310.
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.

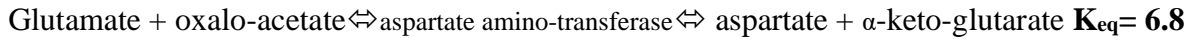
## Problems 1. Entropy Changes during Egg Development

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  $\Delta S$  in the system, surroundings, and universe. Be sure that you first clearly define the system and surroundings-environment.

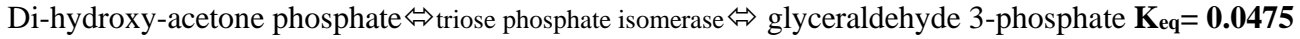
**2. Calculation** of Prigogine attractor free energy change minimum  $\Delta G_{eq}$  from **Equilibrium Constants  $K_{eq}$**

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

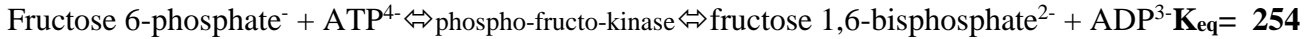
(a)  $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(6.8) = -2479.0215 \cdot 1.916923 = -4752.093331 = -4.752 \text{ kJ/mol}$



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



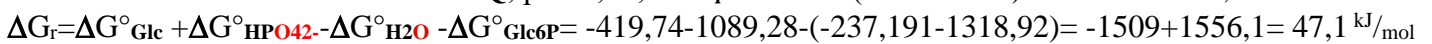
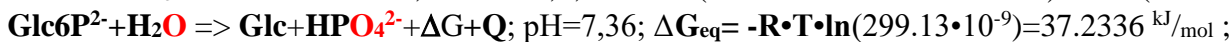
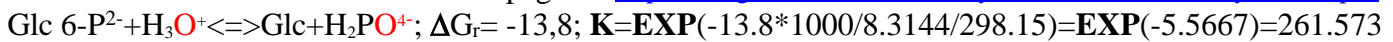
(c)  $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(254) = -2479.0215 \cdot 5.537334 = -13727.170039 = -13.727 \text{ kJ/mol}$



$\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$ ; 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  $K = \text{EXP}(-\Delta G_r / (R \cdot T))$****

Hess law constants  $K$  for each  $\Delta G_r$  on page 15: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamics.pdf>



$K_{eq} = K_{\text{H}_2\text{PO}_4} / [\text{H}_2\text{O}] \cdot K = 10^{-7.199} / 55,3 \cdot 261.573 = 1.1436 \cdot 10^{-9} \cdot 261.573 = 299.13 \cdot 10^{-9}$ ;

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

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

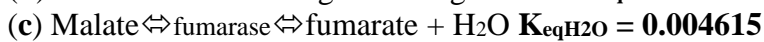
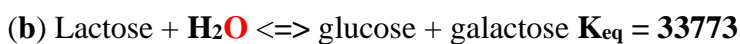
free energy change  $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(299.13 \cdot 10^{-9}) = -2479.0215 \cdot -15.0195 = 37233.6634 \text{ J/mol}$



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

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

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

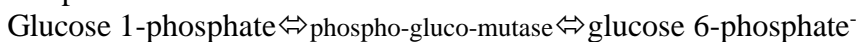


$3.1 \cdot 1000 / (8.314400 / 298.15) = \text{EXP}(-1.2505) = 0.28636 = [\text{fumarate}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{Malate}]) = K_{eq} / [\text{H}_2\text{O}] =$

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

## 4. Experimental Determination of $K_{eq}^{\circ}$ and $\Delta G^\circ$

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:



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

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

Calculate  $K_{eq}^{\circ} = [\text{Glc6P}^-] / [\text{Glc1P}^-] = 21.3$  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 $\Delta G^\circ$ for ATP Hydrolysis

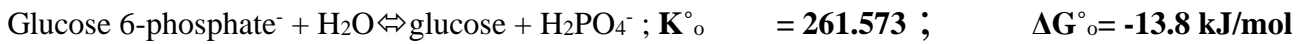
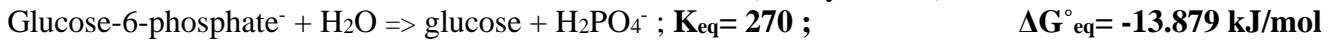
A direct measurement of the standard free-energy change  $\Delta G^\circ$  associated with the **hydrolysis** of **ATP** is technically demanding because the minute amount of **ATP** remaining at equilibrium is difficult to measure



accurately. The value of  $\Delta G^\circ$  can be calculated indirectly, however, from the equilibrium constants of two other enzymatic reactions having less favorable equilibrium constants:

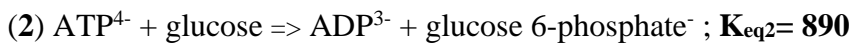
$$\Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ_o + G^\circ_{\text{HPO}_4} + G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - G^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -13.8 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = 49.306 \text{ kJ/mol}$$

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



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

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



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

Using this information, calculate the standard free energy  $\Delta G^\circ$  of hydrolysis of ATP at 25°C.

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

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

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

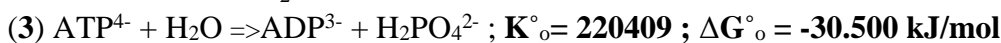
$$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_o + G^\circ_{\text{HPO}_4} + G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - G^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -30.5 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = 32.606 \text{ kJ/mol}$$



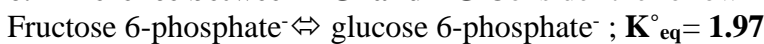
$$K_{\text{eq}^\circ_o} = 0.0002756 / 1.1436 \cdot 10^{-9} = 240300; -28981 = \Delta G_{\text{eq}^\circ_o} = -R \cdot T \cdot \ln(K^\circ_o) = -8.3144 \cdot 298.15 \cdot \ln(240300) =$$

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

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



**6. Difference between  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta G$**  Consider the following inter conversion, which occurs in glycolysis :



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

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

(a) What is  $\Delta G^\circ$  for the reaction (assuming that the temperature is 25°C)?

(b) If the concentration of [Fruc6P<sup>-</sup>] 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  $\Delta G$  on pH.** The free energy  $\Delta G$  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?

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

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

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

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

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

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

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

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

## 8. The $\Delta\text{G}^{\circ}$ for Coupled Reactions

Glucose 1-phosphate<sup>-</sup> is converted into fructose 6-phosphate<sup>-</sup> in two 2 successive reactions:

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

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

Using the  $\Delta\text{G}^{\circ}$  values in Table 1.1, calculate the equilibrium constant,

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

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

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

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

**phosphorylation** of glucose to glucose 6-phosphate<sup>-</sup> is the izejvielas step in the catabolism of glucose. The direct

**phosphorylation** of glucose by  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$  is described by the equation at  $\text{T} = 310.15\text{ K}$ :

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

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

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

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

(a2) Glucose +  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow$  glucose 6-phosphate<sup>-</sup> + 2  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta\text{G}^{\circ} = -49.306\text{ kJ/mol}$

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

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

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

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

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

(a) Calculate the equilibrium constant  $\text{K}^{\circ}_{\text{a}}$  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

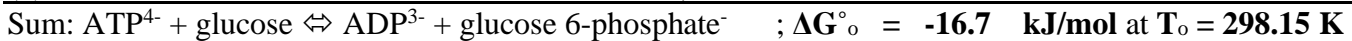
is the equilibrium concentration of glucose 6-phosphate<sup>-</sup> obtained by the direct **phosphorylation** of **glucose** by  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ ? Respectively  $[\text{Glc6P}^-] = 8.5\cdot 10^{-8}\text{M}$  and  $1.275\cdot 10^{-7}\text{M}$  ( $\text{pH} 7.36$  and 7)

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<sup>-</sup> is to drive the equilibrium reaction to the right by increasing the intracellular concentrations of **glucose** and **H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**. Assuming a fixed concentration of **H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** at **4.8 mM**, how high would the intracellular concentration of **glucose** have to be to give an equilibrium concentration of glucose 6-phosphate<sup>-</sup> of **[Glc6P<sup>-</sup>]=250 μM** (normal physiological concentration)? Would this route be physiologically reasonable, given that the maximum solubility of **glucose** is less than **1 M**?

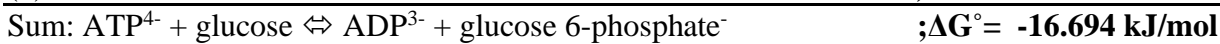
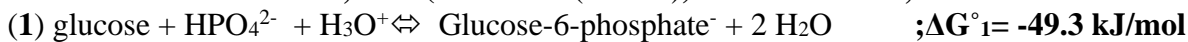
$$[\text{Glc}] = \frac{[\text{Glc6P}^-] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \right) \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{K_{a2} \cdot 4.8/1000 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = 23.64\text{M at pH} = 7.36 \quad 23.64259868$$

(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 **H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** and thus drive the unfavorable phosphorylation of glucose by **H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**. 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°<sub>o</sub> = **20.011 + (-32.606) = -12.595 ; -10.3 \* 4.184 = -43.095;**



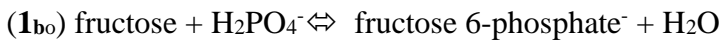
$$\Delta G°_1 = \Delta G°_{1o} + G°_{\text{HPO}_4} + G°_{\text{H}_3\text{O}^+} - G°_{\text{H}_2\text{PO}_4} - G°_{\text{H}_2\text{O}} = 43.095 + (-1282) + (-284.7) - (-1323) - (-306.7) = 20.011 \text{ kJ/mol}$$





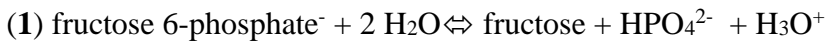
$$; \Delta G^\circ_a = -12.595 \text{ kJ/mol}$$

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

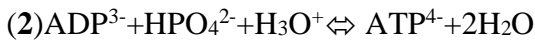


$$; \Delta G^\circ_{1b_o} = -15.899 \text{ kJ/mol}$$

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



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



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



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

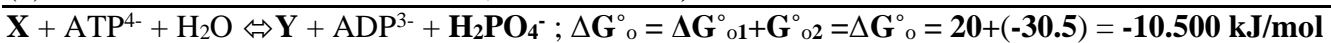
### 11. Coupling ATP Cleavage to an Unfavorable Reaction.

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 **ATP<sup>4-</sup>** is hydrolyzed to **ADP<sup>3-</sup>** and **H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>**, 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 $\Delta G$ at Physiological Concentrations.

Calculate the physiological  $\Delta G$  (not  $\Delta G^\circ$ ) 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<sup>-</sup>** is present at  $[\text{PCr}^-] = 4.7 \text{ mM}$ , creatine at  $[\text{Cr}] = 1.0 \text{ mM}$ ,  $\text{ADP}^{3-}$  at **0.73 mM**, and  $\text{ATP}^{4-}$  at **2.6 mM**.

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

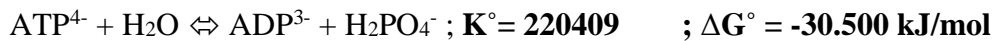
In the cytosol of rat hepatocytes, the **mass-action ratio** is :

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

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



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



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

Calculate the free energy  $\Delta G$  required to synthesize  $\text{ATP}^{4-}$  in a rat hepatocyte.

#### 14. Daily ATP Utilization by Human Adults.

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

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

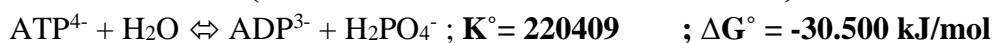
$$K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 1.1436 \cdot 10^{-9} ; \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4}) = 51.034 \text{ kJ/mol at } T = 298.15 \text{ K}$$

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

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

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

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



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

(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  $\Delta G$  is used to synthesize  $\text{ATP}^{4-}$ , which then provides energy  $\Delta G$  for the body's daily chemical and mechanical work  $W = -\Delta G$ . Assuming that the efficiency of converting food energy  $E$  into  $\text{ATP}^{4-}$  is **50%**, calculate the weight  $m_{\text{ATP}}$  of  $\text{ATP}^{4-}$  used by a human adult in **24 h**. What percentage of the body weight does this represent?

$$n_{\text{ATP}} = 8360 / 60.397598 / 2 = 69.208 \text{ mol} ; m_{\text{ATP}} = n_{\text{ATP}} \cdot M_{\text{ATP}} = 69.208050 \cdot 506.91 = 35082 \text{ g}$$

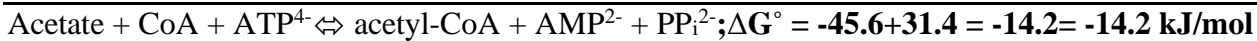
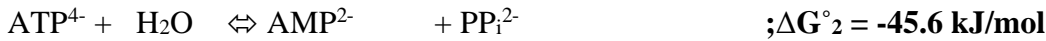
(c) Although adults synthesize large amounts of  $\text{ATP}^{4-}$  daily, their body weight, structure, and composition do not change significantly during this period. Explain this apparent contradiction.

#### 15. Rates of Turnover of $\alpha$ and $\beta$ Phosphates of $\text{ATP}^{4-}$ A-O-OPO-O-OPO-O-OPO-O- (A- $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -O $^-$ ).

If a small amount of  $\text{ATP}^{4-}$  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  $^{32}\text{P}$  activity is found in  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  within a few minutes, but the concentration of  $[\text{ATP}^{4-}] = \text{const}$  remains unchanged. Explain. If the same experiment is carried out using  $\text{ATP}^{4-}$  labeled with  $^{32}\text{P}$  in the central position,  $[\beta\text{-}^{32}\text{P}] \text{ATP}^{4-}$ , the  $^{32}\text{P}$  does not appear in  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  within such a short time. Why?

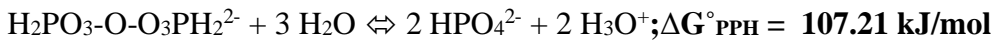
#### 16. Cleavage of ATP to AMP and $\text{PP}_i$ during Metabolism

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



(a) The  $\Delta G^\circ$  for the **hydrolysis** of **acetyl-CoA** to **acetate** and **CoA** is **-31.4 kJ/mol** and that for **hydrolysis** of **ATP<sup>4-</sup>** to **AMP<sup>2-</sup>** and **PP<sub>i</sub><sup>2-</sup>** is **-45.6 kJ/mol**. Calculate  $\Delta G^\circ$  for the **ATP-dependent** synthesis of **acetyl-CoA**.

(b) Almost all cells contain the enzyme inorganic **pyro-phosphates**, which catalyzes the **hydrolysis** of **PP<sub>i</sub><sup>2-</sup>** to **H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>**. What effect does the presence of this enzyme have on the synthesis of **acetyl-CoA**? Explain!



**17. Energy for H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Pumping** The parietal cells of the stomach lining contain membrane "pumps" that transport hydrogen ions **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** from the **cytosol** of these cells (**pH<sub>plasma</sub> 7.36**) into the **stomach**, contributing to the acidity of **gastric juice** (**pH<sub>stomach</sub> 1.2**). Calculate the free energy required to transport **1 mol** of hydrogen **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** 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<sup>o</sup>**, of any **RedOx** pair is defined for the half-cell reaction in equilibrium of each **RedOx** system:

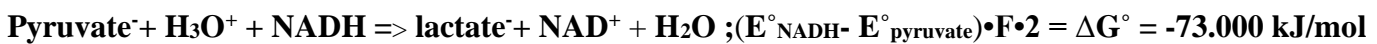
**Oxidizing agent<sup>n+</sup> + n<sub>electrons</sub><sup>-</sup> ⇌ reducing agent**

The **E<sup>o</sup>** values for the **NAD<sup>+</sup>/NADH** and **pyruvate/lactate** conjugate **RedOx** pairs are **-0.113** and **0.2291 V**, respectively but **E<sup>o</sup><sub>37</sub>**: **-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?



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

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

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

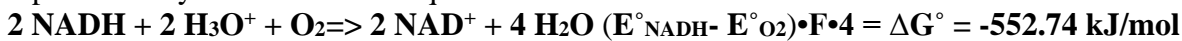
(d) What is the standard free-energy change ( $\Delta G^\circ$ ) at **37 °C** for the conversion of **pyruvate** to **lactate**

(e) What is the equilibrium constant (**K<sub>eq</sub>**) 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<sup>-</sup>** transfer in the mitochondrial respiratory chain may be represented by the net reaction equation



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

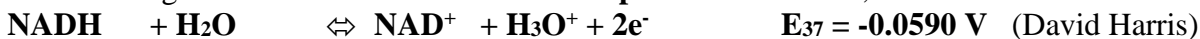
(a) Calculate the value of  $\Delta E^\circ$  for the net reaction of mitochondrial electron **e<sup>-</sup>** transfer at **37 °C**.

(b) Calculate  $\Delta G^\circ$  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<sup>+</sup>** and **NADH** at **pH 7.36** and **37 °C**, with reference to a half-cell of **E° 0.00 V**.



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

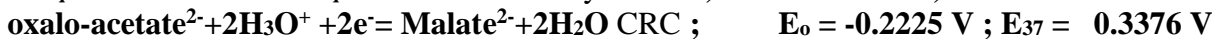
$$\text{EMF} = E = E_{37} + \frac{R \cdot T}{F \cdot 2} \ln \left( \frac{[\text{NAD}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NADH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}} \right) = -0.36983 \text{ V}$$

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

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

(c) **10.0 mM NAD<sup>+</sup>** 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<sup>-</sup>** at **pH = 7.36** by **RedOx potential E<sub>o</sub>** values:



(a)  $\alpha$ -keto-glutarate + CO<sub>2</sub> (yielding iso-citrate);

(b) oxalo-acetate;

(c) O<sub>2</sub> ;

(d) NADP<sup>+</sup>.

## 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?

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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