



Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής
Εργ. Φυσικοχημείας
Α.Π.Θ.
Τηλ. 2310-997785
poulios@chem.auth.gr



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σύστημα διαφόρων ουσιών που σε σταθερή θερμοκρασία δεν μεταβάλλει τη σύστασή του με το χρόνο βρίσκεται σε **χημική ισορροπία**.

Υπάρχει η κατάσταση της **θερμοδυναμικής** (πραγματικής) και η κατάσταση της **φαινόμενης** χημικής ισορροπίας.

Αν το σύστημα δεν βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας τότε βαίνει προς αυτή.

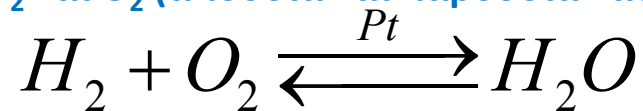


Φαινομενική και πραγματική χημική ισορροπία

Πολλές χημικές και βιολογικές αντιδράσεις σε κανονικές συνθήκες γίνονται με πολύ μικρή ταχύτητα με αποτέλεσμα η αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας να απαιτεί μεγάλο χρόνο. Βρίσκονται σε κατάσταση φαινομενικής ισορροπίας. Το αμετάβλητο της σύστασης, δεν αποτελεί ασφαλές κριτήριο ύπαρξης πραγματικής θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η παρεμβολή ενός καταλύτη ή ενός ενζύμου στην κατάλληλη στιγμή επιτυγχάνει την κινητοποίηση της αντίστοιχης δράσης μέχρι την αποκατάσταση της πραγματικής (θερμοδυναμικής) ισορροπίας.

Σχηματισμός του νερού από H_2 και O_2 (απουσία και παρουσία καταλύτη)



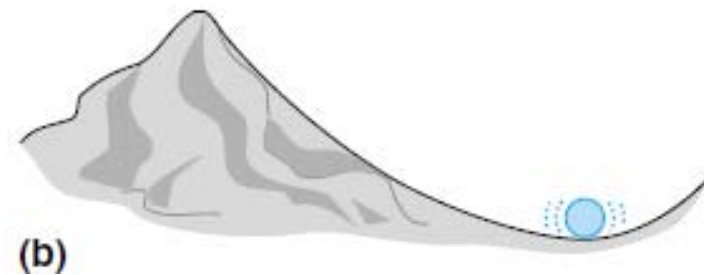
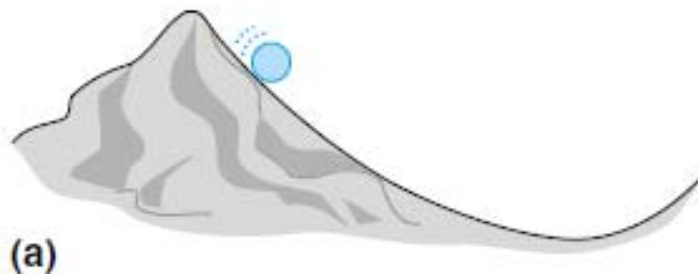
Και στις βιολογικές αντιδράσεις ισχύουν ακριβώς τα ίδια, δηλαδή πολλές σημαντικές αντιδράσεις βρίσκονται σε κατάσταση φαινομενικής ισορροπίας και μόνο με την παρέμβαση ενός καταλύτη (ενζύμου) τη κατάλληλη χρονική στιγμή λαμβάνει χώρα εντός του οργανισμού επιτάχυνση της δράσης, η οποία αποκαθιστά την πραγματική (θερμοδυναμική) ισορροπία του συστήματος. Στις ιδιαιτερότητες αυτές οφείλεται και η ύπαρξη ζωής στον πλανήτη.

Αυθόρμητες ονομάζονται οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται χωρίς την απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον. Αν μια αντίδραση είναι αυθόρμητη, τότε η αντίστροφή της απαιτεί ένα ποσό ενέργειας από το περιβάλλον για να πραγματοποιηθεί. Για παράδειγμα, το άμυλο διασπάται στο νερό αργά αλλά αυθόρμητα, παράγοντας το δισακχαρίτη μαλτόζη. Η μαλτόζη όμως δεν πολυμερίζεται σε άμυλο με αυθόρμητο τρόπο. **Πρέπει να σημειωθεί ότι το αυθόρμητο ή όχι μιας αντίδρασης είναι εντελώς ανεξάρτητο από την ταχύτητά της, δηλαδή με το πόσο γρήγορα πραγματοποιείται.** Μια αντίδραση μπορεί να είναι πολύ αργή αλλά παρόλα αυτά να είναι αυθόρμητη. Το κάψιμο του φύλλου μιας εφημερίδας και το κιτρίνισμα των φύλλων στα βιβλία είναι δύο αυθόρμητες διαδικασίες που όμως συμβαίνουν σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες. Μια αυθόρμητη αντίδραση προχωρεί προς το σημείο ισορροπίας καταναλώνοντας αντιδρώντα και παράγοντας προϊόντα. Αν δοθεί αρκετός χρόνος στην αντίδραση τότε αυτή σε κάποια στιγμή θα φτάσει σε συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων που θα αντιστοιχούν στο σημείο ισορροπίας. **Τα ζωντανά κύτταρα παρέχουν ενέργεια στις αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα σε αυτά, ώστε να εμποδίσουν την επίτευξη της ισορροπίας αυτής.** Με αυτό τον τρόπο τα κύτταρα διατηρούν τη χημική τους σύσταση διαφορετική από αυτή του περιβάλλοντός τους.



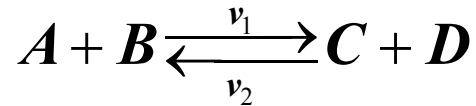
Η τάση ή αλλιώς η ολίσθηση των διαφόρων φαινομένων στη φύση προς μία κατάσταση ισορροπίας καθορίζεται από του εξής δύο παράγοντες

- **Τάση προς την απόκτηση της ελάχιστης ενέργειας** και
 - **Τάση προς τη μέγιστη εντροπία**
- Σε μια ορισμένη θερμοκρασία και πίεση μια αντίδραση θα γίνεται αυθόρμητα όταν $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$





Νόμος της δράσεως των μαζών (Gultberg και Waage)



$$v_1 = k_1 C_A C_B$$

$$v_2 = k_2 C_C C_D$$

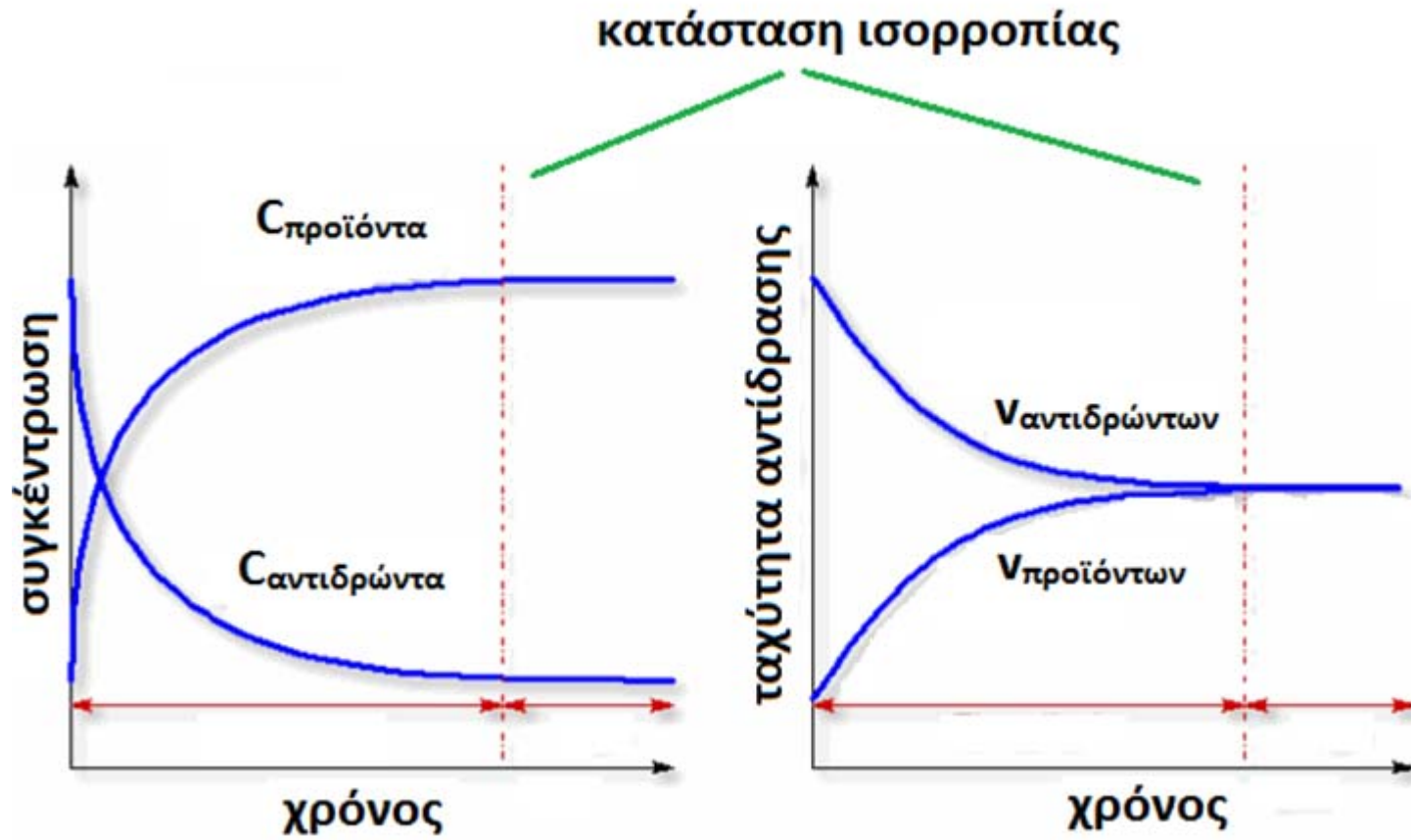
$$v_1 = k_1 C_A C_B = v_2 = k_2 C_C C_D$$

Οι σταθερές k_1 k_2 ονομάζονται **σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης**, είναι ανεξάρτητες των συγκεντρώσεων κι εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, καθώς και από τη φύση των αντιδραστηρίων.

- **Σταθερά χημικής ισορροπίας**

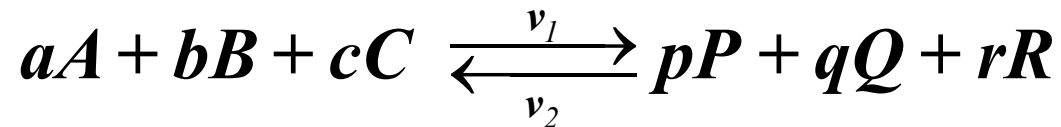
$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B}$$

Νόμος της δράσεως των μαζών (Gultberg και Waage): Το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προϊόντων μιας αντιδράσεως προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων συστατικών έχει σταθερή τιμή που χαρακτηρίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση. Αν τα συστατικά του χημικού συστήματος είναι όλα αέρια τότε στη σταθερά K χρησιμοποιούμε τις μερικές πιέσεις αντί των συγκεντρώσεων.



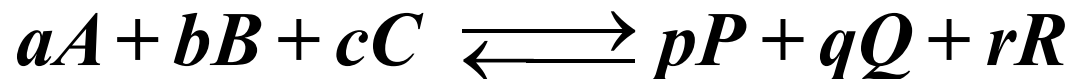


Νόμος της δράσεως των μαζών: Το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προϊόντων μιας αντίδρασης προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων συστατικών έχει σταθερή τιμή που χαρακτηρίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση.



$$K_c = \frac{k_1 C_P^p C_Q^q C_R^r}{k_2 C_A^a C_B^b C_C^c}$$

Αν τα συστατικά του χημικού συστήματος είναι όλα αέρια, τότε στη σταθερά K χρησιμοποιούμε τις μερικές πιέσεις αντί των συγκεντρώσεων.

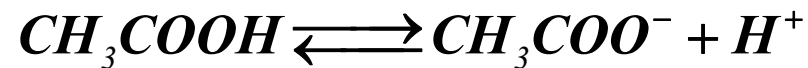


$$K_P = \frac{P_P^p P_Q^q P_R^r}{P_A^a P_B^b P_C^c}$$



Χημική Ισορροπία

Η διάσταση του οξικού οξέος σε υδατικό διάλυμα και στους 25°C περιγράφεται από την εξίσωση :



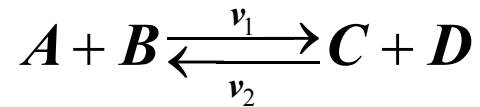
$$K_c = \frac{C_{CH_3COO^-} C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = 2 \times 10^{-5}$$



Χημική Ισορροπία

Άσκηση

Να βρεθεί η σχέση μεταξύ των K_c K_p της ακόλουθης αντίδρασης, που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, λαμβάνοντας υπόψη ότι αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην αέρια φάση.





Ελεύθερη ενέργεια ή ενέργεια Gibbs, ΔG [J mol^{-1}]

- Εκφράζει την ποσότητα της ενέργειας που μπορεί να διατεθεί για την εκτέλεση έργου κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία.
- Δίνει επίσης και την κατεύθυνση προς την οποία λαμβάνει χώρα μια αντίδραση.
- Μονάδες Joule mol^{-1}

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Καθώς μία αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα, παράγει ωφέλιμο έργο και η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται

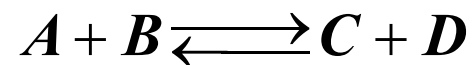


Ελεύθερη ενέργεια μιας αντίδρασης

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Αποτελεί το πιο εύχρηστο κριτήριο του αυθόρμητου μιας αντίδρασης

- $\Delta G < 0$ αυθόρμητη αντίδραση
- $\Delta G = 0$ αντίδραση σε ισορροπία
- $\Delta G > 0$ η αντίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα (η αρχική κατάσταση είναι πιο σταθερή)
- Ευνοϊκότερη συνθήκη για την τέλεση μιάς αντίδρασης είναι $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$.
- Εκτατική ιδιότητα

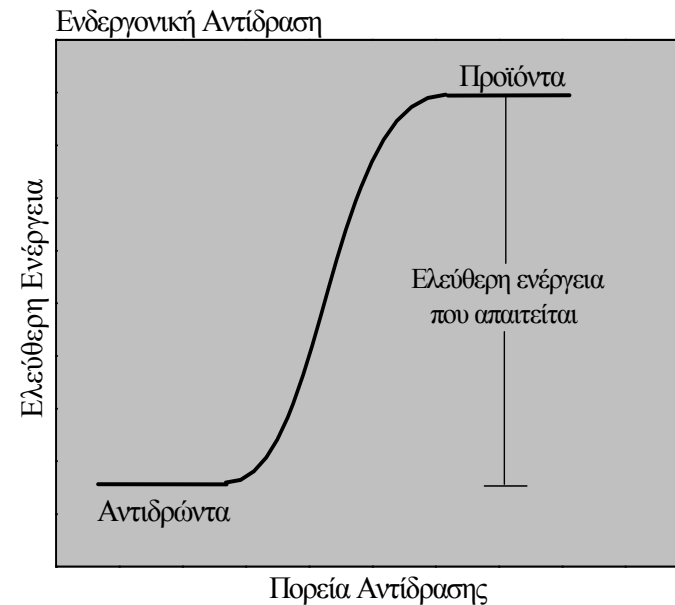
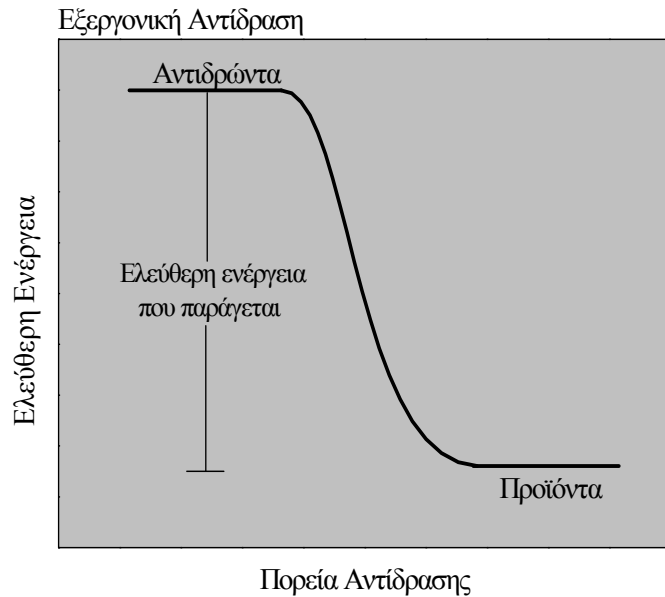


$$\Delta G = \Delta G_{\text{προϊόντα}} - \Delta G_{\text{αντιδρώντα}}$$



Η τάση ή αλλιώς η ολίσθηση των διαφόρων φαινομένων στη φύση προς μία κατάσταση ισορροπίας καθορίζεται από του εξής δύο παράγοντες

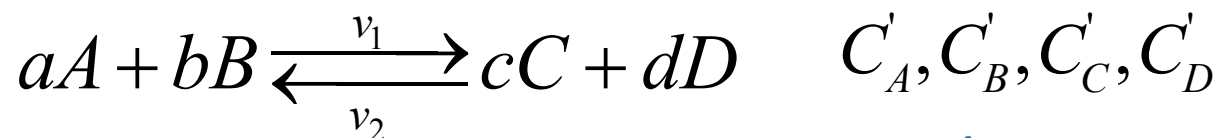
- **Τάση προς την απόκτηση της ελάχιστης ενέργειας και**
- **Τάση προς τη μέγιστη εντροπία**





- Τα κύτταρα είναι ισόθερμα συστήματα, δηλαδή λειτουργούν υπό σταθερή θερμοκρασία. Η ροή της θερμότητας δεν αποτελεί πηγή ενέργειας διότι για να επιτελέσει έργο χρειάζεται μία άλλη πηγή με χαμηλότερη θερμοκρασία. Η ενέργεια την οποία τα κύτταρα μπορούν και πρέπει να χρησιμοποιούν είναι η **ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs (ΔG)**. Τα ετερότροφα κύτταρα αποκτούν ελεύθερη ενέργεια από τα μόρια των τροφών, ενώ τα φωτοσυνθετικά από την απορροφούμενη ηλιακή ενέργεια. Και τα δύο είδη κυττάρων μετασχηματίζουν αυτή την ελεύθερη ενέργεια σε ATP και άλλες ενώσεις πλούσιες σε ενέργεια, ικανές να παρέχουν ενέργεια για βιολογικό έργο υπό σταθερή θερμοκρασία

Σχέση μεταξύ της σταθεράς χημικής ισορροπίας K και της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης ΔG , Εξίσωση Van't Hoff



Κατάσταση
αφετηρίας

$$\Delta G = -RT \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} + RT \ln \frac{C'_C{}^c C'_D{}^d}{C'_A{}^a C'_B{}^b} \quad C_A, C_B, C_C, C_D$$

Κατάσταση
ισορροπίας

Κατάσταση
ισορροπίας



Κατάσταση
αφετηρίας



$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

ΔG , Μέτρο της χημικής συγγένειας: Κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης η χημική συγγένεια συνεχώς μεταβάλλεται και μηδενίζεται όταν το σύστημα φθάσει στην ισορροπία.



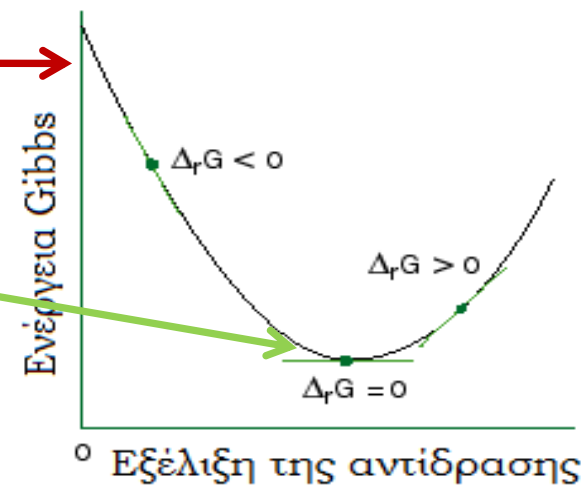
Εξίσωση Van't Hoff

Μεταξύ της σταθεράς χημικής ισοροπίας K , και της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας ΔG , μιάς αντίδρασης υπάρχει μία σπουδαιότατη σχέση, η οποία μας δίνει το μέτρο της χημικής συγγένειας των αντιδράσεων. Η χημική συγγένεια κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης μεταβάλλεται συνεχώς και μηδενίζεται όταν το σύστημα φθάσει στην κατάσταση (θέση) ισοροπίας του.

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

K : Σταθερά χημικής ισοροπίας

Q : Πηλίκο αφετηρίας





Σχέση μεταξύ της σταθεράς χημικής ισορροπίας K και της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης ΔG , Εξίσωση Van't Hoff

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Κανονική ή πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG° και εκφράζει την κινητήρια δύναμη του συστήματος στην πρότυπη κατάσταση ($Q=1$), για τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα.

⚡ Για $\Delta G^{\circ} < -10 \text{ kJmol}^{-1}$ πλήρης μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα.

⚡ Για $\Delta G^{\circ} = +10 \text{ kJmol}^{-1}$ η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη και όπως είναι γραμμένη δεν δίνει σημαντική ποσότητα προϊόντων.

⚡ Για $-10 \text{ kJmol}^{-1} < \Delta G^{\circ} < +10 \text{ kJmol}^{-1}$ δίνει μίγμα ισορροπίας με σημαντικές ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Τα μεγέθη K και ΔG_{\circ} προσδιορίζουν την ικανότητα μιας αντίδρασης να συμβεί αυθόρμητα.

$K \gg 1$ τότε ΔG_{\circ} έχει μεγάλη και αρνητική τιμή

$K \ll 1$ τότε ΔG_{\circ} έχει μεγάλη και θετική τιμή



Πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG κατά τη διεξαγωγή μιας αντίδρασης

Επειδή η γνώση μας για τη φύση της ύλης δεν μας επιτρέπει να υπολογίζουμε απόλυτα μεγέθη, τα οποία περιγράφουν και χαρακτηρίζουν ένα θερμοδυναμικό σύστημα, είμαστε αναγκασμένοι να μετρούμε διαφορές (π.χ. ενέργεια) μεταξύ δύο διαφορετικών καταστάσεων. Για λόγους καθαρά πρακτικούς και για να είναι δυνατή η σύγκριση διαφόρων θερμοδυναμικών καταστάσεων μεταξύ τους, στις Φυσικές Επιστήμες χρησιμοποιείται μια κατάσταση, η οποία αυθαίρετα λαμβάνεται ως πρότυπη κατάσταση και με βάση αυτή, γίνεται η σύγκριση των διαφόρων συστημάτων μεταξύ τους. Στην περίπτωση των χημικών συστημάτων ως πρότυπη κατάσταση ενός διαλύματος ορίζεται εκείνη, στην οποία οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων είναι ίσες με τη μονάδα ($C=1 \text{ M}$).

Και στην περίπτωση των βιολογικών συστημάτων η υιοθέτηση μιας πρότυπης κατάστασης έχει πολύ μεγάλη σημασία. Τα υδρογονοκατιόντα αποτελούν μια σημαντική παράμετρο των βιολογικών συστημάτων, λόγω της συμμετοχής τους σε πολλές βιοχημικές αντιδράσεις. Στα χημικά συστήματα ως πρότυπη κατάσταση των υδρογονοκατιόντων ορίζεται η συγκέντρωση $C_{\text{H}^+}=1 \text{ M}$ ($\text{pH}=0$, όξινο περιβάλλον). Αυτή όμως δεν είναι κατάλληλη για τις βιολογικές αντιδράσεις, και για αυτό το λόγο ως βιολογική πρότυπη κατάσταση για τα H^+ επελέγει η $C=10^{-7} \text{ M}$ ($\text{pH}=7$, ουδέτερο περιβάλλον). Σ' αυτές τις περιπτώσεις οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις X συμβολίζονται ως X' (π.χ. $\Delta G^{\circ'}$, $\Delta H^{\circ'}$, $\Delta S^{\circ'}$).

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα διαφορετικές τιμές για τη μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° μεταξύ της χημικής και βιοχημικής (βιολογικής) θεώρησης ενός θερμοδυναμικού συστήματος.



Οι πρότυπες καταστάσεις

Επειδή η γνώση μας για τη φύση της ύλης δεν μας επιτρέπει να υπολογίζουμε απόλυτα μεγέθη, τα οποία περιγράφουν και χαρακτηρίζουν ένα θερμοδυναμικό σύστημα, είμαστε αναγκασμένοι να μετρούμε διαφορές (π.χ. ενέργεια) μεταξύ δύο διαφορετικών καταστάσεων. Για λόγους καθαρά πρακτικούς και για να είναι δυνατή η σύγκριση διαφόρων θερμοδυναμικών καταστάσεων μεταξύ τους, στις Φυσικές Επιστήμες χρησιμοποιείται μια κατάσταση, η οποία αυθαίρετα λαμβάνεται ως πρότυπη κατάσταση και με βάση αυτή, γίνεται η σύγκριση των διαφόρων συστημάτων μεταξύ τους. Στην περίπτωση των χημικών συστημάτων ως πρότυπη κατάσταση ενός διαλύματος ορίζεται εκείνη, **στην οποία οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων είναι ίσες με τη μονάδα ($C=1 \text{ M}$)**. Και στην περίπτωση των βιολογικών συστημάτων η υιοθέτηση μιας πρότυπης κατάστασης έχει πολύ μεγάλη σημασία. Τα υδρογονοκατιόντα αποτελούν μια σημαντική παράμετρο των βιολογικών συστημάτων, λόγω της συμμετοχής τους σε πολλές βιοχημικές αντιδράσεις.



Πρώτυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG κατά τη διεξαγωγή μιας αντίδρασης

Στην περίπτωση που κατά τη διεξαγωγή μιας βιολογικής αντίδρασης λαμβάνει χώρα παραγωγή υδρογονοκατιόντων



ενώ, αντίθετα στις περιπτώσεις κατανάλωσης υδρογονοκατιόντων



Η γενική σχέση του Van't Hoff για τις βιοχημικές αντιδράσεις δίνεται από τη σχέση

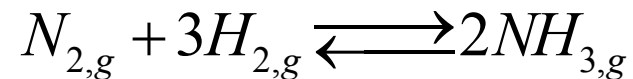
$$\Delta G = -RT \ln K' + RT \ln Q = \Delta G^o' + RT \ln Q$$

Στις βιοχημικές αντιδράσεις, στις οποίες δεν συμμετέχουν τα ιόντα H^+ , η $\Delta G^o'$ ταυτίζεται με τη ΔG^o .



Παραδείγματα

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης



είναι $\Delta G^\circ = -32,9 \text{ kJmol}^{-1}$

Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια, όταν η μερική πίεση κάθε αερίου είναι 100 atm.

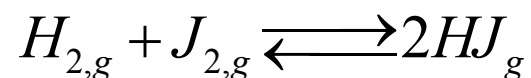
Υπολογίζουμε την τιμή του Q_p :

$$Q_p = P_{NH_3}^2 / (P_{N_2} P_{H_2}^3) = 100^2 / (100 \cdot 100^3) = 10^{-4}, \text{ συνεπώς, η τιμή της } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -55,7 \text{ kJmol}^{-1}$$



Παραδείγματα

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης



Είναι $\Delta G^\circ = - 2,60 \text{ kJmol}^{-1}$. Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης ΔG , όταν $P_{H_2} = 4,26 \text{ atm}$, $P_{I_2} = 0,024 \text{ atm}$ και $P_{HI} = 0,23 \text{ atm}$

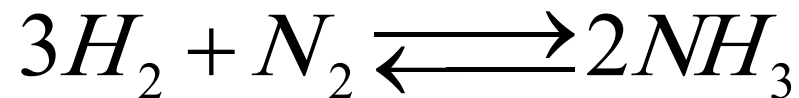


Αρχή προ της βίας ή αρχή του Le Chatelier

Όταν σε ένα χημικό σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας επιβάλουμε νέους όρους (ασκήσουμε βία) αυτό μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας του προς εκείνη την κατεύθυνση προς την οποία επιτυγχάνει την μερική ή πλήρη αντιστάθμιση της εξωτερικά ασκούμενης βίας.

Παρασκευή της αμμωνίας

Η αντίδραση είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$) και συνοδεύεται με μείωση του όγκου





Σύστημα γλυκόζης-γλυκογόνου

Οι περισσότερες αντιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς είναι αμφίδρομες και η ισορροπία τους παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον.

Περιεκτικότητα γλυκόζης στο αίμα: 65 -100 mg/100 mL

Ρυθμίζεται με την **τροφή**, την **άσκηση** και την χρησιμοποίηση ενός εφεδρικού ζακχάρου του **γλυκογόνου**

Σε κανονικές συνθήκες η ποσότητα της γλυκόζης που εισάγεται με τις τροφές είναι αρκετή για να διατηρηθεί η συγκέντρωσή της σε φυσιολογικά όρια. Η περίσσεια της γλυκόζης μετατρέπεται σε γλυκογόνο και αποθηκεύεται στους μύες και στο ήπαρ.



Η ισορροπία μεταξύ τους δίνεται από τη σχέση



Η ταχύτητα είναι ίδια προς τα αριστερά και προς τα δεξιά

Η διατάραξη της ισορροπίας μπορεί να επέλθει με

- ❖ μη πρόσληψη γλυκόζης μέσω τροφών
- ❖ πρόσληψη μεγάλης ποσότητας γλυκόζης μέσω τροφών
- ❖ ελάττωση της γλυκόζης με άσκηση

Σύμφωνα με την **αρχή του Le Chatelier**, ανάλογα με την διαταραχή (εξωτερική βία) λαμβάνει χώρα μετατόπιση της αντίδρασης προς τα αριστερά ή προς τα δεξιά για αποκατάσταση της ισορροπίας.

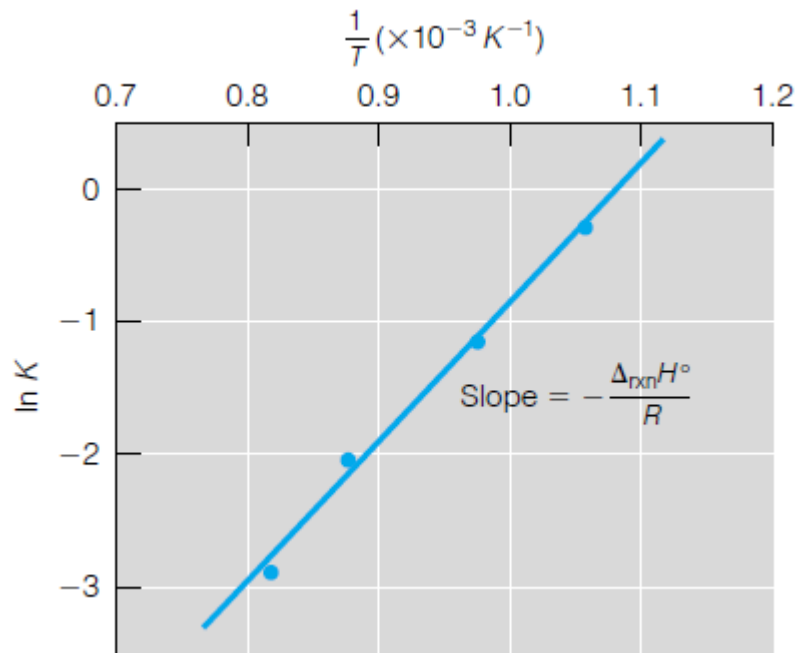


Επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά χημικής ισορροπίας
Διαφορική εξίσωση Van't Hoff

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \longrightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \longrightarrow$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

ΔH = θερμότητα ή τόνος της αντίδρασης



$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right) \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \longrightarrow$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$



Επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά χημικής ισορροπίας
Ολοκληρωμένη εξίσωση Van't Hoff

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Διερεύνηση για $\Delta H > 0$ ή < 0



Οι πρότυπες καταστάσεις

Στις βιοχημικές αντιδράσεις παίρνει τη μορφή

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K'$$

Στην περίπτωση που κατά τη διεξαγωγή μιας βιολογικής αντίδρασης λαμβάνει χώρα παραγωγή υδρογονοκατιόντων, η σχέση μεταξύ της ΔG° και $\Delta G^{\circ'}$ είναι



kJmol^{-1} σε σταθερή θερμοκρασία $T=298 \text{ K}$

ενώ, αντίθετα στις περιπτώσεις κατανάλωσης υδρογονοκατιόντων η σχέση γίνεται

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ'} - 39.93x$$

όπου x ο αριθμός των παραγόμενων ή καταναλισκόμενων moles H^+ .

Στις βιοχημικές αντιδράσεις, στις οποίες δεν συμμετέχουν τα ιόντα H^+ , η $\Delta G^{\circ'}$ ταυτίζεται με τη ΔG° .

Η γενική σχέση του Van't Hoff για τις βιοχημικές αντιδράσεις δίνεται από τη σχέση

$$\Delta G = -RT \ln K' + RT \ln Q = \Delta G^{\circ'} + RT \ln Q$$



Σύζευξη αντιδράσεων

Οι ζώντες οργανισμοί, οι οποίοι είναι ανοικτά συστήματα, ελαττώνουν την εντροπία τους με αντίστοιχη αύξηση της εντροπίας του περιβάλλοντος. Τα βακτηριακά κύτταρα λαμβάνουν συνεχώς τροφή από το περιβάλλον, ενώ εκκρίνουν σ' αυτό τα απορρίματά τους. Η σημαντική ελάττωση της εντροπίας κατά τη δημιουργία των κυττάρων, λόγω της αύξησης της τάξης, είναι μία ενδεργονική διεργασία με $\Delta G > 0$, με αποτέλεσμα να πρόκειται για μία θερμοδυναμικά μη επιτρεπτή διεργασία. Η σύζευξη όμως αυτών των αντιδράσεων με άλλες σημαντικά εξεργονικές ($\Delta G < 0$), επιτρέπουν η ανάπτυξη των κυττάρων να γίνεται σύμφωνα με το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα.

Το φαινόμενο της **σύζευξης αντιδράσεων** χρησιμοποιείται ευρύτατα στα βιολογικά συστήματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορούν να πραγματοποιούνται θερμοδυναμικά μη αυθόρμητες αντιδράσεις όταν αυτές συνδυασθούν με θερμοδυναμικά επιτρεπτές αντιδράσεις, στις οποίες συμμετέχουν ένα ή περισσότερα από τα συστατικά της πρώτης αντίδρασης.



Σύζευξη αντιδράσεων

Ο **μεταβολισμός** είναι μια σειρά συνδεδεμένων χημικών αντιδράσεων, οι οποίες αρχίζουν με ένα ιδιαίτερο μόριο, το οποίο μετατρέπουν σε ένα άλλο μόριο ή μόρια με έναν προσεκτικά καθορισμένο τρόπο. Μπορούμε να διαιρέσουμε τις μεταβολικές πορείες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- (1) εκείνες που μετατρέπουν την ενέργεια των καύσιμων μορίων σε βιολογικά χρήσιμες μορφές και
- (2) εκείνες που χρειάζονται ενέργεια για να προχωρήσουν.

Πολλές όμως από αυτές τις αντιδράσεις είναι θερμοδυναμικά μη επιτρεπτές ($\Delta G > 0$). Η σύνδεση π.χ. πολλών μικρών μορίων αμινοξέων σε ένα μεγάλο πρωτεϊνικό μόριο αποτελεί παράδειγμα μη αυθόρμητης διεργασίας. Εντούτοις, οι βιολογικοί οργανισμοί συνθέτουν πρωτεΐνες από αμινοξέα. Οι βιολογικοί οργανισμοί επιτελούν επίσης και πολλές άλλες παρόμοιες μη αυθόρμητες διεργασίες. **Η επίτευξη αυτών των αντιδράσεων είναι όμως δυνατή μέσω της συζευξή τους με άλλες κατάλληλες αντιδράσεις.**



Σύζευξη αντιδράσεων

Έστω ότι θέλουμε να πάρουμε μεταλλικό σίδηρο από σιδηρομετάλλευμα. Η εξίσωση για την απευθείας διάσπαση οξειδίου του σιδήρου (III), τη σιδηρούχο ουσία του ορυκτού αιματίτης, είναι

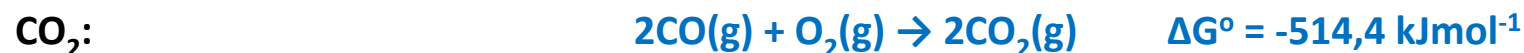


Η αντίδραση αυτή είναι σαφώς μη αυθόρμητη, επειδή η ΔG° έχει μεγάλη θετική τιμή. Το μη αυθόρμητο αυτής της αντίδρασης βρίσκεται σε συμφωνία με την κοινή πείρα. Ο σίδηρος τείνει να σκουριάζει στον αέρα, επειδή ενώνεται με οξυγόνο, άρα αυθόρμητη είναι η αντίδραση από τα δεξιά προς τα αριστερά.

Δεν περιμένει κανείς ένα σκουριασμένο κλειδί να μετατραπεί αυθόρμητα σε γυαλιστερό σίδηρο και οξυγόνο. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν μπορούμε να μετατρέψουμε οξείδιο του σιδήρου (III) σε μεταλλικό σίδηρο, απλά σημαίνει ότι πρέπει να προσφέρουμε έργο στο οξείδιο του σιδήρου (III), προκειμένου αυτό να αναχθεί σε μέταλλο.

Στην πραγματικότητα πρέπει να βρούμε έναν τρόπο να συζεύξουμε αυτή τη μη αυθόρμητη αντίδραση με κάποια που να είναι αρκετά αυθόρμητη, δηλαδή με κάποια που να έχει μία πιο αρνητική ΔG° .

Ας δούμε τώρα την αυθόρμητη αντίδραση μονοξειδίου του άνθρακα με οξυγόνο (καύση του CO) προς

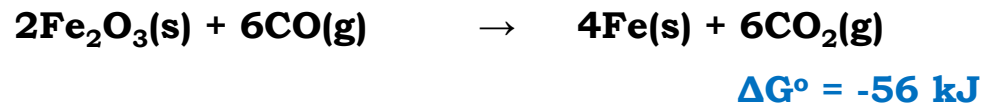
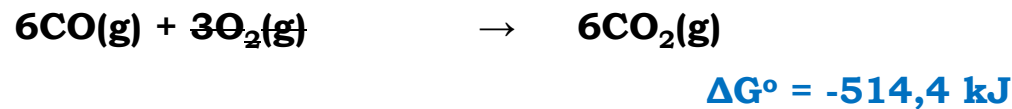
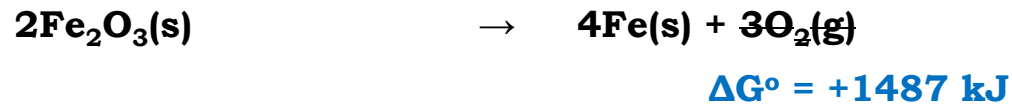




Σύζευξη αντιδράσεων

Για 3 mol O_2 η ΔG° είναι -1543 kJ, ποσότητα που υπερκαλύπτει αυτή της απευθείας διάσπασης των 2 mol Fe_2O_3 στα στοιχεία του.

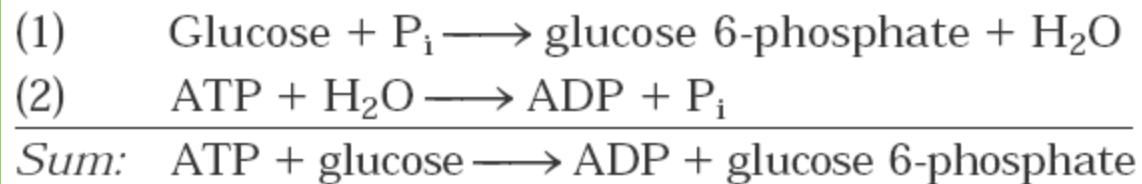
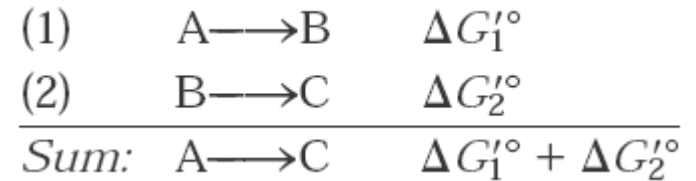
Αν προσθέσουμε τις δύο αντιδράσεις:



Το καθαρό αποτέλεσμα είναι η αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου (III) προς μεταλλικό σίδηρο από την αντίδραση του οξειδίου με μονοξείδιο του άνθρακα. Πρόκειται για την αντίδραση που γίνεται μέσα στην υψικάμινο, όπου βιομηχανικά το σιδηρομέταλλευμα ανάγεται σε σίδηρο.



Σε συζευγμένες ενζυμικές αντιδράσεις οι πρότυπες ελ. ενέργειες προστίθενται



$$\Delta G'^{\circ} = 13.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G'^{\circ} = -30.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G'^{\circ} = 13.8 \text{ kJ/mol} + (-30.5 \text{ kJ/mol}) = -16.7 \text{ kJ/mol}$$

$$K'_{\text{eq}_1} = \frac{[\text{glucose 6-phosphate}]}{[\text{glucose}][\text{P}_i]} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$$

$$K'_{\text{eq}_2} = \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = 2.0 \times 10^5 \text{ M}$$

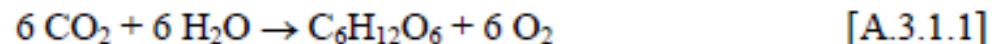
$$\begin{aligned} K'_{\text{eq}_3} &= \frac{[\text{glucose 6-phosphate}][\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{glucose}][\text{P}_i][\text{ATP}]} \\ &= (K'_{\text{eq}_1})(K'_{\text{eq}_2}) = (3.9 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1})(2.0 \times 10^5 \text{ M}) \\ &= 7.8 \times 10^2 \end{aligned}$$

3. Βιοσύνθεση και διάσπαση της γλυκόζης

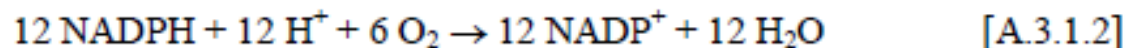
3.1 Σύνθεση της γλυκόζης

Ενέργεια παρεχόμενη από τα NADPH και ATP

Ας θεωρήσουμε την αντίδραση απευθείας σύνθεσης της γλυκόζης από CO₂ :

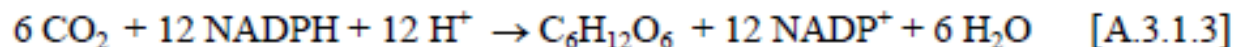


Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs αυτής είναι $\Delta G_1^\ominus = 2872 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$ και επομένως η A.3.1.1 δεν μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα. Στη φύση όμως, η σύνθεση της γλυκόζης πραγματοποιείται σε πολλά μικρά στάδια, συνδυάζοντας την A.3.1.1 με την αντίδραση *διάσπασης* 12 μορίων NADPH:



η οποία έχει $\Delta G_2^\ominus = -2640 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Για την αντίδραση



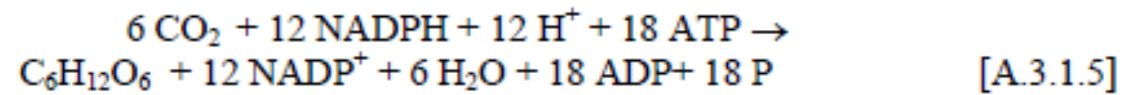
ισχύει $\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus = 2872 - 2640 = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$ η οποία εξακολουθεί να είναι μεγαλύτερη του μηδενός.

Για να σχηματισθεί η γλυκόζη πρέπει η [A.3.1.3] να συνδυασθεί με την ενζυματική *διάσπαση* 18 μορίων ATP προς ADP σύμφωνα με την:



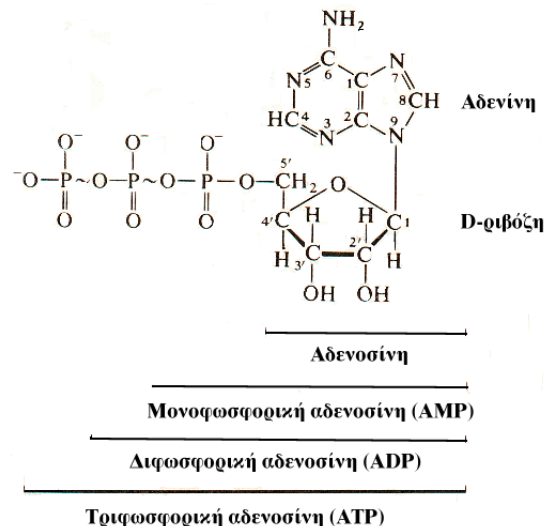
που έχει $\Delta G_4^\ominus = -30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Έτσι, η συνολική αντίδραση σύνθεσης της γλυκόζης είναι :



με $\Delta G_5^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus + 18 \Delta G_4^\ominus = 2872 - 2640 + 18 \times (-30.5) = -317 \text{ kJ mol}^{-1}$
< 0, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα αυθόρμητα.

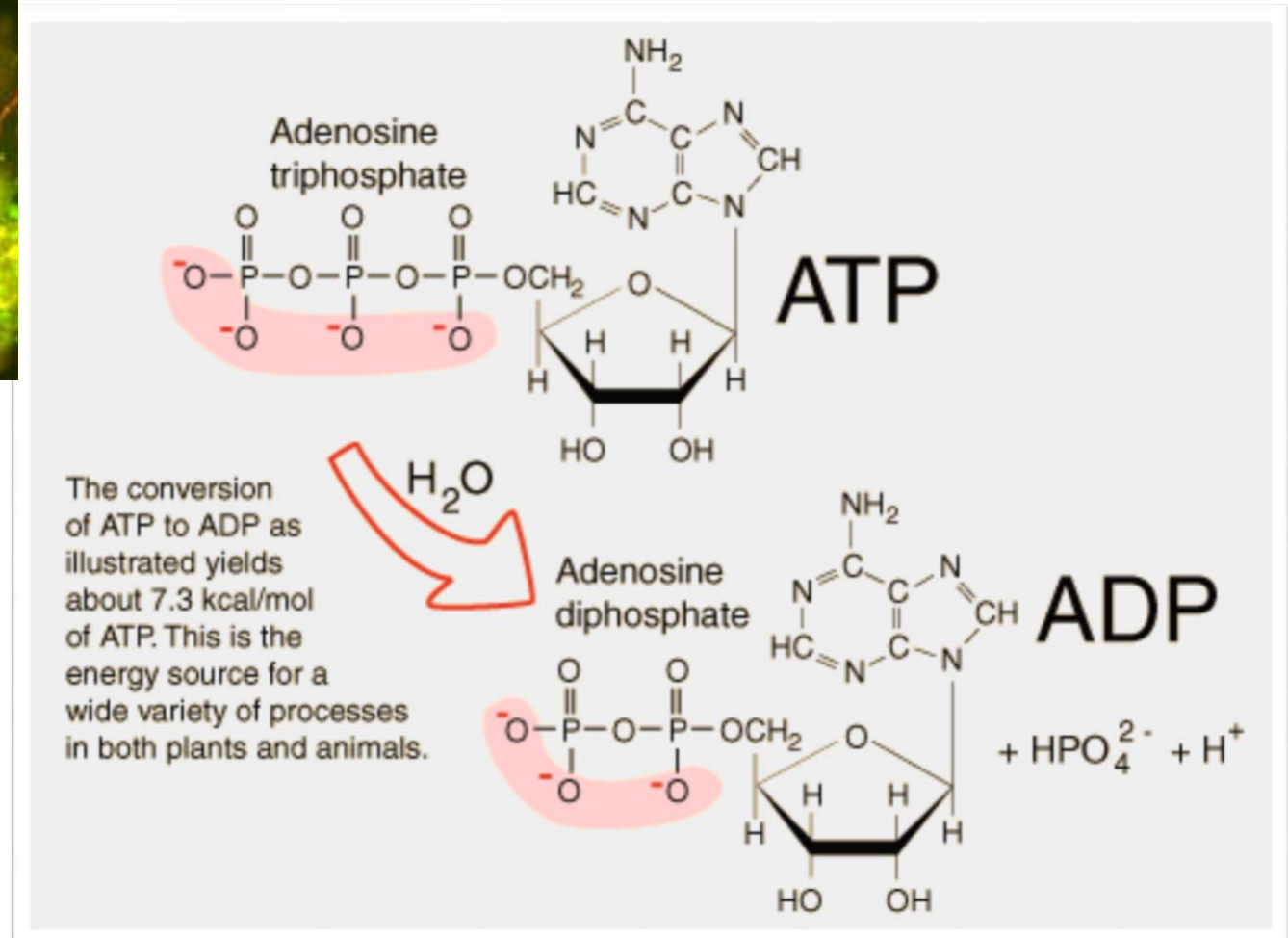
Οι πηγές ελεύθερης ενέργειας Gibbs στα βιοσυστήματα είναι το υδρογονωμένο φωσφορικό νικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοτίδιο (NADPH) που σχηματίζεται από το NADP^+ , και το αδενοσινο- τριφωσφορικό οξύ ή τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP) που σχηματίζεται από τη διφωσφορική του μορφή (ADP) και φωσφορικά (P) με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός. Το NADPH χρησιμοποιείται στην αναγωγή του CO_2 (και του N_2 σε ορισμένα βακτήρια) ενώ το ATP ως πρόσθετη πηγή ενέργειας.



Τριφωσφορική αδενοζίνη (ATP)

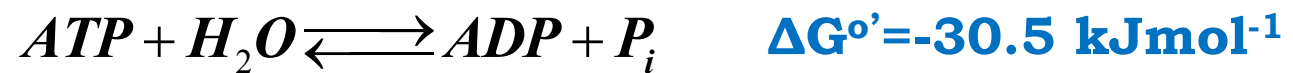
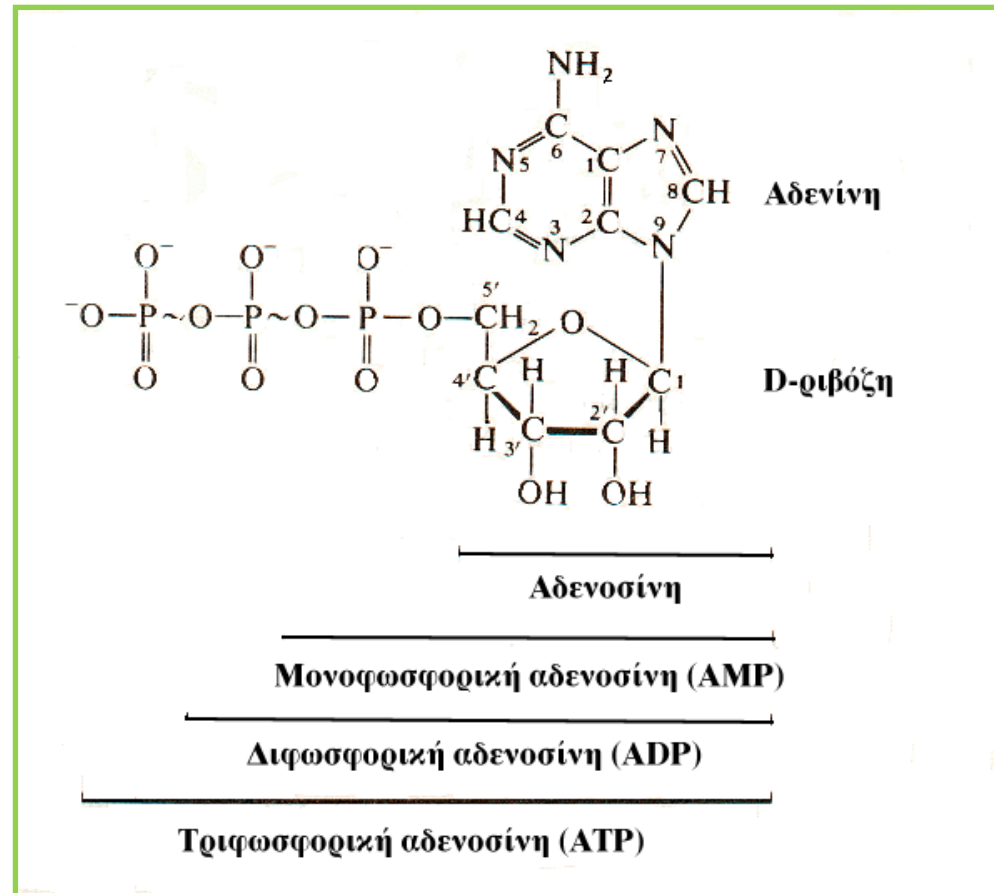


Υδρόλυση του ATP





Τριφωσφορική αδενοζίνη, ATP



Οι πηγές ελεύθερης ενέργειας Gibbs στα βιοσυστήματα είναι το υδρογονωμένο φωσφορικό νικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοτίδιο (NADPH) που σχηματίζεται από το NADP^+ , και το αδενοσινο- τριφωσφορικό οξύ ή τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP) που σχηματίζεται από τη διφωσφορική του μορφή (ADP) και φωσφορικά (P) με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός. Το NADPH χρησιμοποιείται στην αναγωγή του CO_2 (και του N_2 σε ορισμένα βακτήρια) ενώ το ATP ως πρόσθετη πηγή ενέργειας. Η ενέργεια αυτή αποθηκεύεται ως γλυκόζη για να χρησιμοποιηθεί κατόπιν, αφού μετατραπεί πάλι σε ATP, σε διεργασίες του συστήματος (παραγωγή ενέργειας ή βιοσυνθέσεις) ανάλογα με τις ανάγκες του οργανισμού.

Σε όλα τα βιολογικά συστήματα πρέπει να συντεθούν τρεις τύποι πολυμερών (πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, πολυσακχαρίτες) όπως επίσης και λιπίδια (ως δομικά συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών). Ο σχηματισμός βιοπολυμερών από πρόδρομα μονομερή συνοδεύεται από αύξηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος κατά 15 ως 20 kJ mol^{-1} ανά σχηματιζόμενο δεσμό και άρα απαιτεί την καταβολή ενέργειας (δεν είναι αυθόρμητος). Για παράδειγμα, τόσο ο σχηματισμός πεπτιδικών δεσμών από τα αμινοξέα όσο και η σύνθεση λιπιδίων από ζάχαρη απαιτούν προσφορά ενέργειας Gibbs στο σύστημα. Οι πρωταρχικές ενώσεις που χρησιμοποιούν τα βιοσυστήματα για βιοσυνθέσεις είναι κυρίως CO_2 , H_2O , N_2 και ανόργανα φωσφορικά. Σ' όλες αυτές τις βιοσυνθέσεις κεντρικό ρόλο έχει η παρουσία του ATP το οποίο λειτουργεί σαν ενδιάμεση πηγή ενέργειας.

απαιτήσεων στο κύτταρο. Η χημική ενέργεια που ελευθερώνεται από τη διάσπαση που υφίστανται τα «μόρια καύσιμα» ως ένα βαθμό δεσμεύεται από τη διαδικασία φωσφορυλίωσης του ADP προς ATP. Το «πλούσιο» σε ενέργεια ATP που σχηματίζεται έτσι μεταφέρει την ενέργειά του με απόδοση της φωσφορικής του ομάδας **«υψηλής ενέργειας»** στις λειτουργίες του κυττάρου που απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας. Τέτοιες λειτουργίες είναι, για παράδειγμα, οι βιοσυνθετικές διαδικασίες, η συστολή των μυών και οι ενεργές μεταφορές μάζας με φορά αντίθετη προς την πτώση της βαθμίδας συγκεντρώσεως.