

BIOENERGEETIKA

Bioloogilised objektid on võimelised kasvama, liikuma, soojenema. Need nähtused on seotud energiaga. Energiavajaduse rahuldamiseks organismid toituvad. Näiteks inimese päevane energiatarve on umbes 3000 kcal. Võrdluseks, 1 l piima sisaldab ??? kcal, 1 l bensiini 10000 kcal. Energia kasutamine eluprotsessides on seotud metabolismiga. Metabolismi kiirus on väga muutlik sõltuvalt koormusest (Joon. 1 ja 2).

Joon. 1. Magava linnu hingamise kiirus mõõdetuna CO₂ eraldumise järgi (mõõdetud H. Kollisti poolt MRI taimefüsioloogia õppetooli laboris).

Joon. 2. Kase fotoüntees ja hingamine, mõõdetuna sama aparaadiga. (mõõdetud H. Kollisti poolt MRI taimfüsioloogia õppetooli laboris).

Kiired väljalöögid näitavad, et metabolism on reguleeritav vastavalt energiatarbele, mis linnul ka magades on aeg-ajalt häiritud. Taimes on muutused palju aeglasemad. Käesolevas kursuses tutvume energiategelise metabolismiga heterotroofides ja autotroofides, ennekõike aga füüsikalise ja bioloogilise energia olemuse ja avaldumisega biokeemilistes reaktsioonides.

1. ENERGIA , TÖÖ ja MOLEKULID

Energia on keha võime teha tööd. See tähendab, et kehade seisund või olek on niisugune, et selle muutudes on nad võimelised tööd tegema, kuid ei pruugi seda hetkel mitte teha, kui seisund on stabiilne.

Töö on füüsikaline suurus, mida mõõdetakse jõu ja jõu suunas läbitud teepikkuse korrutisega

$$A = fs \cos \alpha \quad (1.1)$$

Töö ühik on Dzhaul (Joule), [J] = [N]x[m]. Dzhaul on töö, mida teeb jõud üks Njuuton (N) ühe meetri pikkusel teel. Tööd tehakse siis, kui liigutatakse mingit keha avaldades sellele jõudu. Näiteks, tõstes 50 kg viljakotti maast 1m kõrgusele vankrile tehakse töö mis võrdub koti kaal (njuutonites !) korda vankri kõrgus, 50x9.8x1=490 J. Kui vesi langeb 20 m kõrguses joas käivitades turbiini, siis iga kg vett teeb tööd 20x9.8=295 J. Kui elektron liigub tuumale lähemale, siis elektriline tõmbejõud teeb tööd (kiirendades elektroni liikumist).

1.1.Töö ebahühtlases jõuväljas

Kui jõud on teepikkuse (koordinaadi) funktsioon (on muutuv sõltuvalt asukohast), siis tuleb rakendada integreerimist. Integreerida võib liikumise ja jõu kui vektori komponente kolme koordinaadi suunas eraldi

$$A = \int_A^B [f_x(x)dx + f_y(y)dy + f_z(z)dz] \quad (1.2)$$

Tüüpiline muutuva jõu poolt tehtud töö arvutus on siiski seotud keha asukoha muutusega teise keha gravitatsiooni- või elektriväljas, milleks aitab ühemõõtmelisest integreerimisest raadiuse suunas. Näiteks, Newtoni gravitatsiooniseadus väidab, et kahe keha vahel mõjub gravitatsioonijõud, mis on võrdeline nende kehade masside korrutisega ja pöördvõrdeline nende vahelise kauguse ruuduga:

$$f = k \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad (1.3)$$

Elementaartöö, mida tehakse selleks, et suurendada kehade vahelist kaugust dr võrra oleks

$$dA = k \frac{m_1 m_2}{r^2} dr \quad (1.4)$$

ja liikumisel üle mingi pikema vahemiku tehtud töö oleks

$$A = \int_{r_1}^{r_2} k_g \frac{m_1 m_2}{r^2} dr = k_g m_1 m_2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = -k_g m_1 m_2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \quad (1.5)$$

Niisamasugune valem kehtib ka töö kohta elektriväljas, ainult gravitatsioonikonstandi k_g asemel on elektrivälja konstant k_e

$$A = \int_{r_1}^{r_2} k_e \frac{e_1 e_2}{r^2} dr = k_e e_1 e_2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = -k_e e_1 e_2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (1.6)$$

Valem näitab, et kui näiteks aatomis tuuma ja elektroni (edaspidi e^-) vaheline jõud kahaneb kauguse suurenedes pöördvõrdeliselt kauguse ruuduga, siis töö, mis on vajalik e^- mingilt orbiidilt lõpmatu kaugule viimiseks on pöördvõrdeline e^- kaugusega tuumast. Tõmbuvate kehade vahelise kauguse suurendamiseks tuleb teha välist tööd, kui kehad lähenevad, siis nad teevad ise tööd. Tõukuvate kehade, näiteks samanimeliste laengute vahel, on olukord vastupidine: tõukuvate kehade lähendamiseks tuleb teha välist tööd, kui need kehad eemalduvad teineteisest, siis nad teevad ise tööd. Viimase juhu näiteks oleks aatomite lähenemine, kus välise elektronikihi elektronid tõukuvad üksteise elektriväljas. Tahkete kehade kokkupuude ja hõõrdumine ongi piirpinnal olevate aatomite väliste elektronikihtide tõukumine, tegelikku füüsilist kokkupuudet ei esine kunagi.

1.2. Võimsus

Võimsus on füüsikaline suurus, mida mõõdetakse ajaihikus tehtud töö hulgaga.

$$N = \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad (1.7)$$

Võimsust kasutatakse näit. mootorite ja küttekehade hindamisel, teadmaks kui palju tööd need suudavad ajaihikus teha. Võimsuse ühik on Watt [W] = [J] [s]⁻¹ : üks Dzhaul sekundis. Elektripirnide tarbitav võimsus on näiteks 40 – 100 W, elektripliit 600 – 2000W, automootor 50 – 100 kW. Elektrienergia hulga mõõtmiseks kasutatakse ühikut kilovatt-tund (kWh), see on töö, mida teeb võimsus 1 kW ühe tunni = 3600 s jooksul. Üks kWh = 1000 J s⁻¹ x 3600 s = 3600000 J = 3600 kJ.

1.3. Energia liigid, energia jäävus

Energiat on kahte liiki, liikuva keha *kineetiline energia* ja jõuväljas asuva keha *potentsiaalne energia*.

Liikuv keha võib teha tööd, ja teeb seda siis, kui mingi jõud sunnib tema liikumist muutuma, näiteks teda peatuma. Tekkiv inertsijõud teebki tööd. Jõuväljas asuv keha võib teha tööd siis, kui muudab ona asendit. Energia jäävuse seadus on looduse põhiseadus: *Energia ei teki ega kao, vaid muundub ühest liigist teiseks.* Seega, looduses toimub kineetilise energia muundumine potentsiaalseks ja potentsiaalse energia muundumine kineetiliseks.

1.3.1. Liikuva keha kineetiline energia. Arvutame, kui palju tööd tuleb teha, et keha (massiga m) kiirust suurendada paigalseisust kuni väärtuseni v . See töö moodustabki liikuva keha kineetilise energia.

Töö=energia: $A = E_k = fs$ (1.8)

Kui suur aga on teepikkus s mille lõpuks saavutatakse kiirus v ? Kasutame füüsikast tuntud seost

$$v = \sqrt{2as}, \text{ kust } s = \frac{v^2}{2a} \quad (1.9)$$

Teades, et $a = \frac{f}{m}$, asendame selle ja saame

$$s = \frac{v^2 m}{2f} \quad (1.10)$$

Nüüd on selge, et

$$E_k = \frac{fmv^2}{2f} = \frac{mv^2}{2} \quad (1.11)$$

Kineetiline energia on võime teha tööd. Liikuva keha peatamisel võib ta enese ees lükata teist keha mõjudes sellele jõuga ja tehes tööd. Kui auto sõidab vastu puud, siis auto kineetiline energia liigutab plekke paigast ja murrab sõitjate luid. Tähelepanu, et auto kiiruse suurenemisel kaks korda suureneb kineetiline energia neli korda! Niisugustel deformeerivatel põrgetel muutub kineetiline energia mitte potentsiaalseks, vaid peamiselt molekulide soojusenergiaks, mis on ka olemuselt kineetiline energia. Kineetiline energia muutub potentsiaalseks energiaks kui liikuvat keha peatab jõuväli, näiteks kui viskame kivi ülespoole. Gravitatsioonivälja jõud peatab lõpuks kivi liikumise, kuid kivi kineetiline energia on muundunud tema potentsiaalseks energiaks. Sama juhtub elektronidega, kui nad saavad lisaks kineetilist energiat (näiteks aatomite põrgetel või valguse neeldumisel): nad liiguvad tuumast kaugemale.

1.3.2. Jõuväljas asetseva keha potentsiaalne energia. Vaatleme esialgu gravitatsioonivälja maapinna lähedal. Arvutame, kui palju tööd tuleb teha keha (massiga m) tõstmiseks kõrgusele h .

$$E_p = A = fs = mgh \quad (1.12)$$

Gravitatsiooniväli ja elektriväli on nn. potentsiaalsed väljad, kus keha potentsiaalse energia muutus sõltub ainult alg- ja lõppasukohast, mitte aga vahepealse liikumise trajektooriga. Tehtud töö on sama, ükskõik millist rada mööda liigutakse samade alg- ja lõpp-punktide vahel. Vabal inertsil liikumisel jõuväljas potentsiaalne ja kineetiline energia pidevalt muunduvad teineteiseks, nii et summaarne energia on kogu aeg sama:

$$E = E_p + E_k = mgh + \frac{mv^2}{2} \quad (1.13)$$

Näiteks kõrguselt h kukkuvat keha kiiruse leiame teades et kukkumise lõpuks

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = mgh, \text{ kust } v = \sqrt{2gh} \quad (1.14)$$

Ülesvisatava kivi lennu maksimaalkõrguse võime samuti leida tema algenergia (algkiiruse) kaudu.

Kineetilise ja potentsiaalse energia muundumine toimub ka lihaste töös. Näiteks võib teoreetiliselt arvutada, kui kõrgele saab hüpata kirp, kelle kehas keskmine ATP kontsentratsioon on 0.1 mM, eeldades, et ATP keemiline energia kõik muutub hüppel kineetiliseks energiaks.

Elmised ülesanded on lihtsad, sest ülesvisatud keha kõrgus muutub võrreldes Maa raadiusega sedavõrd vähe, et rakusjõudu saab lugeda konstantseks. Kui aga kaugus muutub suhteliselt palju, näiteks nagu kosmoselendudel või nagu elektroni kaugus muutub tuuma suhtes, siis ei saa ei gravitatsiooni- ega elektrivälja jõudu enam konstantseks lugeda vaid töö (energia) arvutamisel tuleb arvestada, et jõud muutub koos kaugusega. Meie kursuse objektiks on aatomite ja molekulide energia, seetõttu vaatame, millega on aatomis tiirlevate elektronide energia määratud.

1.4. Jõudude tasakaal, kiirus ja energia ringjoonelisel liikumisel

Looduses asuvad kõik kehad üksteise jõuväljades, suuremad kehad gravitatsiooniväljas, väikeste kehade puhul on oluline elektriväli. Ometi ei kuku tõmbuvad kehad üksteise peale, sest sellisel juhul oleks kogu Universum ammu kokku kukkunud, elektronid oleksid kukkunud aatomituumadesse ja planeedid nende Päikestesse. Loodust stabiliseerib see, et kehad tiirlevad üksteise ümber, nii et kesktõmbejõud ja kesktõukejõud on võrdsed ja radiaalsuunalist kiirendust (jõudu) ei esine. Kasutades füüsikast teadaolevaid valemeid gravitatsioonilise (elektrilise) kesktõmbejõu ja inertsiaalse kesktõukejõu kohta saab nende tasakaalutingimustest tuletada, kui suur on tiirleva keha potentsiaalne, kineetiline ja summaarne energia.

Nagu nägime, mõlemad, nii elektrivälja kui ka gravitatsioonivälja tugevus (mõjuv jõud) kirjelduvad ühe ja sellesama seadusega:

$$\text{gravitatsiooniväli: } f = k_g \frac{m_1 m_2}{r^2} \text{ ja elektriväli: } f = k_e \frac{e_1 e_2}{r^2} \quad (1.15)$$

kus m on keha mass, e on keha laeng (indeksid näitavad esimese ja teise keha oma eraldi), r on nende vaheline kaugus ka konstant k_g või k_e määrab seose kasutatava ühikute süsteemiga. Kui masse mõõdetakse kilogrammides, siis gravitatsioonijõu saamiseks njuutonites omab gravitatsioonikonstant k_g väärtust 6.672×10^{-11} . Kui laenguid mõõdetakse kulonites, C, prantsuse füüsiku Coulomb'i nimest) siis elektrostaatilise tõmbejõu saamiseks njuutonites elektriväljakonstant k_e omab väärtust 9×10^9 .

Formaalselt peaks laenguühik kulon olema defineeritud kui laeng mis tõmbab teist samasuurt vastasmärgilist laengut 1 m kauguselt jõuga 1N (muide, nii defineeriti füüsikas varem kasutatud CGSE süsteemi laenguühik, kus kaks ühiklaengut tõmbusid 1 cm kauguselt jõuga 1 düün, dn). Tegelikult on aga kulon defineeritud hoopis magnetvälja kaudu: kulon on laeng, mis liikudes ühe sekundi jooksul läbi 1 m pikkuse traadi mõjutab teist samasugust traati, milles voolab niisama tugev vool, 1 m kauguselt jõuga 2×10^{-7} N. See definitsioon baseerub magnetväljal, mis on liikuvate laengute ümber ruumis. Elektrivälja jõud avaldub nüüd aga ülaltoodud kaliibrimiskonstandi kaudu.

Elektroni ja tuuma vahelise tasakaaluseisundi leidmiseks leiame keha (laengu) potentsiaalse energia tsentraalsümmeetrilises elektriväljas. Kuna jõud on tugevasti kaugusest sõltuv, siis tuleb kindlasti rakendada integreerimist. Laengu liikumisel elektriväljas väga lühikesel teepikkusel tehtud töö on

$$dA = f dr = k_e \frac{e_1 e_2}{r^2} dr \quad (1.16)$$

kus liikumise teepikkust tähistame seekord raadiuse (kugus tsentrist) muutusena dr . Kui laeng liigub raadiuselt r_1 raadiusele r_2 , peame integreerima vastavates radades:

$$E_p = A = \int_{r_1}^{r_2} dA = \int_{r_1}^{r_2} k_e \frac{e_1 e_2}{r^2} dr = k_e e_1 e_2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = k_e e_1 e_2 \left(-\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right) \quad (1.17)$$

Valem näitab, et tsentraalsümmeetrilises elektriväljas liikudes muutub laengu potentsiaalne energia pöördvõrdeliselt kaugusega tsentrist. Kui laeng liigub tsentrist eemale, siis $r_2 > r_1$ ja negatiivne liige on väiksem kui positiivne, seega siis potentsiaalne energia kasvab. Vastupidi, potentsiaalne energia kahaneb, kui laeng liigub tsentri lähemale. Potentsiaalse energia nullnivoo on aga kokkuleppeline. See võiks olla üks äärmuslikest seisunditest, kas $r \rightarrow 0$ või $r \rightarrow \infty$ (lõpmatus). Siiski, raadius ei saa olla null, sest siis läheneb energia lõpmatusesele, seega jääb kokkuleppeliseks nulliks nivoo, kus laengud asetsevad teineteisest lõpmatu kaugel. Lähenedes aga nende potentsiaalne energia kahaneb, seega muutub negatiivseks, ja läheneb miinus lõpmatusesele kui laengud kohtuvad. Niisugune potentsiaalse energia nullnivoo definitsioon, mis on hea elektronide ja tuumade vahelise mõju kirjeldamiseks aatomites, on erinev igapäevakogemusest gravitatsioonilise energiaga, kus nulliks loeme tavaliselt energia maapinnal ja energia loeme positiivselt kasvavaks kui keha maapinnast kaugeneb. Kui valemis $r_1 = \infty$, st. elektron läheneb tuumale lõpmatu kaugelt, siis tema potentsiaalne energia on alguses null ja kahaneb lõpuks väärtusele $k_e e_1 e_2$

$$E_p(r_2) = -\frac{k_e e_1 e_2}{r_2} \quad (1.18)$$

Kuna see energia kuhugi kaduda ei saa, siis muutub ta elektroni liikumise kineetiliseks energiaks, st., lähenedes tuumale elektron liigub kiirenevalt, nii nagu näiteks asteroid liigub kiirenevalt lähenedes Maa pinnale. Vahe on siiski selles, et elektron ei lange kunagi tuumale, vaid jääb tiirlema mingil kaugusel ümber tuuma. Tiirlemise kaugus (raadius) on määratud sellega, millal elektriline tõmbejõud võrdub inertsiaalse kesktõukejõuga. Matemaatiliselt avaldub see tingimus järgmiselt:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{k_e e^2}{r^2} \quad (1.19)$$

Selle valemi vasak pool on füüsikakursusest tuttav kesktõukejõu valem keha massiga m ringliikumisel joonkiirusega v ümber tsentri kaugusel r . Valemi parem pool on elektrostaatilise tõmbejõu valem, kuid siin on juba arvestatud, et aatomis positiivne ja negatiivne laeng on võrdsed, mõlemad väärtusega e .

Eelmisest valemist saab leida raadiuse, mille saab siduda nii elektroni kiiruse kui tema kineetilise energiaga:

$$r = \frac{k_e e^2}{2 \frac{mv^2}{2}} = \frac{k_e e^2}{2E_k} \quad (1.20)$$

või

$$E_k = \frac{k_e e^2}{2r} \quad (1.21)$$

Ümber tuuma tiirleva elektroni kineetiline energia kasvab kui elektron läheneb tuumale (r kahaneb). Tuletame meelde, et potentsiaalne energia samal ajal kahanes poole rohkem kui kineetiline energia kasvas:

$$E_p = -\frac{k_e e^2}{r}, \quad (1.22)$$

ja summaarne energia

$$E_k + E_p = -\frac{k_e e^2}{r} + \frac{k_e e^2}{2r} = -\frac{k_e e^2}{2r} \quad (1.23)$$

Elektroni summaarne energia kahaneb, kui elektron asub tiirlema orbiidile mis on tuumale lähemal. Kuhu see energiavahe siis läheb, millisesse vormi muutub (kaduda ju ei saa)?

See energiavahe peab aatomist eralduma kas valguskvandi kujul (luminestsents), või kandub üle mõnele naaberaatomile, tõstes selle elektroni vastavalt kõrgemale energianivoole, või eraldub soojusena, s.o. muutub aatomi translatoorseks (kulgevaks) liikumiseks. Niisugune *elektronide ja tuuma vahelise kauguse muutumine, elektronide tiirlemine erineva raadiusega orbiitidel, on peamine keemiliste ainete siseenergia komponent, keemilise energia olemus*. Ained, mille molekulides elektronid tiirlevad tuumadest kaugemal, on energiarikkamad ja võivad seda vabastada kui keemilise reaktsiooni tulemusena toimuvad muutused, mille tulemusena elektronid saavad tuumadele lähemale asuda. *Bioloogiliste protsesside energeetika on samadel alustel: fotosünteesis tõstetakse elektron valguskvandi abil kõrgemale energianivoole, tuumast kaugemale orbiidile, ja metabolismi käigus ta järkjärgult läheneb tuumale, vabastades niimoodi kvandi poolt talle antud energia*.

Kas aga elektronid saavad tiirelda ümber tuuma igasugustel kaugustel? Kui see nii oleks, võiks ju vabastada väga suuri keemilise siseenergia koguseid lubades elektronil asuda tuumale väga-väga lähedale (lastes raadiuse nulli lähedale). Tõepoolest, klassikaline füüsika seda lubaks, kuid tegelikkuses seda ei juhtu. Siin tulevad sisse kvantmehaanilised piirangud, mis klassikalise füüsika abil ei seletu. Bioloogilise füüsika kursusest tuletame meelde valemi, mis määrab raadiused, kui kaugel tuumast saab e^- tiirelda H aatomis:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_e e^2 m_e} \quad (1.24)$$

Aatomi raadiuse arvutamiseks kasutame järgmisi konstantide väärtusi:

$h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js; $k_e = 8.988 \times 10^9$; $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C; $m_e = 9.1096 \times 10^{-31}$ kg; $\pi = 3.1416$.

n	1	2	3	4	5
r	5.29E-11	2.12E-10	4.76E-10	8.47E-10	1.32E-09

Vesiniku aatomi läbimõõt põhiseisundis on 1 Å, ergastusseisundites aga 4, 10, jne Å. Kvantmehaaniliste lainefunktsioonide suhtes aga on see Bohri raadius umbes eksponentideguri kohal (0.36 maksimumist), elektronpilve tegelik mõju ulatub aga kaugemale, kuni diameetrini 4 Å põhiseisundis. Suuremad aatomid, nagu C, N, O ei ole välisläbimõõdult palju suuremad, vaid sisemised orbitaalid asuvad tuumale lähemal.

Arvutame ka energiamuutuse orbitaali vahetusel, näiteks kui mõnes suuremas molekulis e^- liigub raadiuselt 5Å raadiusele 10Å:

r	5.00E-10	1.00E-09	$\Delta E(J)$	$\Delta U(V)$
E	-2.31E-19	-1.15E-19	1.15E-19	7.20E-01

Ühe e^- kohta on energiavahe $1.15 \times 10^{-19} J$, millele vastab potentsiaalide vahe 0.72 V. Viimane saadi korrutades ühe e^- energia Avogadro arvuga (saame energia mooli kohta) ja jagades tulemuse Faraday arvuga 96500 (see näitab, mitu J energiat vabaneb kui 1 mool e^- läbib potentsiaalide vahe 1 V).

1.5. Soojusenergia

Soojus tundub eriline energialiik olevat, tegelikult ta seda siiki ei ole. *Soojus on kehade molekulide kineetilise energia maksoskoopiline väljendus.*

Füüsikakursuses leidsime, et gaasi rõhk on otseses seoses gaasi molekulide keskmise kineetilise

energiaga

$$p = \frac{2}{3} n_0 \frac{mv^2}{2} \quad (1.25)$$

Gaasi rõhk on võrdeline molekulide tihedusega ruumalaühikus n_0 ja molekuli keskmise kineetilise energiaga. Olles sidunud rõhu molekulide kineetilise energiaga, kasutame edasi gaaside olekuvõrrandit, mis seob rõhu temperatuuriga. Nii saame temperatuuri siduda molekulide kineetilise energiaga. Molekulide tiheduse ruumalaühikus n_0 avaldame ühe mooli kohta, siis $n = N_a$ ja ruumala on V_0 , ühe mooli ruumala

$$n_0 = \frac{N_a}{V_0} \quad (1.26)$$

ja siis võime viimase valemi kirjutada kujul

$$pV_0 = \frac{2}{3} N_a \frac{mv^2}{2} = RT \quad (1.27)$$

Valemi keskmises liikmes on ühe mooli gaasi kõigi molekulide kineetiliste energiatega summa, E_k , parempoolne liige aga on kirjutatud gaasi olekuvõrrandist lähtudes. Siit saab ka seose molekulide kineetilise energia ja temperatuuri vahel. Kuna

$$E_k = N_a \frac{mv^2}{2}, \quad (1.28)$$

siis

$$E_k = \frac{3}{2} RT \quad (1.29)$$

Oleme leidnud väga tähtsa suuruse, ühe mooli gaasi keskmise kineetilise energia sõltuvalt temperatuurist. Tuletaud seos on õige kerakujuliste molekulide jaoks, mis liiguvad ainult translatoorselt, kuid ei sisalda võnke- ega pöörlemisenergiat. Tegur 3/2 tuleneb sellest, et iga teljesuunaline liikumise komponent kannab energiat $RT/2$ ja koordinaattelgi on kolm. Kaheaatomsetes molekulides võivad aatomid (lisaks molekuli translatoorsele liikumisele) veel omavahel võnkuda ja tiirelda. Need kas viimast liikumisvõimalust kannavad ka kumbki sellesama hulga energiat, $RT/2$, ja kaheaatomse molekuli gaasi mooli koguenergia on seega $5/2RT$. Niisugust liikumisvõimaluste arvu nimetatakse molekulide *vabadusastmete arvuks* ja see

määrab, kui palju energiat tuleb kokku kulutada gaasi temperatuuri tõstmiseks ühe kraadi võrra või kui palju seda vabaneb gaasi jahtumisel.

Edaspidiseks peame mees suuruse RT väärtuse toatemperatuuril:

$$RT = 8.315 \cdot 293 = 2436 \text{ J/mol} = 2.436 \text{ kJ/mol}$$

Selle suurusega tuleb võrrelda keemilistes reaktsioonides mooli kohta vabanevat või nõutavat energiat, et mõista nende kulgemise võimalikkust toatemperatuuril. Kuna bioenergeetikas sageli on tegemist e^- liikumisega ühelt molekulilt teisele, kusjuures orbitaalid asuvad tuumadest erinevatel kaugustel, siis niisuguste reaktsioonide puhul on mugav energiavahet anda elektronvoltides või redokspotentsiaalide vahena voltides. Võrdleme suurust RT energiaga elektronvoltides.

Volt on defineeritud nii: *elektrivälja potentsiaalide vahe on üks volt kui laengu 1 kulon viimisel välja ühest punktist teise tehakse tööd üks dzhaul*. Vastavalt, elektronvolt on töö, mida tuleb teha, et üks elektron viia ühe voldi võrra negatiivsemale potentsiaalile: $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$, sest $1 \text{ e}^- = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. Kui viime ühe mooli elektrone 1V võrra kõrgemale energiale, teeme tööd $1.602 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23} = 96480 \text{ J mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$. See arv on tuntud Faraday arvuna. *Faraday arv tähistab tööd, mida tuleb teha, et üks mool elektrone viia läbi potentsiaalide vahe 1V*. Võrreldes sellega on RT väike suurus, RT (e^- Voltides) = $2436/96480 = 0.0253 \text{ V} = 25.3 \text{ mV}$. Bioloogiliselt tähtsad potentsiaalide vahed raku- ja mitokondrite membraanidel on 50-150 mV, seega 2 kuni $6RT$.

Kuna bioenergeetika algav valguse neeldumisega klorofüllis fotosünteesi käigus, siis võrdleme RT veel valguse kvandi energiaga. Punase kvandi energia on 1.8 eV, seega tõusis elektron klorofüllis punast kvanti neelates 1.8V võrra negatiivsemale potentsiaalile. Punase valguse lainepikkus on 680 nm. RT ($=25.3 \text{ mV}$) moodustab ainult 1.4% punase kvandi energiast. RT võrra erinev energia väljenduks lainepikkuse muutusena 1.4% võrra ehk 9.6 nm võrra. Kuna keskmiselt nii suur energia on toatemperatuuril pidevalt olemas ja kandub orbitaalidele üle molekulide põrgetes, siis ei saagi aatomid (molekulid) kiirata ega neelata enam kindlat lainepikkust, vaid ribade laiuks kujuneb keskmiselt 10 nm.

Energiale $RT = 2436 \text{ J/mol}$ vastaks õhus molekulide ruutkeskmise kiirus $\frac{Mv^2}{2} = 2436$, millest avaldades

kiirus $v = 410 \text{ m s}^{-1}$ (siin M on mooli mass, õhu puhul ligikaudu 0.029 kg). Kuigi tuletasime temperatuuri ja molekulide liikumise kineetilise energia vahelise seose gaaside jaoks, on temperatuuride tasakaalu korral energiad vabadusastme kohta võrdsed ka vedelikes ja tahketes kehaes (tahkistes). Molekulide vabadusastmete arv gaasides, vedelikes ja tahkistes on aga erinev. Vedelikes on molekulidevaheliste keeruliste seoste tõttu vabadusastmete arv otseselt raskelt arvatav suurus, pigem kasutatakse mõõdetud soojusmahtuvust vabadusastmete arvu määramiseks.

Leiame vee molekuli vabadusastmete arvu, lähtudes vee soojusmahtuvusest. Vee soojusmahtuvus on $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mis on $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ehk $18 \cdot 4.18 = 75.24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Teades, et ühe vabadusastme kohta tuleb soojusmahtuvus $R/2$ ($R = 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) saame vabadusastmete arvuks 18. Siit nähtubki vee struktuuri erilisus, suurte molekulikomplekside moodustumine, mis sisaldavad palju sisemisi liikumisvõimalusi (vabadusastmeid). Mida suurem on aine soojusmahtuvus mooli kohta, seda keerulisem on tema sisestruktuur.

Soojusel on ka oma eripära, kuigi ta on olemuselt kineetiline energia: energiat kandva liikumise suund on mikromastaabis kaootiline. Seetõttu on soojusenergiat raske muuta mingi makromastaabis ühesuunalise liikumise energiaks, mida aga kõige rohkem vajatakse mehaanilistes masinates ja mootorites. Seda tehakse tavaliselt gaaside soojuspaisumist kasutades. Gaasile antakse üle mingi soojusjulk (näit. selles põletatakse bensiini), tõstes selle temperatuuri väärtusele T_1 . Gaas kuumeneb ja paisub, pressides kolbi. Paisudes ta aga ühtlasi adiabaatselt jahtub temperatuurini T_2 . Niisuguste masinate kasutegur on aga piiratud väärtusele

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.30)$$

Näiteks kui automootoris on plahvatuse hetkel temperatuur 1300K, paisumise lõppedes aga 600K, on mehaaniline kasutegur maksimaalselt 54%.

1.6. Gaasi kokkusurumisel tehtav töö.

Kuigi biokeemilised reaktsioonid toimuvad vedelikes ja gaasidega oleks nagu vähe tegemist, võib lahjasid lahuseid siiski vaadelda kui gaase, pöörates tähelepanu ainult lahustunud aine molekulidele ja unustades, et nende vahel on palju vee molekule. Tuletame meelde, et 1M lahuses on liitris $1000/18 = 55.5$ mooli vett ja 1 mool lahustunud ainet, seega umbes 55 molekuli vett iga lahustunud aine molekuli kohta. Lahuse kontsentratsiooni muutus, mis väljendub ruumalaühikus olevate lahustunud aine molekulide hulga muutuses, oleks nagu gaasi tiheduse muutus. Gaasi tiheduse suurendamiseks tuleb teda aga kokku suruda ja selleks tööd teha. Siit järeldub, et kõrgema kontsentratsiooniga lahustel on teatud energiakomponent, mis on seotud osakeste arvuga ruumalaühikus, kontsentratsiooniga. Et leida, kui suur on lahuse kontsentratsiooni muutumisega seotud energia, tuletame valemi gaasi kokkusurumisel tehtava töö arvutamiseks.

Töö on jõu ja jõu suunas käidud teepikkuse korrutis. Gaasis mõjub nõu pinnaühikule jõud p (rõhk on pinnaühikule mõjuv jõud). Mingile pinnale S mõjub jõud pS . Kui kujutleme, et see pind on nagu kolb, mis võib liikuda rõhu mõjul, siis liikudes teepikkuse Δs võrra tehakse tööd $pS\Delta s$. Aga $S\Delta s = \Delta V$, ruumala muutus, ja tehtud töö ongi $\Delta A = p\Delta V$. Liikumist komponentideks jagades jäävad määravaks ainult pinnaga ristisuunalised komponendid ja gaasi nõu kuju muutustele viivad tangentsiaalkomponendid tööd ei tee. Seega, ei ole tähtis, kuidas ruumala muutub ja missugused on seejuures toimuvad nõu kuju muutused. Arvutus oleks lihtne kui gaasi rõhk jääks ruumala suurenemisel samaks, kuna see aga nii ei ole, siis lihtne korrutis kehtib ainult väga väikese ruumalamuutuse ΔV puhul. Gaasi olekuvõrrandist on aga teada, et kui me surume gaasi kokku ja samal ajal hoiame temperatuuri konstantsena, siis kokkusurumisel paratamatult gaasi rõhk tõuseb. Selles protsessis tehtava töö arvutamiseks tuleb rakendada integreerimist. Elementaartöö väikesel ruumala muutusel on

$$dA = pdV. \quad (1.31)$$

Gaasi olekuvõrrandist saame rõhu avaldada ruumala kaudu:

$$p = \frac{RT}{V}. \quad (1.32)$$

Asendades ja tuues konstantsed liikmed integraali ette saame

$$\int_{V_1}^{V_2} dA = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT(\ln V)_{V_1}^{V_2} = RT(\ln V_2 - \ln V_1) = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.33)$$

Gaasi oleku võrrandit kasutades saab avaldada sellesama töö ka alg ja lõpprõhkude kaudu:

Kuna konstantsel temperatuuril rõhk ja ruumala on pöördvõrdelised,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.34)$$

siis

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.35)$$

Viimast valemit kasutame allpool, et leida rakumembraanil ainete kontsentratsioonide erinevusest tulenevat energiat, nn. membraani energiseeritust.

1.7. Biomembraani energiseeritus

Rakud ja organellid on ümbritsetud membraaniga, mis kujutab endast lipiidmolekulide kaksik-kihti, kus hügrokoopseid sabad on vastakuti ja hügrofiilsed pead on pööratud väljapoole. Membraani paksus on umbes 70 Å ja puhtakujulise lipiidmoodustisena see ei juhi elektrit (e^- ega ioone) ega ole läbitav isegi mitte vee molekulidele. Membraanis paiknevad seda läbivad valgumolekulid (läbivad α -spiraalid), mis võimaldavad mõningat vee liikumist (on ka spetsiaalsed vee kanalid), kuid mitte elektrijuhtivust, sest ioonid on ümbritsetud vee molekulide mitmekordse kihiga ja seega liiga suured, et valkudes liikuda. Membraani eri külgedel võivad seetõttu esineda erinevad neutraalsete ainete ja ionide kontsentratsioonid. Erineva kontsentratsiooni tõttu püüavad molekulid läbi membraani difundeeruda, kui selleks avanevad mingid kanalid, tehes seejuures ka mingit tööd. Tüüpilisteks erineva kontsentratsiooniga aineteks on näiteks Na^+ , K^+ ja H^+ ioonid. Arvutame, kui suur on energia, mis on seotud mingi iooni kontsentratsiooni erinevusega membraani eri külgedel.

Kui kontsentratsioonid on suhteliselt madalad, näiteks H^+ ionide puhul ei ületa need 0.1 mM, Na^+ ja K^+ puhul mõnikümmend mM, võib lahuses olevaid ioone vaadelda ideaalse gaasina, unustades, et 'gaasi' molekulide vahel ei ole mitte tühjus, vaid ruum on täidetud vee (ja teiste ainete) molekulidega. Molekulide liikumist kõrgema kontsentratsiooniga poolelt madalama kontsentratsiooniga poolele võib energeetilisest aspektist vaadelda kui gaasi paisumist tihedamast olekust hõredamasse. Teame aga, et ühe mooli gaasi kokkusurumiseks vajalik väline töö või selle paisumisel gaasi enda poolt tehtav töö avaldub valemiga

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (1.36)$$

kus on arvestatud, et kontsentratsioonide (tiheduste) suhe on sama nagu rõhkude suhe. Näiteks, kui kloroplasti membraanil on $\Delta\text{pH} = 3$, siis on H^+ iooni kontsentratsioonide suhe 1000 ja $2.436 \ln 1000 = 2.436 \cdot 6.91 = 16.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Membraanil võib lisaks kontsentratsioonide vahele olla ka potentsiaalide vahe. Siis elektrivälja ja kontsentratsioonide erinevuste poolt tehtavad tööd liituvad:

$$A = RT \ln \frac{C_1}{C_2} + F\Delta E \quad (1.37)$$

Kasutades loomuliku logaritmi asemel kümnendlogaritmi, mis on eriti levinud H^+ ionide puhul, saame järgmise avaldise

$$A = -2.303RT \cdot \Delta\text{pH} + 96.5\Delta E \quad (1.38)$$

Näiteks mitokondri membraanil võib potentsiaalide vahe ΔE olla kuni 0.18V, mis annab energia elektrivälja-komponendiks $0.18 \cdot 96.5 = 17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1.8. Nernsti potentsiaal. Närvi-impulsid.

Millest aga tekib membraanil potentsiaalide vahe? Raku membraanis on ATP-seoselised ionpumbad, mis ATP-d hüdrolüüsides võivad H^+ ioone rakust välja pumpata. Ioonide liikumine tekitab otsekohe membraanile potentsiaalide vahe, negatiivne poolus seespool, sest iga iooniga on seotud ju laeng. Tänu raku väikesele mõõdule on üsna vähe ioone vaja pumpata bioloogiliselt olulise, umbes 100 mV potentsiaalide vahe tekitamiseks. Niisugune, H^+ -ATPaasi baasil tekkiv membraanipotentiaal on primaarne, sellele võivad liituda veel teiste ionidega seotud protsessid. Näiteks on olemas ka K^+ -ATPaas, mis pumpab K^+ ioone rakust välja. Pangem tähele, et ATP-seoselised pumbad on võimelised ioone ainult rakust välja pumpama. Et raku koguneks suuremal hulgal K^+ ongi vaja alustada H^+ väljapumpamisega, sest H^+ on veest ja rakus leiduvatest hapetest suurel hulgal kättesaadav, ilma et keskkonna pH palju muutuks (tsütoplasma puhverduvõime). Nimelt, H^+ välja pumpates tekib raku negatiivne potentsiaal. Membraanis on aga juhitavad kanalid, mis

selektiivselt lasevad läbi kas ainult K^+ või Na^+ . Kui K^+ kanal avaneb, siis liigub K^+ väljast sisse negatiivse potentsiaali tõmbejõu mõjul. See neutraliseerib küll membraani potentsiaali, kuid H^+ pumpamist jätkates saab rakus luua suteliselt kõrge (kümnetesse mM ulatuva) K^+ ionide kontsentratsiooni. See kõrge K^+ kontsentratsioon ongi rakumembraanil toimuvate protsesside energeetiliseks kandjaks.

Kujutlegem nüüd algseisu, kus rakus on palju K^+ , kuid membraanpotentsiaal on üsna nullilähedane (H^+/K^+ vahetus on olnud võrdne). Kui K^+ kanal avaneb, siis kontsentratsioonigradiendi mõjul hakkavad K^+ ionid läbi selle väljuma, kuid otsekohe tekib raku sees negatiivne potentsiaal võrreldes rakuvälise keskkonnaga. See potentsiaalide vahe kasvab seni kuni elektrivälja poolt põhjustatud takistav jõud (energia mooli kohta) võrdub kontsentratsioonide vahe poolt põhjustatud ioone välja tõukava jõuga (energiaga mooli kohta). Siis tekib uus tasakaal, kus raku sees on siiski K^+ kontsentratsioon suurem kui väljas, kanal võib lahti olla, aga ioone seejuures välja ei voola. Matemaatiliselt on tasakaalutingimus järgmine:

$$A = RT \ln \frac{C_1}{C_2} + F\Delta U = 0, \quad (1.39)$$

millest

$$\Delta U = -\frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}. \quad (1.40)$$

Kui tegu on mõne kahe või enamavalentse iooni liikumisega, siis sellest põhjustatud potentsiaali muutus on proportsionaalselt suurem:

$$\Delta U = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_o}{C_i} \quad (1.41)$$

kus z on iooni laengute arv (valents) ja indeksid o = 'out' ja i = 'in' tähistavad kompartimente.

Positiivsete ionide liikumine põhjustab raku sees negatiivse potentsiaali tekke kui raku sees on ionide kontsentratsioon kõrgem kui väljaspool. Näiteks kümnekordse kontsentratsiooni erinevuse korral oleks vastav potentsiaal $2436/96500 \ln 10 = 0.025 * 2.303 = 0.058V = 58$ mV, sajakordse puhul $0.025 * 4.605 = 0.115V$ ehk kaks korda kõrgem. Tüüpilised K^+ kontsentratsioonid on 5mM väljaspool rakku ja 140 mM raku sees, millele vastab membraanpotentsiaal -89 mV (piirid -70 kuni -100 mV).

Na^+ ionide kanal on aga sel ajal suletud kui K^+/H^+ vahetusel K^+ rakku koguneb, ja Na^+ kontsentratsioon on jääb kõrgemaks rakku ümbritsevas vedelikus võrreldes raku sisemusega. Seega, kui avatud oleksid Na^+ kanalid ja K^+ kanalid oleksid suletud, tekiks raku sees positiivne potentsiaal. Tüüpiline Na^+ potentsiaal on $+50$ kuni $+65$ mV. Siit on näha, et membraani ajutiseks ümberpolariseerimiseks, mis just toimub närvirakkudes, on vaja ajutiselt sulgeda K^+ kanal ja avada Na^+ kanal, siis jälle Na^+ sulgeda ja K^+ avada. Mõlemaid korraga avades vahetuksid Na^+ ja K^+ ionid ja rakk kaotaks oma energia-allika. Ühekordseks membraani ümberpolariseerimiseks kulutatakse aga suhteliselt vähe ioone, sest raku elektrimahtuvus on väike. K^+ ja Na^+ kanalite täielik sulgemine ja avamine õiges järjekorras on keeruline sündmuste järjestus, mida loodus on lihtsustanud suurema energiakulu arvel.

Nimelt on membraani tasakaaluline potentsiaal küll määratud ainult ionide kontsentratsioonide suhtega, aga selle potentsiaali stabiliseerumise kiirus on määratud veel ioonkanali elektrijuhtivusega, sellega, kui kiiresti vajalik hulk ioone läbi kanali liigub. Juhtivus on takistuse pöördsuurus. Takistuse ühikuks on oom. Juhtivuse ühikuks on siimens. Enamik individuaalseid kanaleid omab juhtivust 1 – 150 pikosiimensit (1 – 150 pikoampriit voolutugevus potentsiaalide vahe korral 1 V). Raku puhkeseisundis on avatud suhteliselt väike arv K^+ kanaleid, seega K^+ potentsiaal seadistub suhteliselt aeglaselt. Ärritusseisundis äkitselt avaneb suur hulk Na^+ kanaleid, mille summaarne juhtivus palju ületab K^+ kanalite juhtivuse. Selle tulemusena kiiresti seadistub Na^+ potentsiaal (mis samaaegselt põhjustab ka kiirema K^+ väljavoolu, sest K^+ kanal jääb ju avatuks). Hüperpolariseerumine ise aga põhjustab Na^+ kanalite sulgumise ja K^+ potentsiaal seadistub uuesti. Seega, reguleeritakse ainult Na^+ kanalite avatust, ületades K^+ kanalite mõju. Närviraku viimiseks algseisundisse tuleb sissevoolanud Na^+ uuesti rakust välja viia. Selleks on ATP energial töötavad Na -ATP pumbad, mis raku Na^+ ionidest tühjendavad. Väljavoolanud K^+ saab aga tagasi tuua H^+ pumpasid käivitades, nii nagu alguses kirjeldatud. Niisiis, iga närvipulss põhjustab teatud ATP kulu, et rakk algseisundisse tagasi tuua.

Närvirakud võivad olla väga pikad, meetritesse ulatuvad. Ioonkanalite avamine raku mingis osas põhjustab aga ümberpolariseerumise kogu raku ulatuses, sest elektriväli levib kiiresti üle kogu raku. Muidugi, mida suurem on membraani pindala, seda rohkem ioone kulutatakse ühe närvi-impulsi kohta.

1.9. Molekulide kiiruste Maxwelli jaotus

Siiani oleme tähelepanu alt välja jätnud asjaolu, et kõik molekulid ei liigu mitte ühesuguse kiirusega. Jättes tuletuse kõrvale, esitame siin molekulide kiiruste Maxwelli jaotuse:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} \Delta u \quad (1.42)$$

Selles valemis ei sisaldu temperatuuri, järelikult u on kiiruse suhteline mõõt mingi teise kiiruse suhtes, mis on temperatuurist sõltuv. Tõepoolest, u on kiiruse suhe kõige tõenäosemasse kiirusesse:

$$u = \frac{v}{v_t}, \quad (1.43)$$

kus v_t on tõenäoseim kiirus (jaotusfunktsiooni maksimumile vastav) mis avaldub järgmiselt:

$$v_t = \sqrt{\frac{2RT}{M}}, \quad (1.44)$$

kus M on molekulmass. Tõenäoseim, aritmeetiline ja ruutkeskmine kiirus on omavahel järgmistes suhetes:

$$v_t = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}; \quad \bar{v} = 1.6 \sqrt{\frac{RT}{M}}; \quad \sqrt{v^2} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}; \quad (1.45, 1.46, 1.47)$$

Absoluutkiiruse järgi avaldatuna on molekulide kiiruste Maxwelli jaotus järgmine:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (1.48)$$

ja seda jaotust kasutatakse järgmiselt. Et leida molekulide suhteline arv, dn/n mille kiirus asub vahemikus v kuni $v+dv$ tuleb arvutada avaldis:

$$\frac{dn}{n} = f(v)dv. \quad (1.49)$$

Maxwelli jaotuse $f(v)$ graafik on esitatud Joonisel ???. Selle x-teljel on molekulide kiirus $m s^{-1}$, y-telg aga omab dimensiooni

$$\frac{dn}{ndv} \quad (1.50)$$

See dimensioon võimaldab leida molekulide suhtearvu, mille kiirused asuvad vahemikus v kuni $v+dv$, kui tulba pindala, mille laius on dv ja kõrgus $f(v)$. Selle kohaselt on mõistlik ainult küsimus, kui suur osa molekulidest omab kiirusi mingis vahemikus, näiteks 400 kuni 410 $m s^{-1}$. Ebamõistlik on küsimus, kui suur osa molekulidest omab kiirust täpselt 400 $m s^{-1}$, sest vastus sellele on: niisuguseid molekule ei ole. Analoogilised on kõik statistilised jaotusfunktsioonid, näiteks kvantide jaotus lainepikkuse järgi ehk kiirguse 'spekter'. Ka need näitavad tulba $d\lambda$ suhtelise pindala kaudu, kui suur osa kvante omab lainepikkusi vahemikus λ kuni $\lambda+d\lambda$.

Kõige tõenäosem on kiirus, mille kohal asub jaotusfunktsiooni maksimum. Vaadates Maxwelli jaotuse kuju torkab silma, et osa molekulide kiirused on väiksemad kõige tõenäosemast kiirusest. Matemaatiliselt põhjustab funktsiooni kasvu väikeste kiiruste juures liige v^2 . Osa molekule omab kiirusi, mis ületavad kõige tõenäosema kiiruse. Joonisel v_t -st paremale ja vasemale jäävaid pindalaid hinnates on neid molekule rohkem, mille kiirus on v_t -st suurem. Sedasama näitab ka see, et aritmeetiline keskmine kiirus \bar{v} on suurem kui v_t . Ruutkeskmine kiirus on veelgi suurem kui aritmeetiline keskmine. Mida suurem on kiirus, seda vähem on molekule, mille kiirus on sellele lähedal. Matemaatiliselt põhjustab jaotusfunktsiooni languse suurte v väärtuste korral tegur

$$e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}, \quad (1.51)$$

mis kahaneb kiiremini kui v^2 kasvab. Ometi on siiski olemas molekule, mille kiirus on kahekordne ja isegi kolmekordne tõenäosim kiirus (vastavalt 800 ja 1200 m s⁻¹ lähedal). Kuna energia on võrdeline kiiruse ruuduga, siis vastavad energiad ületaksid keskmist nelja ja üheksakordselt.

1.10. Keemilise reaktsiooni kiirus ja tasakaal: Boltzmanni faktor

Keemiliste reaktsioonide kulgemisvõime hindamiseks on oluline mitte kiirus, vaid see, kui palju on keskkonnas molekule, mille energia ületab mingi vajaliku piiri, näiteks reaktsiooni aktivatsioonenergia (energiabarjääri, mis tuleb ületada, et aatomitevahelised sidemed tekiks). Molekulide suhteline arv, mille energia ületab piiri E avaldub üsna lihtsalt:

$$\frac{n_E}{n} = e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (1.52)$$

See avaldis on tuntud *Boltzmanni faktori* nime all, näidates, kui suur osa molekulides on võimeline mingiks keemiliseks reaktsiooniks. Nagu näha, on molekulide energia võrdlusmõõduks RT , keskmine soojusliikumise energia (toatemperatuuril 2.436 kJ mol⁻¹). Suurused

$$e^{-1} = 0.368 \quad e^{-2} = 0.135 \quad e^{-3} = 0.050 \quad e^{-4} = 0.018 \quad e^{-5} = 0.0067$$

näitavad molekulide suhtearvu, mille energia ületab RT vastavalt 1, 2, 3, 4 ja 5 korda. Keemiliste reaktsioonide aktivatsioonenergiaid võivad ulatuda kümnetesse kJ mol⁻¹. Näiteks aktivatsioonenergia 50 kJ mol⁻¹ suudab toatemperatuuril ületada vaid

$$e^{-\frac{50}{2.436}} = 1.22 \cdot 10^{-9}$$

osa kõigist molekulidest. Võib arvutada, et 1mM kontsentratsiooni juures kohtuvad reageeriva substraadi molekulid umbes 10⁸ korda sekundis. Kui aga reaktsiooni aktivatsioonenergia ületab 50 kJ mol, mis on üsna tavaline biokeemiliste reaktsioonide puhul, siis saavad reaktsiooni astuda ainult

$$10^8 \cdot 1.22 \cdot 10^{-9} = 0.12 \text{ molekuli sekundis.}$$

See ei ole kuigi suur reaktsioonikiirus ja sellest on ilmne, et organismide eksisteerimiseks on hädavajalik reaktsioonide aktivatsioonibarjääri alandamine. See viimane ongi ensüümatalüüsi tulemus: ensüümid ei muuda reaktsiooni kulgemise energeetilist lõpppefekt (alg- ja lõppseisundite energiatega vahet), küll aga vähendavad oluliselt vahepealset energibarjääri, aktivatsioonenergia.

Nii reaktsiooni tasakaal kui ka kiirus sõltuvad kiirete molekulide osakaalust kogu molekulide arvust. Nägu eespool märgitud, määrab reaktsiooni kiiruse nende pörkivate molekulide arv, mille energia ületab aktivatsioonibarjääri E_a . Kuna nüüd on meil ka avaldis kiirete molekulide arvu kohta olemas, võime kirjutada üldvalemi reaktsiooni kiiruskonstandi jaoks:

$$k = Z \frac{\bar{v}}{\lambda} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.53)$$

Pange tähele, et molekuli kineetiline energia (temperatuur) tuleb reaktsiooni kiiruskonstanti sisse kahel viisil, ühelt poolt tõstes pörke energiat (suurendades kiirete molekulide suhtearvu), teiselt poolt aga suurendab temperatuur pörgete sagedust, sest keskmine kiirus v on võrdeline ruutjuurega kineetilise energiast, seega ka temperatuurist. Siiski, see viimane annab suhteliselt väikese efekti ja peamine on eksponent-tegur. Seetõttu esitatakse keemiliste reaktsioonide temperatuurisõltuvuste uurimisel need tavaliselt teljestikus *logaritm reaktsiooni kiirusest* (y -telg) vs. $1/RT$ (x -telg), millises esituses sõltuvus kujuneb lähedaseks sirgele tõusuga $-E_a$. See on tuntud kui *Arrheniuse graafik*.

Reaktsiooni kiiruskonstantide kaudu saab avaldada ka reaktsiooni tasakaalutingimused. *Keemiline tasakaal on olukord, kus reaktsiooni kiirused edasi- ja tagasisuunas on võrdsed*. Olgu meil lihtne juhtum, kus üks aine muundub teiseks, $A \rightarrow B$, neelates (või vabastades) energiat. Olgu molekulide siseenergia tase vastavalt E_A ja E_B , aktivatsioonibarjäär aga E_a . Reaktsiooni kiirus otsesuunas on siis

$$V = A \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} \text{ ja tagasisuunas } V_- = B \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}} \quad (1.54)$$

(siin Z' tähistab eksponendi ees seisvat tegurit eelmises kiiruse valemis). Tasakaalu puhul

$$A \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} = B \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}} \quad (1.55)$$

ehk

$$A \cdot e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} = B \cdot e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}}, \quad (1.56)$$

sest kujutegurist ja pörkesagedusest tulenevad tegurid on mõlemas suunas võrdsed. Selle valemi võime kirjutada kujul

$$\frac{B}{A} = \frac{e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}}}{e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}}} = e^{-\frac{E_a - E_A}{RT} + \frac{E_a - E_B}{RT}} = e^{-\frac{E_A - E_B}{RT}} \quad (1.57)$$

Logaritmidest mõlemad pooled ja viies RT logaritmi ette saame

$$E_A - E_B = RT \ln \frac{B}{A} \quad (1.58)$$

See seos väljendabki keemilises tasakaalus olevate ainete molekulide arvu (kontentratsioonide) suhet. Kui reaktsioonis vabaneb energiat ($E_B < E_A$) siis on seisus B molekule rohkem kui seisus A, kusjuures lõpp- ja algseisus tasakaalus olevate molekulide arvude (kontentratsioonide) suhe kasvab logaritmiliselt kui energiategade vahe kasvab lineaarselt. Temperatuuri tõus suurendab logaritmi ees olevat kordajat, järelikult ainete B ja A kontentratsioonide suhe peab siis vähenema ja molekulide hulk seisundis A vastavalt suureneb. Kui reaktsioonis kulub energiat, siis on ΔE negatiivne ja seisundis B on vähem molekule kui seisundis A. Kui $E_A = E_B$ ja $\Delta E = 0$, siis on molekulide arvud seisundites A ja B võrdsed. Kui tegu on mitme aine vahelise reaktsiooniga, näit. $A + B \rightarrow C + D$, siis esinevad logaritmitavas murrus reaktsiooni produktide kontentratsioonide korrutised lugejas ja substraatide kontentratsioonide korrutised nimetajas. Seda murdu nimetatakse keemilise reaktsiooni *tasakaalukonstandiks*.

Valemi tuletamisel taandus aktivatsioonienergia välja. See tähendab, et tasakaal sõltub ainult reaktsiooni substraatide ja produktide vaba energia suurusest ja mitte ei sõltu aktivatsioonibarjääri kõrgusest. Küll aga sõltub aktivatsioonibarjääri kõrgusest see, kui kiiresti reaktsioon saavutab tasakaaluseisundi. Näiteks, H_2 ja O_2 segu võib toatemperatuuril eksisteerida kaua ja vett praktiliselt ei teki. See tähendab, et kuigi reaktsiooni tasakaal on tugevasti nihutatud vee tekkimise suunas, on aktivatsioonibarjäär sedavõrd kõrge, et reaktsiooni ei toimu. Alles kuumutamine või siis platinapinna (katalüsaatori) lisamine võimaldab reaktsiooni alustada madalal temperatuuril. Edasi, kui reaktsioonist vabaneva energia tõttu temperatuur tõuseb, kiireneb reaktsioon plahvatuslikult. Enamik bioloogilisi reaktsioone omavad kõrget aktivatsioonibarjääri ja vabalt lahuses praktiliselt ei toimu. Ensüümid alandavad reaktsiooni aktivatsioonibarjääri (nii nagu teisedki katalüsaatorid) ja võimaldavad reaktsioonidel toimuda. Ülaltoodud valemid aga näitavad, et *ensüümid küll suurendavad reaktsioonide kiirusi, kuid ei muuda nende tasakaaluseisundit*.

1.11. Keemilise reaktsiooni energeetiline efekt: keemiline potentsiaal

Aine muundumisel ühest keemilisest olekust teise kaasneb energia vabanemine (näit. soojusena) või neeldumine (näit. soojusest). Aine *potentsiaalne keemiline energia*, lühendatult *keemiline potentsiaal* on *suurus mida mõõdetakse reaktsiooni käigus vabanenud (neeldunud) energiaga mooli kohta*. Aine keemilise potentsiaali üks komponent on seotud molekuli sise-ehitusega, peamiselt elektroni ja tuuma vahelise kaugusega, mis võib muutuda reaktsiooni tulemusena, aga lahustes tulevad kõne alla ka teised jõud, nagu näiteks aine ja vee (lahusti) molekulidevahelised tõmbe või tõukejõud. Seda komponenti nimetatakse *standardseks keemiliseks potentsiaaliks* ja tähistatakse μ_0 . Nagu ülalpool nägime, on energeetiline efekt ka igasugusel kontsentratsioonide erinevusel, olgu see siis ühe ja sellesama aine puhul biomembraani erinevatel külgedel või erinevate ainete puhul keemilise reaktsiooni kahel poolel. Nii et kui aine A muutub aineks B, siis summaarne energeetiline efekt oleks

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 + RT \ln \frac{A}{B} \quad (1.59)$$

Kui reaktsioon on keerulisem, näit $A+B \rightarrow C+D$, siis esinevad logaritmis kontsentratsioonide korrutised

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 + RT \ln \frac{AB}{CD} \quad (1.60)$$

Valemitest 1.58 ja 1.59 on näha, et *kui reaktsioonis osalevate ainete kontsentratsioonid (või nende korrutised) on võrdsed (erandjuhul näiteks, kui kõik on ühemolaarsed), ainult siis on reaktsiooni energeetiline efekt võrdne molekulisisesse muutuse poolt põhjustatuga, μ_0* . Reaktsiooni energeetiline efekt läheneb nullile, kui

$$\Delta\mu_0 = -RT \ln \frac{AB}{CD} = RT \ln \frac{CD}{AB}, \quad (1.61)$$

st., kui reaktsioon toimub keemilise tasakaalu lähedal. Tähtis on mõista, et keemilistes protsessides molekulisisesse muutuste poolt põhjustatud energiamuutus viib kontsentratsioonide muutusele, mis põhjustab eelmisega vastupidise energeetilise efekti, ja protsess võib jätkuda ainult kuni reaktsiooni tasakaaluseisundi saabumiseni, juhul kui kui reaktsiooni produkt ei reageeri edasi ja seetõttu ei kao keskkonnast. Metabolismiprotsessides aga on iga reaktsiooni produkt substraadiks järgmisele reaktsioonile, mille tõttu tekib rida rohkem või vähem tasakaaluseisundist eemal olevaid reaktsioone.

Keemilise potentsiaali mõõtühikuks on dzhaul mooli kohta (J mol^{-1}). Tihtipeale aga on bioenergeetilised protsessid seotud mitte ainult molekuli elektronkonfiguratsiooni muutustega, vaid elektroni otsese ülekandega ühelt ainelt teisele. Niisugustes reaktsioonides on keemilise potentsiaali elektriline olemus eriti selge ja seetõttu kasutatakse nende iseloomustamiseks ka elektrilise potentsiaali ühikut. *Kahe punkti elektripotentsiaali vahe on üks Volt kui laengu 1 kulon viimisel ühest punktist teise tehakse tööd 1 dzhaul*. Kuna keemias kasutatakse mitte kulonit vaid mooli, siis ühe mooli elektronide viimisel läbi potentsiaalide vahe 1V ehakse tööd $F = 96500 \text{ J}$. Nii et kui reaktsioonis toimuv keemilise potentsiaali muutus oleks 96.5 kJ mol^{-1} , võiks öelda, et reaktsioonis osalevate ainete redokspotentsiaalide vahe oleks 1 V. 9.65 kJ mol^{-1} oleks vastavalt 0.1 V.

Siiani oleme rääkinud ainult keemilise potentsiaali muutustest, sest molekuli potentsiaalse energia skaala nulli paigutamine on keeruline. Füüsikas loeti potentsiaalne energia nulliks kui elektron asus tuumast lõpmatu kaugel. Keemias ei ole see sobiv, sest see oleks ioniseeritud aine. Seetõttu on keemias kokkuleppeliselt nulliks loetud vesiniku keemiline potentsiaal. Kuna e^- näol on tegemist negatiivse osakesega, siis negatiivsema redokspotentsiaaliga ainetes on e^- energia kõrgem, mida positiivsem on standardne redokspotentsiaal, seda madalam on aine keemiline siseenergia. Ka redokspotentsiaaliga määratud energiamuutus keemilises reaktsioonis on õige ainult võrdsete alg- ja lõppkontsentratsioonide

puhul, siis kui nii elektroni doonor kui ka aktseptor on täpselt poolenisti ioniseeritud seisus, erineva ioniseerituse korral tuleb arvestada ka logaritmi sisaldava kontsentratsiooniliikmega valemis 1.58.

1.12. Keemilise sideme energia

Eelmises lõigus kasutasime väljendit “metabolismi tõukab”. See on kundlik väljend, kuid sisuliselt sugugi mitte vale, sest igasugune energia avaldub ju töös ja töö on nii või teisiti millegi tõukamine. Metabolismi tõukamiseks kasutab loodus universaalset ühendit, adenosiintrifosfaati (ATP). Selle koosseisus sisaldub energiarikas side, mille lagundamisel (hüdrolüüsimisel) energia vabaneb.

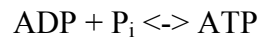
Tuletame meelde keemilise (valents-) sideme olemuse. Valents-side on niisugune e^- paigutus, kus kaks vastupidiste spinnidega e^- tiirlevad (=lainetavad) ümber kahe tuuma. Kvantmehaaniliselt tekib tuumasid kooshoidev tõmbejõud sellest, et e^- lainefunktsioon on kõige tihedam kahe tuuma vahelises alas, tekitades nagu $+ - +$ süsteemi. Klassikalise pildi järgi võib ette kujutada, et $2e^-$ tiirlevad koos (neid seob vastupidine spinn). Kui elektronid on kokku seotud, siis ka neile vastavad tuumad ei saa teineteisest kaugele liikuda.

Vaatleme energia muutust kahe reageeriva aatomi lähenemisel, mis lõpuks seostuvad molekuliks (Joonis ??). Kuni kaks aatomit asuvad teineteisest kaugel, võib nende omavahelise mõju *potentsiaalse energia* lugeda nulliks (mõju ei ole), aatomite kineetiline energia on aga siis maksimaalne. Lähenedes hakkab tunda andma kõigepealt elektronkatete väliste elektronide omavaheline tõukumine. Seda tõukejõudu ületades potentsiaalne energia suureneb, muutudes positiivseks, kineetiline energia aga vastavalt väheneb, s.t. molekulid lähenevad inerti tõttu ja tõukejõudude väljas kiirus aeglustub. Kui algkiirus oli küllalt suur võivad elektronid üksteisele nii lähedale sattuda (potentsiaalne energia saavutab maksimumi), et antiparalleelsete spinnidega elektronid paarduvad, moodustades valents-sidme, ja nende poolt põhjustatud tõmbejõud hakkab domineerima ülejäänud e^- tõukjõudu ületades. Seejuures väga lähedal elektronpilvede tõukumine isegi väheneb, sest elektronide lainefunktsioonid asuvad nagu üksteise sees. Valents-sideme tõmbejõu sfääris hakkab potentsiaalne energia uuesti kahanema, kineetiline seevastu aga suurenema. Tuumade teatud omavahelise kauguse puhul saabub potentsiaalse energia miinimum, aga loomulikult uuesti kineetilise energia maksimum. Tuumade edasisel lähenemisel muutub sisemiste elektronide ja tuumade eneste tõukejõud nii suureks, et see pidurdab lähenevad aatomid, tekitades uue potentsiaalse energia maksimumi ja kineetilise energia miinimumi. Kui selles seisus aatomipaar energiat ära ei anna, siis stabiilset molekuli ei moodustu, vaid lähenemisprotsess pöörduv eemaldumisprotsessiks. Energia jäävuse seaduse kohaselt oleks protsessi lõppseis sama mis algseis, ainult vastupidise kiiruse suunaga: aatomid eemalduks teineteisest pärast pörkumist.

Valents-sideme seisundis olles saab aatomipaar aga energiat ära anda, kas pörgates naabermolekuliga, kvanti kiirates, või siis lihtsalt kandes energia üle teisele vabastastmele, muutes selle moodustunud molekuli liikumise-energiaks. Niimoodi stabiliseerub valents-sidemega seotud potentsiaalse energia miinimumi seisund. Pange tähele, et ülearune energia muutub just kogu molekuli energiaks, mitte uuesti nendesamade aatomite kineetiliseks energiaks, mis reaktsiooni astusid. Reageerivad aatomid on oma kineetilise energia abil ületanud nn. aktivatsioonenergia barjääri ja moodustanud stabiilse molekuli. Uus potentsiaalse energia miinimum, mis vastab molekuli olekule, võib olla kas madalam või kõrgem kui aatomite esialgne potentsiaalse energia nivoo (selle lugesime nulliks). Kui lõppnivoo on madalamal kui algnivoo, siis selles reaktsioonis vabaneb energiat (ka see muutus molekulide liikumise energiaks, soojuseks). Kui lõppnivoo on kõrgem kui algnivoo, siis reaktsioonis kokkuvõttes neeldus kineetilist energiat, s.t. osa aatomite esialgsest kineetilisest energiast ei muutunud mitte molekuli kineetiliseks energiaks, vaid jäi molekulisiseseks potentsiaalseks energiaks. Niisuguse reaktsiooni tulemusena segu jahtub, molekulide kineetiline energia väheneb.

Ülaltoodud mudel ei kehti mitte üksnes molekuli moodustumise puhul kahest aatomist, vaid ka keerulisemate keemiliste reaktsioonide puhul, mis toimuvad molekulide vahel, ja mille tulemusena

moodustuvad uued, veel keerulisema ehitusega molekulid. Molekulide moodustumise puhul aatomitest on molekuli potentsiaalne energia tavaliselt negatiivsem kui reageerivate aatomite oma (energiat vabaneb). Molekulidevaheliste reaktsioonide puhul esineb nii algseisust madalamat kui ka kõrgemat lõppseisundit. Meie kursuse objektiks on ATP moodustumine ADP fosforüülimise tulemusena



Selles reaktsioonis on lõppseis 30.5 kJ mol^{-1} võrra kõrgem kui algseis, seega ülatoodud mudeli kohaselt ATP-s on salvestunud osa ADP ja P_i esialgsest kineetilise energiast. Vaadates aga nende reaktantide puhul tegelikke energiaväärtusi (Joon. ??), näeme, et ATP energia lõppväärtus on $30.5/2.4 = 13$ korda kõrgem RT -st, aga vahepealne aktivatsioonibarjäär ületab RT kuni 160 korda. Siit on näha, et isegi kui aktivatsioonibarjäär õnnestuks ensüümi abil täielikult kaotada, on ainult osa $e^{-13} = 2.2 \times 10^{-6}$ kõigist molekulidest reaktsioonivõimeline, reaktsiooni tasakaal on tugevasti nihutatud $\text{ADP} + \text{P}_i$ suunas. Edaspidi vaatleme, kuidas loodus on ATP sünteesi energeetilised probleemid lahendanud, praegu aga tutvume ATP ja teiste energiarikaste ainete keemilise ehitusega.

1.13. ATP ja “energiarikka” sideme olemus

Energiarikas side ei ole kuigivõrd teistsugune võrreldes tavalise valents-sidemega, erinevus on vaid seotud seisundi tunduvalt kõrgemas energianivoos eraldi substraatide energiaga võrreldes. Seejuures ei ole ATP sugugi mitte kõige kõrgema energiaga (Joonis ??), vaid tema laialdane kasutatavus metabolismis tuleneb rohkem energiarikka sideme ülekandevõimalusest, fosfaatrühma ülekande teel. Kõikide energiarikaste sidemete sisuks on molekulis valitsev sisemine pinge, kus teatud molekuli osa eemaletõukavad jõud on tasakaalustatud valents-sidemega, mis on siis tugeva venituse all. Sideme katkedes (näit. selle hüdrolüüsil) lendavad molekuli osad laiali. ATP energiarikkuse põhjused ei ole lõpuni selged, ilmselt on tegu paljude tegurite koosmõjuga, mis annavad piisava summaarse efekti. Kõigepealt, ATP molekulis on rida O aatomeid paigutatud lähestikku lineaarses struktuuris. Olles olemuselt elektronegatiivsed, veel enam, olles negatiivsed ioonid pärast H^+ dissotsiatsiooni kõrgematel pH väärtustel, valtseb O aatomite vahel tugev tõukejõud, mis püüab fosfaatrühmi üksteisest lahku tõugata. Sellest seisukohast lähtudes on ATP nagu laetud vedrupüüs, mille kokkusurutud vedru hoiab lahti hüppamast vaid trikkel, antud juhul –O- sild P aatomite vahel. Niisugune võimalus PO_3^{2-} rühma välja “tulistada” ja sihtida seda teiste ühendite külge annab võimaluse fosfaatrühma üle kanda, märgistades ja energiseerides niimoodi metaboliite. Kuna ATP energiseeritus on osaliselt tema ioniseerituse tulemus, siis sõltub fosfaatrühma seose-energia keskkonna pH-st, olles väiksem happelises keskkonnas. Kui aga välised positiivsed laengud asetada negatiivsete O aatomite vahele või lähedale, võib tõukejõud muuta hoopis tõmbejõududeks. Seda ilmselt kasutabki ATP süntaas, kus ensüümil valitsevas keskkonnas on reaktsioon nihutatud hoopiski ATP sünteesi suunas, energiarikkus tekib alles siis, kui ATP tõugatakse ensüümi positiivsetelt laengutelt eemale, vesikeskkonda. Ilmselt fosfaatrühma ülekande võime ja võimalus sideme energiat varieerida ensüümi keskkonnaga ongi ATPst teinud universaalse bioloogilise energiakandja, kuigi tema seose-energia absoluutväärtus ei ole kaugeltki mitte kõige suurem.