

# Kimyasal Prosesler Arası Serbest Enerji Transferi

Evrendeki olayların akış yönünün belirlenebilmesi hem teorik hem de pratik olarak önem taşımaktadır.

Hareket yönünü öngörmek için kullanılan matematiksel ifadelerde kuvvetler veya enerjiler kullanılabilir.

Az sayıda parçacıktan oluşan sistemlerde ister kuvvetler ister enerjiler kullanılarak cisimlerin hareket yönü hesaplanabilir.

Kimyasal süreçlerde yer alan parçacıkların sayısı ise çoğu zaman her bir parçacığı etkileyen kuvvetleri tek tek hesaplamaya olanak vermeyecek kadar çoktur. Bu durumlarda genellikle farklı durumlar arasındaki potansiyel enerji farkları olayların akış yönünü belirlemek için kullanılır.

Kimyasal süreçlerin hangi yönde ilerleyeceğini hesaplamak için kullanılan potansiyel enerjilere örnek olarak iç enerji, entalpi, Gibbs serbest enerjisi ve Helmotz serbest enerjisi verilebilir.

Biyokimyasal süreçlerin hangi yönde ilerleyeceğini hesaplamak için genellikle Gibbs serbest enerjisi kullanılır. Burda sisteme dışardan uygulanan basıncın sabit olduğu varsayılır. Gerçekte hem canlılarda hem de ağız atmosfere açık bir deney tüpündeki reaksiyonlar bir atmosfer basıncında gerçekleşmektedir.

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

Bu ifadede

$\Delta$  = İki duru arasındaki fark

G = Gibbs serbest enerjisi

H = Entalpi

T = Kelvin cinsinden sıcaklık (Mutlak sıcaklık)

S = Entropi

Gibbs serbest enerji formülü termodinamik bir fonksiyondur. Diğer bütün termodinamik ifadeler gibi o da terodinamik yasalarına dayanmaktadır. Bizim konumuz için birinci ve ikinci yasa yeterlidir:

İzole sistemlerde gerçekleşen süreçlerde

1. Enerji korunur
2. Entropi artar

Gibbs serbest enerji formülündeki  $\Delta H$  (entalpi farkı) iki durum arasında atomların konfigürasyonundaki değişiklik sonucu oluşan bağ enerjilerindeki değişikliklerden kaynaklanmaktadır.  $\Delta S$  (entropi farkı) ise klasik termodinamikte gözlemsel olarak bulunmuş bir değişken, istatistiksel termodinamikte ise iki durum arasında sistemin alabileceği durumların sayısı ile ilgili olasılıksal bir değişkendir. Birimi enerji / sıcaklıktır. Bu nedenle sıcaklıkla (T) çarpıldığında bir enerjiye yol açar.

Reaksiyona giren moleküller ve konsantrasyonları entalpi ve entropiyi belirlediğinden Gibbs serbest enerjisi bunların da fonksiyonudur. Bu formülasyonu biraz daha ilerde göreceğiz.

$\Delta G$  (Gibbs serbest enerji farkı) kimyasal olayın yönünü belirlemek için kullanılır:

$A \rightarrow B$  kimyasal reaksiyonu verilmiş olsun. Reaksiyonun iki tarafı arasında

$\Delta G < 0 \rightarrow$  Reaksiyon kendiliğinden ilerler (A azalır B artar)

$\Delta G > 0 \rightarrow$  Reaksiyon ters yönde kendiliğinden ilerler (B azalır A artar)

$\Delta G = 0 \rightarrow$  Denge durumu (Ekilibrium – A ve B’ni konsantrasyonları değişmez)

Gibbs serbest enerji farkı sistemin denge pozisyonundan uzaklığının bir ölçüsüdür. Dengeden uzak olan sistem kendiliğinden denge durumuna doğru ilerler.

Örneğin:

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + ısı$  reaksiyonunda sağ taraftaki moleküllerdeki Gibbs serbest enerjisi soldakilerden daha az olduğu için  $\Delta G < 0$  ‘dır ve reaksiyon soldan sağa doğru ilerler.

Gibbs serbest enerjisinin reaksiyona giren moleküller ve konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olduğunu söylemiştik. Örneğin  $A \rightarrow B$  kimyasal reaksiyonu için:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[B]_i}{[A]_i}$$

Burada  $\Delta G$  Gibbs serbest enerji farkını,  $\Delta G^o$  ise Standart Gibbs serbest enerji farkını göstermektedir.  $\Delta G^o$  standart koşullarda reaksiyona katılan moleküllerin 1 Molar konsantrasyonda olduğu durumdaki Gibbs serbest enerji farkıdır. R gaz sabitini, T kelvin cinsinden sıcaklığı, ln doğal logaritmayı,  $[A]_i$  ve  $[B]_i$  A ve B’nin o an ki konsantrasyonunu belirtmektedir.

Sistemin dengeye geldiğindeki konsantrasyonların oranına  $K_{eq}$  (Denge sabiti) dersek

$$K_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad \text{Denge durumunda } \Delta G = 0 \text{ olacağından}$$

$$0 = \Delta G^o + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right)}$$

### Serbest enerji keneti (transferi)

$\Delta G < 0$  olduğunda reaksiyonun kendiliğinden (spontan olarak) ilerleyeceğini öğrendik. Bu durum yüksekten bırakılan bir taşın aşağı doğru düşmesiyle tamamen analogdur. Her iki durumda da yüksek potansiyel enerji düzeyinden düşük enerji düzeyine doğru bir hareket vardır. Ancak hücre biyokimyasında yer alan bazı reaksiyonlara izole olarak baktığımızda garip bir durumla karşılaşabiliriz. Örneğin hücre içine giren glukoz fosforile olarak glukoz-6 fosfat’a dönüşmektedir. Bu reaksiyonu şu şekilde yazarsak garip bir durumla karşılaşırız

Glukoz + Pi → Glukoz-6-fosfat (Pi inorganik fosfat)

Bu reaksiyon endorjeniktir yani normal hücre içi konsantrasyonlarında Gibbs serbest enerji farkı pozitiftir ( $\Delta G > 0$ ) ve kendiliğinden ilerleyemez. Biyoloji fizik yasalarının dışına çıkmadığına göre burda daha karmaşık bir durum söz konusudur. Şimdi ikinci bir reaksiyonu göz önüne alalım

ATP → ADP + Pi

Adenozin trifosfat'ın (ATP) Adenozin difosfat (ADP) ve fosfat'a (Pi) ayrışması reaksiyonu egzorjeniktir yani normal hücre içi konsantrasyonlarında Gibbs serbest enerji farkı negatiftir ( $\Delta G < 0$ ) ve kendiliğinden ilerler. Bir enzim bu iki reaksiyonu birbirine kenetleyerek tek bir reaksiyona dönüştürebilir

Glukoz + ATP → Glukoz-6-fosfat + ADP

Bu reaksiyonu egzorjeniktir yani normal hücre içi konsantrasyonlarında Gibbs serbest enerji farkı negatiftir ( $\Delta G < 0$ ) ve kendiliğinden ilerler.

Bu ender bir durum değildir. Canlının yaşamını sürdürebilmesi için sürekli olarak enerji salıveren kendiliğinden ilerleyebilen reaksiyonların ilerlemesi için enerji gerektiren reaksiyonlara kenetlenmesi gerekir. Bunu da enzimler sağlar.

Enzimlerin gerçekleştirdiği daha iyi bilinen diğer şeyse reaksiyonları hızlandırmalarıdır (katalitik etki). Gibbs serbest enerji farkının negatif olması reaksiyonun kendiliğinden ilerleyeceğini gösterir ama reaksiyonun ne hızla ilerleyeceğini göstermez. Reaksiyonun ne hızla ilerleyeceğini belirleyen faktör aktivasyon enerjisidir. Enzimler reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonları hızlandırırlar.

### **Kaynaklar**

Lehninger Principles of Biochemistry Sixth Edition sayfa 20-29 Physical Foundations