

## Kīmiskais potenciāls $\mu$ un homeostāze

Profesors Ilja Prigožins vielas **A** kīmisko potenciālu  $\mu$  rāda cik lielu brīvās enerģijas  $\Delta G_A$  izmaiņu ienes mūs interesējošā sistēmā citu vielu maisījuma viens **1 mols** šīs vielas **A**.

Faktiski cik lielu brīvās enerģijas daudzums piemīt vienam **1 molam** citu vielu maisījumā.

Brīvo enerģiju  $\Delta G^\circ_A$  satur tīras vielas **A** pašas viens **1 mols**.

Vielas **A** kīmiskais potenciāls  $\mu_A$  ir viens mols vielas **A**  $\Delta n_A = 1$  mol kurš iekļaujas citu vielu maisījumā:

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

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

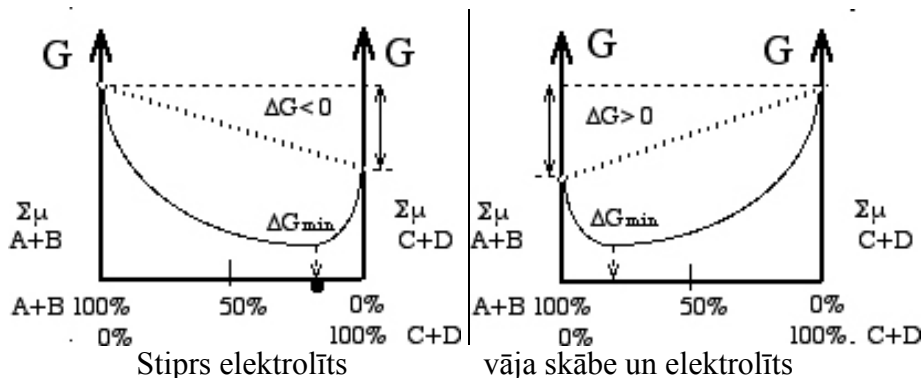
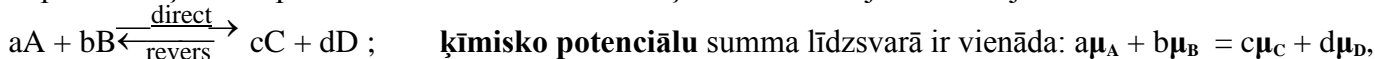
$\mu = \Delta G^\circ_A$  ir **standarta brīvā enerģija** veidojoties vienam **1 molam** tīras vielas **A** no elementiem.

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 ©.

### Kīmiskais līdzsvars un termodinamisks enerģijas minimums

Tīru reakcijas produktu un izejvielu standarta brīvās enerģijas starpība-izmaiņa  $\Delta G_{\text{Hess}}$  ir procesa virziena kritērijs patvaļīgs virzienā uz tīriem produktiem 100% (negatīvs  $\Delta G_{\text{Hess}} < 0$ ) vai termodinamiski aizliegtā reakcija, jo produkti nerodas 0%, bet izejvielas ir tīras 100% (pozitīvs  $\Delta G_{\text{Hess}} > 0$ ).

Iestājoties līdzsvaram produktu un izejvielu maisījumā kīmisko potenciālu summa izejvielām ir vienāda ar produktu kīmisko potenciālu summu – atbilstoši kīmiskās reakcijas vienādojumam::



Koncentrācijas **X** izejvielām un produktiem līdzsvara maisījumā definē līdzsvara konstante  $K_{\text{eq}}$ .

Kīmisko potenciālu summa izejvielām  $\sum \mu_{\text{izejvielas}}$  un produktiem  $\sum \mu_{\text{produkti}}$  līdzsvarā ir vienādas:

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

un brīvās enerģijas izmaiņa līdzsvarā ir:  $0 = \Delta G = \sum \mu_{\text{produkti}} - \sum \mu_{\text{izejvielas}}$ , jo maisījumā ir enerģijas minimums.

Maisījuma enerģijas minimumu  $\Delta G_{\text{eq}}$  aprēķina no kīmisko potenciālu summu vienādības  $a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$ ;  $a \cdot (\Delta G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln(X_A)) + b \cdot (\Delta G^\circ_B + R \cdot T \cdot \ln(X_B)) = c \cdot (\Delta G^\circ_C + R \cdot T \cdot \ln(X_C)) + d \cdot (\Delta G^\circ_D + R \cdot T \cdot \ln(X_D))$ .

Pretstatā ne līdzsvara homeostāze ir bioķīmijas reakciju apstākļi:

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

Sasniedzot līdzsvaru kļūst vienāds ar nulli  $\Delta G_{\text{Homeostāze}} = -\Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) = 0$  un aprēķina  $\Delta G_{\text{eq}}$

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

Summējot vērtības a, b, c, un d ir skaits molekulām A, B, C, un D darbīgo masu likumā **līdzsvara konstantes** izteiksmē (1-3), kur  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$ , un  $X_D$  ir **molu daļas** komponentu koncentrācijas izejvielu un produktu maisījumam **līdzsvara** punktā.

Kad **līdzsvars** ir izjaukts, tad sāk darboties Lešateljē princips, Prigožina atraktora **līdzsvara** sasniegšanas virzienā, **brīvās** enerģijas-izmaiņas minimuma punkta  $\Delta G_{\text{min}}$  virzienā. **Standarta apstākļos** (298.15 K, 25 °C), kad izejvielu un produktu esošās **molu daļas** koncentrācijas kopējā parciālo spiedienu summā kopējā spiedienā  $p_{\text{kopējā}} = 101.3$  kilo-Paskālos (kPa), sistēmu virzošie spēki līdzsvara virzienā tiek definēti kā Prigožina atraktors **brīvās**-enerģijas izmaiņas minimuma punkts  $\Delta G_{\text{eq}}$ . Ar šo definīciju **standarta stāvoklis** reakcijai uztur

līdzsvara konstantes vērtību izteiksmē  $\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} = K_{\text{eq}}$ . Vairums bioķīmisko reakciju iesaistēs ūdeņraža joni un

ūdens  $X_{H_3O^+}$  kā **pH** un  $[H_2O]=55.346 M$  un notiek labi-buferētos ūdens šķīdumos ar Prigožina atraktora vērtību **pH=7.36**. Abas **pH** un ūdens koncentrācija  $[H_2O]$  ir bioķīmiskas **konstantes**.

Aprēķinu ērtībām bioķīmijā tā dēļ definē atšķirīgu **standarta stāvokli**, kurā  $[H_3O^+]$  koncentrācija ir  $10^{-7.36} M$  (**pH = 7.36**) un ūdens koncentrācija ir  $[H_2O] = 55.346 M$ . Reakcijās ar  $Mg^{2+}$  iesaistīšanos (ieskaitot daudz reakcijas kurās **ATF** ir substrāts), tā koncentrācija šķīdumā tiek parasti ņemta būt konstanta **1 mM**, bet  $Mg^{2+}$  nav nozīmes kā reagentam līdzsvarā, jo magnija  $Mg^{2+}$  jons parasti ir katalizators un tādēļ kā katalizators neietekmē **līdzsvara** konstanti  $K_{eq}$  ar tā koncentrāciju kā  $X_{Mg^{2+}}$ . **Bioķīmisko līdzsvara stāvokļu** fizikālās konstantes apzīmē par **transformētām līdzsvara konstantēm** un pieraksta kā  $\Delta G_{eq}$  ar indeksu eq (piemēram,  $\Delta G_{Mg^{2+}}=0$  un  $X_{Mg^{2+}}=1$ ), lai atšķirtu tās no **standarta apstākļiem** ķīmiku un fiziķu lietojumos. (Piezīme, ka simbols  $\Delta G_{eq}$  ir izmainīts no simbola  $\Delta G_{Hess}$  izmantots standarta apstākļu termodinamikā un visvairāk citos grāmatu izdevumos. Šīs izmaiņas rekomendē starptautiskā ķīmijas un bioķīmijas komiteja, noteikti uzsverot, ka **brīvā** enerģijas izmaiņa  $\Delta G_{eq}$  ir **līdzsvarā** lietojams kritērijs). Ar vienošanos, kurā  $H_2O, H_3O^+$  ( $Mg^{2+}$  izņemot katalizatoru) ir izejvielas vai produkti, to koncentrācijas kā konstantes tiek iekļautas jaunajā konstantes vērtībā vienādojumā 1-3, tas ir integrētas, inkorporētas jauno konstanšu izteiksmēs:

$$\Delta G_{eq} \text{ un } K_{oeq} = K_{eq}/[H_2O] \text{ vai } K_{oeq} = K_{eq} * [H_2O].$$

Fizikāla konstante  $K_{oeq}$  ir raksturīga reakcijai, Tā pat kā  $\Delta G_o$  ir konstante. Kā ir noteikts Vispārīgās ķīmijas kursā (līdzsvara un otrais termodinamikas likums), tur ir doti piemēri attiecībām starp  $K_{oeq}$  un  $\Delta G_o$  parāda enerģijas un vielu daudzumu attiecības. **Standard brīvās-enerģijas**  $\Delta G_{Hess}$  izmaiņa ķīmiska reakcijā ir lielāka pēc absolūtās vērtības matemātiski kā  $\Delta G_{eq}$  minimizētā līdzsvarā ar konstanti  $K_{eq}$ . Ja **līdzsvara** konstante ķīmiskai reakcijai ir  $K_{eq} = 1.0$ , tad Prigožina atraktora minimizētā enerģija  $0 = \Delta G_{eq} = \Delta G_{Hess}$  sakrīt ar **standarta brīvo-enerģijas** izmaiņu šīnī reakcijā. Ja reakcijā  $K_{eq}$  ir lielāka par  $>1.0$  un  $\Delta G_{Hess} < \Delta G_{eq} < 0$  ir negatīva. Ja  $K_{eq}$  ir mazāka par  $<1.0$ ,  $0 < \Delta G_{eq} < \Delta G_{Hess}$  ir pozitīva. Tā kā Prigožina atraktoram **līdzsvara** punktā ir minimizēta enerģijas izmaiņas absolūtā vērtība kā reakcijas komponentu maisījumam un nevis tīrām vielām.

**Standarta brīvā-enerģijas** izmaiņa  $\Delta G_{Hess}$  aprēķināma kā starpība no tīriem 100% **produktiem** atņemot tīras 100% **izejvielas standarta apstākļos** tīrām vielām:

$$\Delta G_{Hess} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{produkti}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{izejvielas}} \quad (1-3a)$$

Kad  $\Delta G_{Hess} < 0$  ir negatīvs, bet līdzsvara punktā ķīmisko potenciālu maisījuma izteiksmes logaritmiskā vērtība parāda mazāku pēc absolūtās vērtības bet tā pat negatīvu vērtību  $\Delta G_{Hess} < \Delta G_{eq} < 0$ . Visas ķīmiskās reakcijas tiecas pārvērsties virzienā, kas rezultējas **sistēmas brīvās** enerģijas samazinājumā. Pozitīvs  $0 < \Delta G_{eq} < \Delta G_{Hess}$  lielums nozīmē, ka reakcijas **produkti** satur vairāk **brīvo** enerģiju nekā **izejvielas** un šāda reakcija tieksies norisināties pārvērtībās pretējā  $\leftarrow^{reverse}$  virzienā.

Piemēram, aplūkojot skaitlisko **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņu  $0 < \Delta G_{eq} < \Delta G_{Hess}$  eksperimentu reakcijai **fosfo-gliko-mutāzes** (**glikozes** trīs burtu simbols ir **Glc**) enzīma katalīzi:

**Glc 1-fosfāts**<sup>2-</sup> => **Glc 6-fosfāts**<sup>2-</sup>;  $\Delta G_{Hess} = \Delta G^{\circ}_{Glc\_6P} - \Delta G^{\circ}_{Glc\_1P} = -1318,92 - (-1311,89) = -7,03 \text{ kJ/mol}$  eksoerģisks .

Ķīmiskā reakcija sākas ar **18 mM glikozes 1-fosfātu** un beigās **līdzsvara** maisījums saturēs **1 mM glikozes 1-fosfātu** un **17 mM glikozes 6-fosfātu** **25°C** temperatūrā. **Enzīmi** neietekmē reakcijas **līdzsvara** punkta pozīciju; tie saīsina laiku tā sasniegšanai. No šiem datiem varam aprēķināt **līdzsvara** konstanti un **brīvās** enerģijas izmaiņu Prigožina atraktora enerģijas izmaiņas minimumā  $\Delta G_{eq}$ , jo līdzsvars iestājas pa labi:

$$K_{eq} = [Glc\ 6\text{-fosfāts}]/[Glc\ 1\text{-fosfāts}] = 17\text{ mM}/1\text{ mM} = 17$$

$$\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -R \cdot T \cdot \ln(17) = -7.02 \text{ kJ/mol}$$

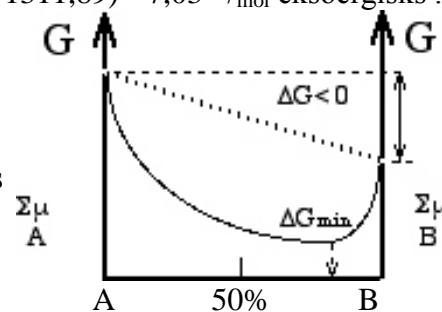
Patvaļīga eksoerģiska reakcija, jo **brīvās-enerģijas** izmaiņa  $\Delta G_{eq} < 0$  ir negatīva, kad reakcija sākas ar **Glc 1-fosfātu** un **Glc 6-phosphate**, pārvēršanās no **glikozes 1-fosfāta** par **glikozes 6-fosfātu** tiek virzīta ar brīvās enerģijas zaudēšanu (atbrīvojoties brīvai enerģijai).

Tīru reagentu izmaiņas tabulā 1-1  $\Delta G_{Hess} = -7,03 \text{ kJ/mol}$  lielāka par atraktora minimumu  $\Delta G_{eq} = -7.02 \text{ kJ/mol}$ .

Pretreakcijā (pārvērsties par **glikozes 1-fosfātu**  $\leftarrow^{reverse}$  no **glikozes 6-fosfāta**),  $+7.02 \text{ kJ/mol}$  ir tas pats skaitlis bet ar pretēju zīmi. Pretreakcija ir termodinamiski aizliegta  $+7.02 \text{ kJ/mol}$ . Patieso brīvās-enerģijas izmaiņu ietekmē izejvielu un produktu **Homeostāzes** koncentrācijas maisījumā.

Tabulā 1-1 **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņas  $\Delta G_{Hess}$  dažās dotajās ķīmiskajās reakcijās iegūtas Hesa likuma termodinamiskos aprēķinos.  $\Delta G_{Hess} = \Delta H_{Hess} - T \Delta S_{Hess}$  (1-3b)

Piezīme: **hidrolīzes** reakcijas **esteros, amīdos, peptīdos** un **glikozīdos**, kā arī **pārvietošanā** un **atdalīšanā** **brīvās-enerģijas** izmaiņai  $\Delta G_{Hess}$ , ir relatīvi mazas, lai gan **skābju anhidrīdu hidrolīzes** norisinās ar relatīvi



lielu brīvās-enerģijas  $\Delta G_{\text{Hess}}$  samazināšanās izmaiņu Pilnīga organisko vielu oksidēšanās tādu kā glikoze vai palmitāts par  $\text{CO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$ , kuras šūnās norisinās vairākās enzīmu vadītās kompleksi saistītās reakcijās pakāpeniski, rezultējas ļoti lielos brīvās enerģijas  $\Delta G_{\text{Hess}}$  samazinājumos. Tomēr, brīvās-enerģijas izmaiņa  $\Delta G_{\text{Hess}}$  kā Tabulā 1-1 uzrāda cik daudz brīvās enerģijas samazinās reakcijā standarta apstākļos uz vienu 1 molu tīras vielas. Lai precīzi aprakstītu enerģijas samazināšanos reālu šūnu homeostāzes maisījuma apstākļos ir jāizmanto ķīmisko potenciāla izteiksme 1-4. Izteiksme patiesai homeostāzes brīvās-enerģijas izmaiņas  $\Delta G_{\text{eq}}$  aprēķināšanai līdzsvara pozīcijā kā Prigožina atraktors minimums ir neaizstājama.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln(XD^d \cdot XC^c) / (XA^a \cdot XB^b) \neq 0; 0 = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) \quad \text{līdzsvarā nulle (1-4)}$$

Te jāatšķir divi 2 lielumi: izjaukta līdzsvara brīvās-enerģijas izmaiņa  $\Delta G$  un līdzsvara brīvās-enerģijas izmaiņa  $\Delta G_{\text{eq}}$ . Ķīmiskai reakcijai ir līdzsvara punkta pozīcijas brīvās-enerģijas izmaiņa uz vienu 1 molu reaģentu, kurš var būt pozitīvs  $\Delta G_{\text{eq}} > 0$ , negatīvs  $\Delta G_{\text{eq}} < 0$ , vai nulle  $\Delta G_{\text{eq}} = 0$ , atkarībā no līdzsvara  $K_{\text{eq}}$  konstantes logaritma maisījumā. Līdzsvara punkta pozīcijas brīvās-enerģijas izmaiņas  $\Delta G_{\text{eq}}$  norāda kurā virzienā un cik lielā mērā reakcijai jāveic darbs līdzsvara sasniegšanai pie temperatūras  $25^\circ\text{C}$  vai  $T_0 = 298.15\text{ K}$ , un spiediena  $p = 101.3\text{ kPa}$  (1 atm) un līdzsvara maisījuma koncentrācijām  $K_{\text{eq}}$ . Tā kā  $\Delta G_{\text{eq}}$  ir konstante, kā Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums dotajam līdzsvaram. Aktuālā brīvās-enerģijas izmaiņa  $\Delta G$  ir funkcija no izejvielu un produktu koncentrācijām  $X$  un temperatūras  $T = 310.15\text{ K}$  stacionāri dominējot reakcijā cilvēka ķermenī, kura ir novirzīta no līdzsvara punkta pozīcijas. Turklāt  $\Delta G$  reakcijā, kura virza  $\Rightarrow$  patvaļīgā virzienā uz līdzsvara stāvokli, vienmēr ir negatīva  $\Delta G < 0$  un minimizējas  $\Delta G_{\text{eq}}$  pēc absolūtās vērtības, jo pretreakcija  $\Leftarrow$  ievirza līdzsvara punkta pozīcijā un ir nulle  $\Delta G = 0$ . Konstantes  $(XD^d \cdot XC^c) / (XA^a \cdot XB^b) = K_{\text{eq}}$  vērtība indicē, ka reakcija darbu vairs nevar veikt  $W = -\Delta G = 0$  ar nulles vērtību:  $aA + bB = cC + dD$  atbilstoši vienādojumam (1-3).

**Tabula 1-1. Standarta brīvās-enerģijas izmaiņa tīru vielu hidrolīzei  $\Delta G_{\text{Hess}}$  I=0,20 M (298.15 K) temperatūrā**

Hidrolīzes reakcijas (1-3b) brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{eq}}$ līdzsvarā un Hesa aprēķina likumā	$\Delta G_{\text{Hess}}$	$\text{kJ/mol}$
$\text{CH}_3\text{COOCCCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{COOH}$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -91,1\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{Leninger}} = 49,07$ ; $\Delta G_{\text{eq}} = -9,65\text{ kJ/mol}$	<b>-19,745</b>	pH<4,5
$\text{CH}_3\text{COOCCCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ; $K_{\text{eq}} = 3,871 \cdot 10^{-8}$ ; $\Delta G_{\text{eq}} = 42,31\text{ kJ/mol}$	87,757	pH=7,36
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = 64,96\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{eq}2} = 1.143 \cdot 10^{-9}$ ; $\Delta G_{\text{eq}} = 51,04\text{ kJ/mol}$ ;	70	pK=7,199
$\text{ATP}^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{ADP}^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -30,5\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{eq}L} = 3984,946$ ; $\Delta G_{\text{eq}L} = -20,55\text{ kJ/mol}$ ;	-32,309	pH<7,199
$\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ; $K_b = 3,14367 \cdot 10^{-6}$ ; $\Delta G_b = 31,409\text{ kJ/mol}$ ;	71	pH=7,36
$\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AMP}^{3-} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -64,8\text{ kJ/mol}$ ;	-	pH=7,36
$\text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{AMP}^{2-} + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ; $1761359 = K_{\text{Leni}} = 97454074$ ; $\Delta G_{\text{Leh}} = -45,6$ ; $\Delta G_{\text{eq}} = -35,65\text{ kJ/mol}$	<b>-49,727</b>	pH<6,72
$\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AMP}^{2-} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ; $K_a = K_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,00139024$ ; $\Delta G_a = 16,31\text{ kJ/mol}$	58,83	pH=7,36
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ ; $K_{\text{Lehninger}} = 2310,57$ ; $\Delta G_{\text{eq}L} = -9,251\text{ kJ/mol}$ ; $\Delta G_{\text{Lehninge}} = -19,2\text{ kJ/mol}$	-48,73	pH<7,199
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ; $K_a = K_{\text{eq}L}[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-7,48244849}$ ; $\Delta G_a = 42,71\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{eq}L} = 41,76$	<b>87,48</b>	pH=7,36
$\text{UDPGlc}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{UMP}^{1-} + \text{Glc}1\text{P}^{1-}$ ; $K_{\text{Leninger}} = 10^{7,75333}$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -43$ ; $\Delta G_{\text{aLeninger}} = -33,05\text{ kJ/mol}$ ;	-128,64	pH<7,199
Esteri ↓; $\text{UDPGlc}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{UMP}^{2-} + \text{Glc}1\text{P}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ; $K_{\text{eq}} = 10^{-12,4}$ ; $\Delta G_{\text{eq}} = 70,868\text{ kJ/mol}$ ; 424 or	<b>113</b>	pH=7,36
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-OCCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOCCH}_3$ ; $K_L = 2715$ ; $\Delta G_L = -19,6$ ; $\Delta G_{\text{e}L} = -9,65\text{ kJ/mol}$ ;	<b>-19,745</b>	pH<4,76
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OOCCH}_3$ ; $K_{\text{e}L} = 49,07$ ; $K_{\text{ee}} = 10^{-7,41}$ ; $\Delta G_{\text{e}L} = 42,3\text{ kJ/mol}$ ;	87,757	pH=7,36
$\text{Glc}6\text{P}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Glc} + \text{HPO}_4^{2-}$ ; $\Delta G_L = -13,8\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{a}L} = K_L/[\text{H}_2\text{O}] = 4,728$ ; $\Delta G_{\text{a}L} = -3,851\text{ kJ/mol}$	-38,55	I=0,25 M
$\text{Glc} + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Glc}6\text{P}^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ; $K_{\text{eq}} = 5,83 \cdot 10^2$ ; $\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -15,78\text{ kJ/mol}$	-50,285	pH=7,36
Amīdi un peptīdi $\Delta G_{\text{Leninger}} = -13,8\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{Lehmiger}} = 261,62$		
$\text{Gln} + \text{H}_2\text{O} = \text{Glu}^- + \text{NH}_4^+$ ; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -14,2\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{a}L} = K_{\text{Leninger}}/[\text{H}_2\text{O}] = 307,4$ ;	<b>-48</b>	7,36 ≥ pH
$\text{Glu}^- + \text{NH}_4^+ + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Gln} + \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ; $\Delta G_{\text{ab}} = 35,7\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{ab}} = 10^{-6,24738937}$ ;	<b>84,072</b>	pH=7,36
$\text{GlyGly} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Gly}$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -9,2$ ; $K_{\text{eq}L} = 40,906/55,3457 = 0,739099423$ ; $\Delta G_{\text{eq}L} = -9,2$	-57,3	pH=7,36
Glikozīdi; $\Delta G_{\text{eq}L} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}L}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(0,7392655) = 0,7489\text{ kJ/mol}$ ;	I=? M	-
Maltoze + $\text{H}_2\text{O} = 2\text{glikoze}$ ; $K_{\text{eq}} = K_{\text{Leninger}} = 519,4$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -15,5\text{ kJ/mol}$ ;	<b>-155</b>	pH=7,36
Laktoze + $\text{H}_2\text{O} = \text{Glc} + \text{Gal}$ ; $K_{\text{eq}} = 610,35 = K_{\text{Lehninger}}$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -15,9\text{ kJ/mol}$ ;	<b>-20,334</b>	pH=7,36
Pārgrupēšanās (transferāzes)		
$\text{Glc}1\text{P}^{2-} = \text{Glc}6\text{P}^{2-}$ ; $K_{\text{eq}} = [\text{Glc}6\text{P}]/[\text{Glc}1\text{P}] = 17$ ; $\Delta G_{\text{eq}} = -RT \ln(K_{\text{eq}}) = -7,02\text{ kJ/mol}$ ; BioThermodyn06	<b>-7,041</b>	I=0,25 M
$\text{Fruc}6\text{P}^{2-} = \text{Glc}6\text{P}^{2-}$ ; $K_{\text{Leninger}} = 1,98531 = 10^{0,29783}$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -1,7\text{ kJ/mol}$	<b>-3,173</b>	pH=7,36
Ūdens $\text{H}_2\text{O}$ izdalīšana		I=0,25M
Malāts $\Rightarrow$ Fumarāts + $\text{H}_2\text{O}$ ; $\Delta G_{\text{Leninge}} = \Delta G_{\text{eq}} = 3,1\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{eq}} = K_{\text{Leninger}} = 0,28635$	<b>3,6165</b>	pH=7,36
Oksidēšana ar molekulāro skābekli $\text{O}_2$ ; Glikoze + $6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -2840\text{ kJ/mol}$ ;	-	-
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2\text{aqua}} + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ = 6\text{CO}_{2\text{aqua}} + 12\text{H}_2\text{O}$ ; $K_{\text{Lehninger}} = 10^{497,55}$ ;	<b>-2921,5</b>	aqua
Palmitīn skābe + $23\text{O}_{2\text{aqua}} = 16\text{CO}_{2\text{aqua}} + 16\text{H}_2\text{O}$ ; $\Delta G_{\text{Leninger}} = -9770\text{ kJ/mol}$ ; $K_{\text{Lehninger}} = 10^{1711,6428}$ ;		
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2 + 16\text{H}_2\text{O} + 23\text{O}_{2\text{aqua}} = 16\text{HCO}_3^- + 16\text{H}_3\text{O}^+ = 16\text{CO}_{2\text{aqua}} + 32\text{H}_2\text{O} = 16\text{CO}_{2\text{gas}} \uparrow + 32\text{H}_2\text{O}$	<b>-12020</b>	aqua



$\Delta G_{\text{Homeostāze}}$  un  $\Delta G_{\text{eq}}$  saistīti vienādojumā (1-4), kurā lielumi ir aktuāli dominējoši eksperimentālos novērojumos. Koncentrāciju  $X$  attiecība vienādojuma izteiksmē attēlo **darbīgo masu** likumu. Tā piemēram, uzrakstot vispārīgā veidā ķīmisko reakciju  $aA + bB = cC + dD$ , kura darbojas **standarta apstākļos** temperatūra  $T_0 = 298.15 \text{ K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) un spiediens (**101.3 kPa**), bet vienkārši ierakstot līdzsvara koncentrācijas  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$ , un  $X_D$  izteiksmē 1-4; lielumus  $R$ ,  $T_0$ , un aprēķina  $\Delta G_{\text{eq}}$ . Patiesās koncentrācijas  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$ , un  $X_D$  vienādojumā 1-4 ar negatīvu  $\Delta G_{\text{ne}_\text{līdzsvara}} < 0$  mainīsies, lai sasniegtu nulli  $\Delta G_{\text{ne}_\text{līdzsvara}} = 0$ , tā kā tiešajā reakcijā  $X_A$  un  $X_B$  koncentrācijas samazināsies un produktu koncentrācijas  $X_C$ ,  $X_D$  palielināsies.

Piezīme: sasniedzot reakcijas **līdzsvaru**, nav virzošo **spēku**, kas reakciju turpinātu un  $\Delta G_{\text{ne}_\text{līdzsvara}}$  ir nulle vienādojumā 1-4, lai aprēķinātu  $\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$ , jo  $0 = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$  vienādojums saista **līdzsvara brīvās-enerģijas** izmaiņu ar **līdzsvara** konstanti  $K_{\text{eq}}$  kā pierakstīts augstāk (1-4).

Bioloģiskās vidēs parasti ir kāda noteikta ūdeņraža jonu  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  koncentrācija aprēķināma kā logaritmiska eksponente  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ : asins plazma un citosols  $\text{pH} = 7.36$ ; mitochondrijas matrica  $\text{pH} = 7.36$ ; mitochondrijas starp membrānu telpa  $\text{pH} = 5.0$ ; siekalas  $\text{pH} = 6.8$ ; kunģa sula  $\text{pH} = 1.2$  (pirms ēšanas). No **līdzsvara** maisījuma konstantes  $K_{\text{eq}}$  izcelto izteiksmi  $R \cdot T \cdot \ln(X_{\text{H}_3\text{O}^+}^n)$  caur matemātisku logaritma sadalīšanu attiecībā (1-4) var koriģēt **līdzsvara brīvās-enerģijas**  $\Delta G_{\text{eq}}$  lielumu uz **apstākļiem** ar  $\text{pH}$  vidi  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ M}$  šķīdumā, kur  $n$  ir ūdeņraža jonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  molu skaits iekļauts reakcijas **līdzsvara** maisījumā atbilstoši dotajam reakcijas vienādojumam. Pieskaitīšana vai atņemšana no **līdzsvara brīvās-enerģijas**  $\Delta G_{\text{eq}}$  lieluma rezultējas  $\Delta G_{\text{eqH}_3\text{O}} = \Delta G_{\text{eq}} \pm R \cdot T \cdot \ln(X_{\text{H}_3\text{O}^+}^n)$   $\text{pH}$  **apstākļu brīvai-enerģijas** izmaiņai dotajā vides  $\text{pH}$  vērtībai ( $-R \cdot T \cdot \ln(X_{\text{H}_3\text{O}^+}^n)$  piederība **izejvielai** un  $+R \cdot T \cdot \ln(X_{\text{H}_3\text{O}^+}^n)$  produktiem).

Reakcijas patvaļīguma kritērijs ir lielums līdzsvaram  $\Delta G_{\text{eq}}$ . Līdzsvars ar pozitīvu  $\Delta G_{\text{eq}} > 0$  var reaģēt tiešajā reakcijā ar  $\Delta G_{\text{Homeostāze}} < 0$ . Tas ir iespējams ja formula  $R \cdot T \cdot \ln([\text{produkti}]/[\text{izejvielas}])$  vienādojumā 1-4 ir negatīva (-) un ar lielāku absolūto vērtību  $>$  kā  $\Delta G_{\text{eq}}$ . Piemēram, **produktu** momentāna aizvākšana reakcijā saglabā attiecību stipri zem  $< 1$ , šādā formulā  $R \cdot T \cdot \ln([\text{produkti}]/[\text{izejvielas}])$  vērtība ir liela negatīva (-) vērtība. Piemēram, KATALĀZE nelabvēlīgo sukcināta pārvēršanu fumarātā dzēšot no produktiem peroksīdu  $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aqua}}$  pārvēršot labvēlīgā 100% iznākumā producējot fumarātu.

$\Delta G_{\text{eq}}$  un  $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$  ir aprēķināmi **brīvās** enerģijas maksimālie daudzumi uz vienu **1 molu** vielas teorētiski. Tas enerģijas daudzums, ko var realizēt vienīgi perfektu 100% ierīces lietderību, kura spēj satvert vai ievākt to. Īstenībā šādas ierīces nav iespējamās, jo kad **brīvās** enerģijas  $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$  daļa pazūd **saistītajā** enerģijā  $T \cdot \Delta S$  un entropijā  $\Delta S$  jebkura procesa laikā, darba apjoms  $W \leq -\Delta G$  paveicams ar reakciju konstantā temperatūrā un spiedienā vienmēr ir mazāks nekā teorētiskais daudzums  $\Delta G_{\text{ne}_\text{līdzsvara}}$ .

Svarīgi uzsvērt dažām termodinamiski patvaļīgām reakcijām, kurās  $\Delta G_{\text{eq}} < 0$  ir liels un negatīvs, nepiemīt saprātīgi mērāms ātrums. Piemēram, koksnes **sadegšanā** par  $\text{CO}_{2\text{aqua}}$  un  $\text{H}_2\text{O}$  ir termodinamiski ļoti patvaļīgas, bet koksne gadiem saglabā stabilitāti, jo aktivācijas enerģija  $E_a$  (skatīt Reakcijas ātrums (Velocity) un Kinētika) **sadegšanas** reakcijai ir lielāka, kā enerģija  $E_a$  pieejama rūmes temperatūrā. Ja nepieciešamā aktivācijas enerģija  $E_a$  ir iegūta (ar lielu gaismas daudzumu, piemēram), degšana sāksies, pārvēršot koksni daudz stabilākos produktos  $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  un atbrīvo enerģiju ka **siltumu**  $-\Delta H$  un gaismu  $\sim hv$ . **Siltums**  $-\Delta H$  izdalīts šīnī **eksotermiskajā** reakcijā pievada aktivācijas enerģiju  $E_a$  turpat **sadedzināmajiem** kaimiņu reģioniem malkā; process ir pašaktivējošs.

Visu **enzīmu** reaktivitāte pazemina aktivācijas enerģiju  $E_a$  un palielina reakcijas ātruma (velocity) konstanti apmēram miljons reizes  $10^6$ . **Hesa likums** dzīvās šūnās parāda, ka **brīvās** enerģijas-izmaiņa  $\Delta G$  reakcijā nav atkarīga no **ceļa** pa kuru reakcija notiek, bet ir atkarīga vienīgi no izejvielām un produktiem. **Enzīmi** nevar izmainīt līdzsvaru pozīcijas un konstantes  $K_{\text{eq}}$ ; bet ievērojami palielina ātruma konstanti reakcijās.

### Brīvās-enerģijas izmaiņa $\Delta G$ ir aditīva - summējama

Divu **2** virknes ķīmisko reakciju gadījumā  $A \Leftrightarrow B$  un  $B \Leftrightarrow C$ , katrai reakcijai piemīt sava **līdzsvara** konstante  $K_{\text{eq1}}$ ,  $K_{\text{eq2}}$ , kā arī katrai ir raksturīga **līdzsvara brīvās-enerģijas** izmaiņa,  $\Delta G_{\text{eq1}}$  un  $\Delta G_{\text{eq2}}$ . Tā kā divas reakcijas ir virknē, **B** saīsinoties dod kopējo reakciju  $A \Leftrightarrow C$ , kurai ir sava **līdzsvara** konstante  $K_{\text{eq}_\text{kopējā}}$  un tā tad sava **līdzsvara brīvās-enerģijas** izmaiņa,  $\Delta G_{\text{kopējā}}$ . Lielumi  $\Delta G_{\text{eq}}$  virknes ķīmiskajās reakcijās ir aditīvi. Summārai reakcijai  $A \Leftrightarrow C$  brīvās enerģijas izmaiņa  $\Delta G_{\text{eq}_\text{kopējā}} = \Delta G_{\text{eq1}} + \Delta G_{\text{eq2}}$  ir algebriska summa no atsevišķu **līdzsvaru brīvo-enerģiju** izmaiņām  $\Delta G_{\text{eq1}}$ ,  $\Delta G_{\text{eq2}}$ , un kopējā **līdzsvara** konstante

$K_{\text{eq}_\text{kopējā}} = K_{\text{eq1}} \cdot K_{\text{eq2}}$  ir reizinājums no atsevišķu **līdzsvaru** konstantēm  $K_{\text{eq1}}$ ,  $K_{\text{eq2}}$  katrai no divām **2** atsevišķām virknes reakcijām.

Bioķīmijas termodinamika izskaidro kā nelabvēlīga (**endoerģiska**) reakcija tiek virzīta tiešās reakcijas => virzienā sakabinot to ar **eksoerģisku** reakciju kompleksā virknē caur **kopēju intermediātu. Glc 6-fosfāta** veidošanās atraktora starpnieka koncentrācija **pH=7.36** veic reakciju **a2** endoerģiski:

**a Glikoze+HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=>glikoze 6-fosfāts<sup>2-</sup> +H<sub>2</sub>O**;  $\Delta G_{\text{aeq}}=3,851 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_{\text{aLehninger}}=13,8 \text{ kJ/mol}$

**ATP<sup>4-</sup> uz ADP<sup>3-</sup>hidrolīze** šūnās producē **HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** endoerģiski  $\Delta G_{\text{beq}}=31,41 \text{ kJ/mol}$  ar ūdeņraža jonu koncentrāciju **[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]=10<sup>-7.36</sup> M** asinīs **pH=7.36** eksoerģiski **b**:

**b ATP<sup>4-</sup>+2 H<sub>2</sub>O=>ADP<sup>3-</sup>+HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**;  $\Delta G_{\text{beq}}=31,41 \text{ kJ/mol}$  (**pH = 7.36**)  $\Delta G_{\text{bLehninger}}=-30,5 \text{ kJ/mol}$  (1-5)

Homeostāzē vienojošas ir bioķīmiskās konstantes **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** un **H<sub>2</sub>O** koncentrācijām un atraktoram **pH=7,36**.

$K_{\text{bLehninger}}=\exp(-\Delta G_{\text{bLehninger}}/R/T)=\exp(30,5/8,3144/298,15)=220500$ ;

$$K_{\text{bLehninger}}=K_{\text{aeq}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}=220500,2= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{ADP}^{3-}]}{[\text{ATP}^{4-}]}$$

$\Delta G_{\text{bLehninger}}=-R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{bLehninger}})=-8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(220500,2)=-30,5 \text{ kJ/mol}$ ;

**a Glikoze + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> => glikozes 6-fosfāts<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O**;  $\Delta G_{\text{aLehninger}}=13,8 \text{ kJ/mol}$ ;

**b ATP<sup>4-</sup>+2 H<sub>2</sub>O=>ADP<sup>3-</sup>+HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**;  $\Delta G_{\text{bLehninger}}=-30,5 \text{ kJ/mol}$ ;

Kopā: **Glikoze+ATP<sup>4-</sup>=>glikozes 6-fosfāts<sup>2-</sup>+ADP<sup>3-</sup> +H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**;  $\Delta G_{\text{eqkopējā}}=13,8 + -30,5 \text{ kJ/mol}=16,8 \text{ kJ/mol}$ ;

Reakcija ir **eksoerģiska**. Tādā veidā enerģija **ATP<sup>4-</sup>** izlietota sintēzes virzīšanai. **glikozes 6-fosfātā**, pat veidojoties no **glikozes** un **fosfāta** atraktora **pH=7,36** ietekmē **eksoerģiski a. Glikozes 6-fosfāts** veidojas **fosfāta pārnesē** no **ATP<sup>4-</sup>** abos pārvērtību **ceļos** reakcijās (**a**) un (**b**). Abi ceļi dod summā rezultātu atbilstoši Hesa likuma aprēķinu kārtībai produkti mīnus izejvielas..

**Līdzsvara**  $\Delta G_{\text{eq}}$  ir veids kā aprēķināt konstanti **K<sub>a1eq</sub>** reakcijā. Reakcijai (**a**) standarta temperatūrā **T=298.15 K** un cilvēka ķermeņa temperatūrā **T=310.15 K**, nelabvēlīgi:

$$K_{\text{a298}}= \frac{[\text{Glc6P}^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Glc}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]} = \text{EXP}(-13,8/8,3144/298,15)=0,00382$$
;  $K_{\text{a310}}=0,004741$

Piezīme: koncentrācija **[H<sub>2</sub>O]=55.343 M** ir konstante iekļauta tās vērtībā. Lai aprēķinātu **standarta līdzsvara** tabulās doto konstanti ir jādala, bet šūnu temperatūrā **T = 310.15 K** ar **[H<sub>2</sub>O] = 55.1398 M**.

**Līdzsvara** konstantes **K<sub>b</sub> ATP<sup>4-</sup> hidrolīzei** ir atraktora **pH=7,36** labvēlīga ietekme:

$$K_{\text{b298}}= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{ATP}^{4-}]} = 2747,96$$
 vai  $K_{\text{b310}}= 1713,12$ ; labvēlīgs

**Līdzsvara** konstante divām sajūgtām reakcijām **T=298.15K** un cilvēka ķermeņa temperatūrā **T=310.15K** ir

$$K_{\text{eq298}}= \frac{[\text{Glc6P}^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Glc}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]} \cdot \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{ATP}^{4-}]} = \frac{[\text{Glc6P}^{2-}] \cdot [\text{ADP}^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Glc}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{ATP}^{4-}]} = 581,2, 447,84 = K_{\text{eq310}}$$

**Līdzsvara**  $\Delta G_{\text{eq}}$  lielums ir aditīvs divām **2** reakcijām summējas trešajā **3.** Konstante **K<sub>eq</sub>** reakcijai kā summa no divām **2** reakcijām ir reizinājums no to individuāliem **K<sub>a</sub>•K<sub>b</sub>** lielumiem, sasniedzot lielāko labvēlību ar vides atraktora vērtību **pH=7,36**, producējot **K<sub>eq298</sub>=581,2**, **K<sub>eq310</sub>=447,84** cilvēka ķermeņa temperatūrā **T=310.15K (37°C)** atbilstoši. **Līdzsvara** konstantes ir komutatīvas sajūgtajās (tandēmās) reakcijās kā **ATP<sup>4-</sup> hidrolīzē** ar glikozes 6-fosfāta<sup>-</sup> sintēzi. Sajūgtajās (tandēmajās) reakcijās **kopēja starpnieka** izmantošana ir dzīvo šūnu stratēģija vielmainā: **fotosintēze**, poli kondensācijas reakcijās (olbaltumvielas, nukleīnskābes, polisaharīdi, muskuļu kontrakcijas). Šī stratēģija strādā ja izejvielas **ATP<sup>4-</sup>** pieejamība turpinās. Bioķīmijā studē šo svarīgo šūnu **vielmainas ceļu** **ATP<sup>4-</sup>** producēšanā.

Līdzsvara brīvās enerģija  $\Delta G_{eq} \text{ ATP}^4$  hidrolīzē ir  $31,41 \text{ kJ/mol}$ . Šūnā koncentrācija C:  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$ ,  $\text{ATP}^4$ ,  $\text{ADP}^3$ , tomēr, ir parasti nevienāda, bet daudz zemāka kā **1 M** (skat Tabulā 1-2). Tur klāt, šūnās **pH** tiecas uz atraktoru pH 7.36. Tā kā aktuālā brīvā enerģija  $\text{ATP}^4$  hidrolīzē  $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$  organismu apstākļos (1-5) atšķiras no līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņas. Aprēķina, piemēram, cilvēka eritrocītā koncentrācijas C:  $\text{ATP}^4$ ,  $\text{ADP}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$  ir **2.25, 0.25, 1.65 mM**, atbilstoši. Zinot vērtības atraktoram **pH = 7.36** un temperatūru **T 310.15 K (37 °C)**, standarta pH un temperatūru T aktuālā brīvā enerģija  $\Delta G_{\text{Homeostāze}} \text{ ATP}^4$

hidrolīzē eritrocītos ir izteiksmēs: 
$$\frac{[\text{creatine}^-] [\text{ATP}^4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Pcreatine}^{2-}] \cdot [\text{ADP}^3] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$



$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; 1.65 \text{ mM} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{1,144 \cdot 10^{-9} \cdot [\text{H}_2\text{O}]};$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1,144 \cdot 10^{-9} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1,144 \cdot 10^{-9} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}\right);$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{1.65/1000}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}\right)} = 9.8 \cdot 10^{-4}; \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{1.65/1000 \cdot [\text{ADP}^3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}\right) \cdot [\text{ATP}^4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} \right) = \Delta G$$

Ievietojot dotos lielumus iegūst zem logaritma izteiksmes vērtību:  $9.192 \cdot 10^{-29}$ ;  $10^{-28,04}$  un homeostāzes enerģija

$$\Delta G_{\text{Homeostāze}} = 31,41 \text{ kJ/mol} + (8.3144 \text{ J/mol/K} \cdot 310.15 \text{ K}) \cdot \ln \frac{2.50 \cdot 10^{-4} \cdot 1.65 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7.36}}{2.25 \cdot 10^{-3} \cdot 55.1398^2} = -55,16 \text{ kJ/mol}$$

pie **T = 273.15 + 37 = 310,15 K**; homeostāzē  $2,6322 \cdot 10^{-15} = K_{\text{eritrocitos}}$  un līdzsvarā  $3,1437 \cdot 10^{-6} = K_{eq}$ .

Tā kā brīvās enerģijas izmaiņa pieprasa  $\text{ATP}^4$  sintezēt no  $\text{ADP}^3$  un  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  eritrocītā pastāvošos apstākļos tas būtu akumulēts  $+55,16 \text{ kJ/mol}$  vienā molā  $\text{ATP}^4$

**Tabula 1-2. Adenīna Nukleotīds, fosfāts un fosfo-kreatīns koncentrācijas šūnās\***

Koncentrācija C (mM) vai -pH  $\text{ATP}^4$  31,41  $\text{kJ/mol}$  PCr 64,46  $\text{kJ/mol}$ ; 67,05  $\text{kJ/mol}$

298,15 K; 310,15 K

	$\text{ATP}^4$	$\text{ADP}^3$	$\text{AMP}^2$	$\text{HPO}_4^{2-}$	PCr	pH	$\Delta G_{\text{Homeostāze}}$	$\Delta G_{\text{Homeostāze}}$	$\Delta G_{\text{Homeostāze}}$
Rat hepatocyte	3.38	1.32	0.29	4.80	0.0	7.36	-49,17	<b>-112,025</b>	-114,615
Rat myocyte mitochondria	8.05	0.93	0.04	8.05	28.0	7.36	-50,97	<b>-124,955</b>	-127,545
Rat myocyte	8.05	0.93	0.04	8.05	28.0	7.36	-50,97	<b>-120,14</b>	-122,73
Rat neuron	2.59	0.73	0.06	2.72	4.7	7.36	-51,47	<b>-119,37</b>	-121,96
Human erythrocyte	2.25	0.25	0.02	1.65	0.0	7.36	<b>-55,16</b>	<b>-118,02</b>	-120,61
E. coli cell	7.90	1.04	0.82	7.90	0.0	7.36	-50,69	<b>-116,29</b>	-118,88

**Eritrocītos** koncentrācijas C ir dotas citosolā (cilvēka eritrocītos nav kodola un mitohondrijas). Citu veidu šūnās dati uzdoti caurmēra šūnas saturam, lai gan citosolā un mitohondrijās ir ļoti atšķirīgas  $\text{ADP}^4$  koncentrācijas C. PCr ir fosfo kreatīns, aplūkots šinīs studijās.

Šie lielumi atspoguļo kopējās koncentrācijas; brīvo  $\text{ADP}^4$  patiesie lielumi var būt daudz mazāki (kā minēts).

Tā kā  $\text{ATP}^{4-}$ ,  $\text{ADP}^{3-}$  un  $[\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-]$  koncentrācijas **C** atšķiras vien veida šūnās no citām (Tabula 1-2), tad  $\Delta G$  ATF hidrolīzē līdzīgā veidā atšķiras no citām šūnām. Tur klāt, ik katrā dotajā šūnā  $\Delta G$  var mainīties no brīža uz brīdi, atkarībā no **metaboliskajiem apstākļiem** šūnā un kā tie ietekmē koncentrācijas **C**:  $\text{ATP}^{4-}$ ,  $\text{ADP}^{3-}$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-]$  un  $\text{H}_3\text{O}^+$  (**pH**). Aprēķinot aktuālo **brīvās enerģijas** izmaiņu  $\Delta G$  ik katrā dotajā metaboliskajā reakcijas norisē šūnā, iepriekš jāzina koncentrācijas **C** visām izejvielām un produktiem reakcijā un citi faktori (tādi kā **pH**, temperatūra **T** un koncentrācija **C Mg<sup>2+</sup>**), kuri var ietekmēt  $\Delta G_{\text{Hess}}$  un tādējādi aprēķināt **brīvās enerģijas** izmaiņu  $\Delta G$ .

Tālākā komplicētākā izklāstā kopējās koncentrācijas **C**:  $\text{ATP}^{4-}$ ,  $\text{ADP}^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  un  $\text{H}_3\text{O}^+$  var būt saturiski augstākas, nekā brīvās koncentrācijas **C**, kuras ir termodinamiski nozīmīgi lielumi. Atšķirības ir dēļ **ciešas**  $\text{ATP}^{4-}$ ,  $\text{ADP}^{3-}$  un  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  **saistīšanās** pie šūnu olbaltumvielām. Piemēram, **brīva**  $\text{ADP}^{3-}$  koncentrācija **C** atbrīvotos muskuļos ir mainīga sasniedzot robežas no **10** līdz **370 μM**. Lietojot lielumu **250 μM** sasniegts aprēķinos iepriekš  $\Delta G_{\text{Homeostāze}} = -55,16 \text{ kJ/mol}$ . Īstais lielums  $\Delta G$  iespējams mazāk instruktīvs, nekā vispārināti var izdarīt par aktuālo **brīvās enerģijas** izmaiņu: dzīvajā. Enerģija homeostāzē atbrīvota  $\text{ATP}^{4-}$  **hidrolīzē** ir eksoergiskāka, nekā līdzsvara brīvā enerģijas izmaiņa vai Hessa likumā

$$\Delta G_{\text{eq}} = 31,41 \text{ kJ/mol} \text{ or } \Delta G_{\text{Hess}} = 71,704 \text{ kJ/mol}.$$

Piezīme: Lehningera bioķīmiskie apstākļi ūdens koncentrācija  $[\text{H}_2\text{O}] = 55.346 \text{ M}$  un Prigožina atraktora vērtība **pH=7.36**.  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  koncentrācija  $10^{-7.36} \text{ M}$  kā konstantes nosaka **homeostāzes stāvokli** dzīvajā organismā.