

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 kg leiba sisaldab 2150 kcal, 1 kg bensiini 11000 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 taimefüsioloogia õppetooli laboris).

Kiired väljalöögid rohevindi hingamises näitavad, et metabolism on reguleeritav vastavalt energiatarbele, mis linnul ka magades on aeg-ajalt häiritud. Taimes on muutused palju aeglasemad. Käesolevas kursuses tutvumegi energeetilise metabolismiga heterotroofides ja autotroofides, ennekõike aga energia füüsikalise olemusega ja selle avaldumisega biokeemilistes reaktsioonides.

1. ENERGIA , TÖÖ ja MOLEKULID

1.1. Energia ja töö

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

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

kus f on jõud, s teepikkus ja α jõu ja liikumissuuna vaheline nurk.

Töö ühik on džaul (inglise füüsiku Joule nimest), [J] = [N]x[m]. Džaul 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, $50 \times 9.8 \times 1 = 490$ J. Kui vesi langeb 20 m kõrguses joas käivitades turbiini, siis iga kg vett teeb tööd $20 \times 9.8 = 196$ J. Kui elektron liigub tuumale lähemale, siis elektriline tõmbejõud teeb tööd (kiirendades elektroni liikumist).

1.2. Võimsus

Tihti iseloomustame nähtusi sõnaga “võimas”.

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

$$N = \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad (1.2)$$

Võimsust kasutatakse näit. mootorite ja küttekehade hindamisel, teadmaks kui palju tööd need suudavad ajaühikus teha. Võimsuse ühik on Watt [W] = [J] [s]⁻¹ : üks džaul 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. Bioloogias määrab just võimsus tihti organismi edukuse konkurents. Spordis on see kõige selgem.

1.3. Energia liigid, energia jäävus

Energia on keha võime teha tööd, kuid millegipärast ta seda veel ei tee. Tööd veel ei tehta, sest puudub üks kahest tööks vajalikust komponendist, kas jõud või teepikkus, kuigi teine kahest on olemas. Näiteks, kui keha asetseb gravitatsiooniväljas, kuid veel ei liigu, siis jõud mõjub, kuid teepikkus puudub. Niisugusel kehal on potentsiaalne energia (näit. kõrgel tammi taga asetsev vesi, mis veel ei lange). Aga kui keha liigub inertsiaalselt, kuid ei kohta mingit teist keha, siis liikumine on, kuid jõudu veel mitte. Niisugusel kehal on kineetiline energia. Näiteks vesi kukub, kuid ei ole veel tabanud turbiini laba.

Energiat on seega 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 inertsi jõud koos inertse edasiliikumisega teevadki tööd. Jõuväljas asuv keha võib teha tööd siis, kui muudab oma asendit.

Energia jäävuse seadus on looduse põhiseadus: *Energia ei teki ega kao, vaid muundub ühest liigist teise*. Seega, looduses toimub kineetilise energia muundumine potentsiaalseks ja potentsiaalse energia muundumine kineetiliseks. Selline muundumine on looduse olemise põhimõte. Kõik kehad võnguvad ja tiirlevad üksteise ümber. Tuletame valemid kineetilise ja potentsiaalse energia arvutamiseks.

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. Keha lükkamisel tehtud töö = energia:

$$A = E_k = fs \quad (1.3)$$

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

$$v = \sqrt{2as}, \text{ kust } s = \frac{v^2}{2a} \quad (1.4)$$

Teades, et $a = \frac{f}{m}$ (Newtoni teine seadus), asendame selle ja saame

$$s = \frac{v^2 m}{2f} \quad (1.5)$$

Nüüd on selge, et

$$E_k = \frac{fmv^2}{2f} = \frac{mv^2}{2} \quad (1.6)$$

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. Pöörake tähelepanu, et auto kiiruse suurenemisel kaks korda suureneb kineetiline energia neli korda! Niisugustel deformeerivatel põrgetel muutub kineetiline energia kõigepealt deformatsiooni potentsiaalseks, kuid seejärel kiiresti soojuse kineetiliseks nergiaaks. Kineetiline energia muutub potentsiaalseks energiaks kui liikuvat keha peatab jõuväli, näiteks kui viskame kivi ülespoole ja see teatud kõrgusel seisatub, et siis alla langedes potentsiaalne energia jälle kineetiliseks muutuks. 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 .

$$E_p = A = fs = mgh \quad (1.7)$$

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

$$E = E_p + E_k = mgh + \frac{mv^2}{2} \quad (1.8)$$

Näiteks kõrguselt h kukkuvat keha kiiruse leiame teades et kukkumise lõpuks

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = mgh, \text{ kust } v = \sqrt{2gh} \quad (1.9)$$

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

Eelmised 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 kauguse muutumisega. 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 Päikesesse. Loodust stabiliseerib see, et kehad tiirlevad üksteise ümber, nii et kesktõmbejõud ja kesktõukejõud on võrdsed ja radiaalsuunalist kiirendust (jõudu) ei esine. Õigemini ei ole tiirlemine alati täpselt ringjooneliseks vaid elliptiline, sel juhul on tegemist tiirlemise ja võnkumisega korruga. Selles mõttes võiks öelda, et kehad kukuvad üksteise poole küll, aga üksteisest mööda. Allpool vaatleme siiski ainult lihtsamat, ringjoonelise tiirlemise juhtu. Kasutades füüsikast teadaolevaid valemeid gravitatsioonilise (elektrilise) kesktõmbejõu ja inertiaalse kesktõukejõu kohta saab nende tasakaalutingimustest tuletada, kui suur on tiirleva keha potentsiaalne, kineetiline ja summaarne energia.

(Bio-)keemilise energia on peamiselt potentsiaalne. Mingis molekulis elektronid paiknevad tuuma jõuväljas tuumast mingisugusel kaugusel. Kuni nad ei muuda oma (keskmist) kaugust tuumast, siis tööd ei tehta ja molekulil on mingisugune potentsiaalne energia. Elektronid küll ei ole paigal, vaid tiirlevad pidevalt ümber tuuma, kuid see liikumine on jõuga risti ja tööna ei avaldu ($\cos 90^\circ = 0$). Kui elektron hüppab ühelt orbitaalilt teisele, siis tema kaugus tuuma suhtes muutub ja sel hetkel muutub potentsiaalne energia tööks, „energia vabaneb“, nagub tavatsetakse öelda energia tööks muundumise kohta. Teades elektronile mõjuvat jõudu ja kauguse muutust, on võimalik arvutada, kui palju tööd tehakse elektroni orbitaali muutusega seoses. Siin tuleb aga arvestada kahte asja. Esiteks ei saa lihtsat korrutustehet kasutada töö arvutamiseks, sest jõud muutub kauguse muutusega koos. Teiseks, erineva kaugusega orbitaalidel on ka elektroni tiirlemisenergia erinev. Seega, osa elektroni kauguse muutusega vabanevast energiast peab paratamatult minema tiirlemise energiasse, keemilise energiana saab vabaneda ainult osa. Vaatlemegi järgnevas nede osade arvutamist.

1.4.1. Töö ebahühtlases jõuväljas

Nii elektrivälja kui ka gravitatsioonivälja tugevus (mõjuv jõud) kirjelduvad ühe ja sellesama seadusega:

$$\text{gravitatsiooniväli: } f = k_g \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad \text{ja elektriväli: } f = k_e \frac{e_1 e_2}{r^2} \quad (1.10)$$

kus m on keha mass, e on keha laeng (indeksid näitavad esimese ja teise keha oma eraldi), r on nendevaheline 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. Näiteks nii defineeriti füüsikas varem kasutatud CGSE süsteemi laenguühik, kus kaks ühiklaengut tõmbusid 1 cm kauguselt jõuga 1 düün, dn. SI süsteemis 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 ja kineetilise energia tiirlemisel tsentraalsümmeetrilises elektriväljas. Kuna jõud on tugevasti kaugusest sõltuv, siis potentsiaalse energia leidmiseks tuleb kindlasti rakendada integreerimist. Laengu liikumisel elektriväljas väga lühikesel teepikkusel tehtud töö on

$$dA = f dr = k_e \frac{e_1 e_2}{r^2} dr \quad (1.11)$$

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

$$E_p = A = \int_{r_1}^{r_2} dA = \int_{r_1}^{r_2} k_e \frac{e_1 e_2}{r^2} dr = k_e e_1 e_2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = -k_e e_1 e_2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) = k_e e_1 e_2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.12)$$

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 tsentrile 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 lõpmatusle, seega jääb kokkuleppeliseks nulliks nivoo, kus laengud asetsevad teineteisest lõpmatu kaugel. Lähenedes aga nende potentsiaalne energia kahaneb, seega muutub negatiivseks, ja läheneb miinus lõpmatusle 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

$$E_p(r_2) = -\frac{k_e e_1 e_2}{r_2} \quad (1.13)$$

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.

1.4.2. Jõudude tasakaal ringjoonelisel tiirlemisel: elektroni kineetiline energia

Elektron ei lange aga 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:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{k_e e^2}{r^2} \quad (1.14)$$

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

Eelmisest valemist saab leida elektroni kineetilise energia tiirlemisel kaugusel r tuumast.

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{k_e e^2}{2r} \quad (1.15)$$

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

$$E_p = -\frac{k_e e^2}{r}, \quad (1.16)$$

ja summaarne energia

$$E_k + E_p = -\frac{k_e e^2}{r} + \frac{k_e e^2}{2r} = -\frac{k_e e^2}{2r} \quad (1.17)$$

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, fluorestsents), või kandub üle mõnele naaberaatomile, tõstes selle elektroni vastavalt kõrgemale energianivoole (ergastuse ülekanne), või eraldub soojusena, s.o. muutub aatomi translatoorseks (kulgevaks) liikumiseks. Galvaani elemendis muutub elektroni üleminekuenergia otse "elektrienergiaks", põhjustades elektroodidel potentsiaalide vahe tekkimise. 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 nn. Bohri raadiused, kui kaugel tuumast saab e^- tiirelda H aatomis:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_e e^2 m_e} \quad (1.18)$$

Aatomi raadiuse arvutamiseks kasutame järgmisi konstantide väärtusi:

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

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

Vesiniku aatomi elektroni ringorbiidi läbimõõt põhiseisundis on umbes 1 Å, ergastusseisundites aga 4, 9, jne Å (võrdeliselt n^2). Kvantmehaaniliste lainefunktsioonide suhtes aga on see Bohri raadius umbes eksponenditeguri 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 vastavalt tuumale lähemal.

1.4.3. Seosed mehaanilise, elektrilise ja optilise energia vahel.

Nagu öeldud, võib elektroni orbitaali muutusel energia vabaneda kas elektrienergiana, valgusena või siis soojusena. Soojusenergia on mehaanilise energia eriliik ja seda vaatleme allpool. Siin aga leiame seosed mehaanilise, elektrilise ja valgusenergia vahel.

Elektrienergia on laengu potentsiaalne energia elektriväljas, lühendatult „potentsiaal“. Kuna potentsiaalse energia nullnivoo on kokkuleppeline, siis tavaliselt räägitakse potentsiaalide vahest. Potentsiaalide vahe mõõtühikuks on Volt (V). *Elektriväljas kahe punkti potentsiaalide vahe on 1 Volt kui laengu 1 Kulon üleviimisel ühest punktist teise tehakse tööd 1 Džaul.* Näiteks võrgupistikus kahe traadi potentsiaalide vahe on 220 V. Kui suured potentsiaalide vahed on aga aatomis elektroni orbitaalide vahel?

Nende arvutamiseks tuleb arvutada ühe elektroni energiateg vahed kahel orbitaalil ja korrutada elektronide arvuga Kulonis. Kuna $1 e^- = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ siis $1 \text{ C} = 6.242 \times 10^{18} e^-$. Arvutame energia muutuse orbitaali vahetusel, näiteks kui mõnes suuremas molekulis e^- liigub raadiusest 5 Å raadiusele 10 Å:

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

Ühe e^- kohta on energiavahe $1.15 \times 10^{-19} \text{ J}$, millele vastab potentsiaalide vahe 0.72 V. Viimane saadi korrutades ühe e^- energia elektronide arvuga Kulonis. Suuremate orbitaalide vahelised energiad vastavad umbes 1 Voldile või vähem. Vesiniku täielik ionisatsioonipotentsiaal oli aga 13.5 V nagu füüsikakursuset mäletame. Kasutatakse veel energia (töö) ühikut elektronvolt. 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 $1 e^- = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$.*

Keemias ja bioloogias aga kasutatakse molekulide ja ka elektronide hulga mõõtühikuna mooli. Moolis on 6.023×10^{23} elektroni, ehk 96500 korda rohkem kui Kulonis. Arvu $F = 96500$ nimetatakse Faraday arvuks ja see tuleb arvesse kõigis elektrokeemilistes arvutustes, kus aine hulga mõõtühikuks on mool. Peame meeles, et *ühe mooli elektronide liikumisel läbi potentsiaalide vahe 1 V tehakse tööd 96500 J.* Ehk, kui reageerib 1 mool ainet üleminekupotentsiaaliga 1 V, siis „vabaneb“ energia 96.5 kJ. 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.*

Elektromagnetilist kiirgust iseloomustatakse tema lainepikkusega. Nähtava valguse lainepikkus on vahemikus umbes 400 – 700 nm. Valgus tekib ja levib kvantidena, mille energia võrdub vastava elektroni orbitaalidevahelisel üleminekul vabaneva energiaga. Arvutame, kui suur on kvandi energia ja kui suur orbitaalipotentsiaalide vahe sellele vastab.

Plancki valem väidab, et kvandi energia

$$E = h\nu, \tag{1.19}$$

kus ν (kreeka nüü) on valguse võnkesagedus. Võnkesagedus ja lainepikkus on omavahel seotud valguse levimise kiiruse $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ kaudu

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.20)$$

Selle valemi kohaselt oleks punase valguse kvandi energia

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{680 \cdot 10^{-9}} = 2.923 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1.21)$$

1 mooli kvantide energia oleks 176066 J, millele vastaks elektroni ülemineku potentsiaalide vahe 1.825 V. Sinisel kvandil oleks vastavalt suurem energia, nii mitu korda kui palju tema lainepikkus on väiksem (näit $680/400 = 1.7$ korda).

Nagu näeme, on valguskvandi energia suhteliselt suur, sellele vastavad potentsiaalide vahed 2-3 V, mooli energia aga ulatub 200-300 kJ –ni. Teades, et tüüpiliste keemiliste reaktsioonide energiamuutus on mõnikümmend kJ, näeme, et valgusel on piisvalt energiat, et sellest saaks alguse keemiliste reaktsioonide ahel nimega Elu.

1.5. Soojusenergia

Elu vajab oma olemasoluks soojust. Soojus tundub eriline energialiik olevat, tegelikult ta seda siiki ei ole. *Soojus on kehade molekulide juhusliku liikumise kineetilise energia makroskoopiline väljendus.* Soojusliku kineetilise energia oluline erinevus on liikumise suunaline hajusus.

Soojuse mõistmiseks on lihtsaim alustada gaasist. Füüsikakursuses leidsime, et gaasi rõhk on otseses seoses gaasi molekulide keskmise kineetilise energiaga

$$p = \frac{2}{3} n_0 \frac{\overline{mv^2}}{2} \quad (1.22)$$

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

$$n_0 = \frac{N_a}{V_0} \quad (1.23)$$

ja siis võime viimase valemi kirjutada kujul

$$pV_0 = \frac{2}{3} N_a \frac{\overline{mv^2}}{2} = RT \quad (1.24)$$

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

$$E_k = N_a \frac{\overline{mv^2}}{2}, \quad (1.25)$$

siis

$$E_k = \frac{3}{2} RT \quad (1.26)$$

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 ruumitelje suunaline liikumise komponent kannab energiat $RT/2$ ja koordinaattelgi on kolm. Kaheaatomsetes molekulides võivad aatomid (lisaks molekuli translatoorsele liikumisele) veel omavahel võnkuda ja tiirelda. Need kaks viimast

liikumisvõimalust kannavad aga kumbki kahekordse hulga energiat, sest v]nkumistes kineetiline energia võrdub keskmiselt potentsiaaliga, vabadusastmetes tasakaalustub aga kineetiline, olles kõikil $1/2RT$. Kaheaatomse molekuliga gaasi mooli kineetiline energia on seega $5/2RT$, koguenegia aga $7/2RT$. 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 meeles suuruse RT väärtuse toatemperatuuril:

$$RT = 8.315 \cdot 293 = 2436 \text{ J/mol} = 2.436 \text{ kJ/mol} \quad (1.27)$$

Selle suurusega tuleb võrrelda keemilistes reaktsioonides mooli kohta vabanevat või nõutavat energiat, et mõista nende kulgemise võimalikkust toatemperatuuril. Kuna bioenergeetikas sageli on tegemist elektroni 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 redokspotentsiaalide vahega voltides: RT (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 bioloogiline energiaringe algab valguse neeldumisega klorofüllis fotosünteesi käigus, siis võrdleme RT veel valguse kvandi energiaga. Punase kvandi (lainepikkus 680 nm) energia on 1.8 eV, seega tõusis elektron klorofüllis punast kvanti neelates 1.8V võrra negatiivsemale potentsiaalile. RT (=25.3mV) moodustab ainult 1.4% punase kvandi energiast. RT võrra erinev energia väljenduks lainepikkuse muutusena 1.4% võrra ehk 680 nm juures 9.6 nm võrra. Kuna keskmiselt nii suur energia on toatemperatuuril pidevalt olemas ja kandub orbitaalidele üle molekulide pörgetes, siis ei saagi aatomid (molekulid) kiirata ega neelata enam kindlat lainepikkust, vaid neeldumisribade laiuseks kujuneb keskmiselt 10 nm.

Energiale $RT = 2436 \text{ J/mol}$ vastaks õhus molekulide ruutkeskmine 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).

1.6. Vabadusastmete arv, entroopia

Kuigi tuletasime temperatuuri ja molekulide liikumise kineetilise energia vahelise seose gaaside jaoks, on temperatuuride tasakaalu korral energiad vabadusastme kohta samal temperatuuril samasugused ka vedelikes ja tahketes kehaes (tahkistes). Molekulide vabadusastmete arv gaasides, vedelikes ja tahkistes on aga erinev.

Mida suurem on aine soojusmahtuvus mooli kohta, seda hajusam, suuremate sisemiste liikumisvõimalustega on tema molekuli sisestruktuur. Vabadusastmete arv paljuaatomilise molekuli jaoks on keeruline arvutada seoses sellega, et omavaheliste mõjude määr suure molekuli erinevate osade vahel võib olla erinev. Pigem kasutatakse mõõdetud soojusmahtuvust vabadusastmete arvu määramiseks. Näiteks, 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 üsna lähedaselt $2x R/2$ ($R = 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) saame vabadusastmete arvuks umbes 9. See on üsna lähedaöl kolmeaatomilise molekuli teoreetilisele väärtusele $3x3-1=8$.

Vabadusastmete arvu nimetatakse veel *entroopiaks*. "Vabadus" entroopilises mõistes tähendab mingi juhusliku liikumise võimalust. Kui näiteks üheaatomisel gaasil on liikumine võimalik kolme koordinaadi suunas, siis ühes suunas paiskuv molekulide juga, samuti nagu paralleelne footonite kimp, või elektronide voolamine juhtmes kindlas suunas, omavad praktiliselt ühe vabadusastme. Nii ongi kindlasuunalise liikumisega süsteemis entroopia madalam kui kolmesuunalise liikumisvõimalusega. Vee näitest nägime, et molekulidevaheliste jõudude põhjustatud võnkumised ja tiirlemised lisavad entroopiat veelgi.

Mingi molekulaarse süsteemi temperatuur on seega määratud ühelt poolt sellele antud summaarse energiahulgaga U , teiselt poolt aga vabadusastmete arvuga, mille vahel see energia ära jaotub.

Vabadusastmete arvu suurendamist välise magnetvälja kaotamise tõttu kasutatase väga madalate temperatuuride saamiseks. Objekt jahutatakse maksimaalselt magnetvälja olemasolul, mis korrastab objekti sisestruktuuri, siis aga magnetväli kaotatakse ja seegi vähene energia, mis veel süsteemis oli, jaotub suurema hulga vabadusastmete vahel, langetades temperatuuri. Sisuliselt oleks nagu suurendatud süsteemis olevat sõltumatute osakeste arvu.

Nagu öeldud, on soojuse eripära see, et 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

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.28)$$

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 (lahusti) molekule. Tuletame meelde, et 1M vesilahuses 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 pinnalühikule jõud p (rõhk on pinnalühikule 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. Töö arvutamine oleks lihtne, kui gaasi rõhk jääks ruumala muutudes 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 ühe mooli gaasi ruumala väikesel muutusel on

$$dA = p dV . \quad (1.29)$$

Gaasi olekuvõrrandist saame rõhu avaldada ruumala kaudu:

$$p = \frac{RT}{V} . \quad (1.30)$$

Asendades ja tuues konstantsed liikmed integraali ette saame

$$\int_{V_1}^{V_2} dA = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT(\ln V)_{V_1}^{V_2} = RT(\ln V_2 - \ln V_1) = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.31)$$

Gaasi olekuvõrrandit kasutades saab avaldada sellesama töö ka alg ja lõpprõhkude kaudu:
Kuna konstantsel temperatuuril rõhk ja ruumala on pöördvõrdelised, siis

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.32)$$

ja

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.33)$$

Gaasi kokkusurumisel tehtava töö puhul oleks nagu ühikuks RT ja ühikute arvuks loomulik logaritmi rõhkude suhtest. Näiteks mõned \ln väärtused

p_1/p_2	$\ln(p_1/p_2)$
2	0.693
5	1.609
10	2.303
20	2.996
50	3.912
100	4.605

Viimast valemit kasutame allpool, et leida rakumembraanil ainete kontsentratsioonide erinevusest tulenevat energiat, nn. membraani energiseeritust. Valemi 1.33 võib ka teisiti kirjutada:

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-\frac{A}{RT}} \quad (1.34)$$

Sellisel kujul saab valemit võrrelda allpool tuletatava Boltzmanni jaotusega.

1.7. Biomembraani energiseeritus

Rakud ja organellid on ümbritsetud membraaniga, mis kujutab endast lipiidmolekulide kaksik-kihti, kus hügrooskoopseid sabad on vastakuti ja hügrofiilsed pead on pööratud väljapoole. Membraani paksus on umbes 70 Å ja puhtakujulise lipiidmoodustisena see ei juhi elektrit (elektrone ega ioone) ega ole läbitav isegi mitte vee molekulidele. Membraanis paiknevad, seda läbides, valgumolekulid (membraani läbivad α -spiraalid), mis võimaldavad mõningat vee liikumist (on ka spetsiaalsed vee kanalid), kuid mitte elektri juhtivust, sest *ioonid, kuigi ise mõõtmel väikesed, on ümbritsetud polaarsete vee molekulide mitmekordse kihiga ja seetõttu 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 juhtivuskanalid, tehes seejuures ka mingit tööd (kui mitte muud, siis genereerides soojust). Tüüpilisteks erineva kontsentratsiooniga aineteks on näiteks Na^+ , K^+ ja H^+ ionid. 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 mõnikümne 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

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (1.35)$$

kus on arvestatud, et kontsentratsioonide (tiheduste) suhe on sama nagu rõhkude suhe. Tabelis on näited energia suurusest erinevate kontsentratsioonide suhete puhul (kJ mol^{-1})

C1/C2	ln(C1/C2)	RTlnC1/C2
2	0.693	1.689
5	1.609	3.921
10	2.303	5.609
20	2.996	7.298
50	3.912	9.530
100	4.605	11.218

Veel 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 elektriline potentsiaalide vahe. Siis elektrivälja ja kontsentratsioonide erinevuste poolt tehtavad tööd liituvad:

$$A = RT \ln \frac{C_1}{C_2} + F\Delta E, \quad (1.36)$$

kus F on Faraday arv ja ΔE potentsiaalide vahe (V). Kasutades loomuliku logaritmi asemel kümnendlogaritmi, mis on eriti levinud H^+ ionide puhul, saame järgmise avaldise

$$A = -2.303RT \cdot \Delta\text{pH} + 96500\Delta E \quad (1.37)$$

Näiteks mitokondri membraanil võib potentsiaalide vahe ΔE olla kuni 0.18V, mis annab energia elektrivälja-komponendiks $0.18 \cdot 96500 = 17400 \text{ J mol}^{-1}$.

1.8. Nernsti potentsiaal. Närvi-impulsid.

Millest aga tekib rakumembraanil potentsiaalide vahe? Raku membraanis on ATP-seoselisedioonpumbad, mis ATP-d hüdrolyüsides võivad H^+ ioone rakust välja pumbata. Ioonide liikumine tekitab otsekohe membraanile potentsiaalide vahe, negatiivne poolus seespool, sest iga H^+ iooniga on seotud ju positiivne laeng. Tänu raku väikesele mõõdule on üsna vähe ioone vaja pumbata bioloogiliselt olulise, umbes 100 mV potentsiaalide vahe tekitamiseks. Niisugune, H^+ -ATPaasi baasil tekkiv membraanpotentsiaal 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 rakku koguneks suuremal hulgal K^+ , nagu see tavaliselt on, ongi vaja alustada H^+ väljapumpamisega, sest H^+ on veest ja rakus leiduvatest hapetest suurel hulgal kättesaadav, ilma et keskkonna pH palju muutuks (tsütoplasma puhverdusvõime). Niimoodi, H^+ välja pumpates tekib rakku negatiivne potentsiaal. Membraanis on aga tüüritavad 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 rakusisene kõrge K^+ kontsentratsioon ongi rakumembraanil toimuvate protsesside peamiseks 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 kontsentratsiooni erinevuse mõjul hakkavad K^+ ioonid 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 veel K^+ kontsentratsioon suurem kui väljas, K^+ 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:

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

kus n on iooni laengute arv (valents) ja indeksid $o = 'out'$ ja $i = 'in'$ tähistavad kompartmente.

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 $0.025 * 4.605 = 115$ mV 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 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^+ ioonid 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 suure energiakulu arvel.

Nimelt on membraani tasakaaluline potentsiaal küll määratud ainult ionide kontsentratsioonide suhtega, aga selle potentsiaali stabiliseerumise kiirus on määratud veelioonkanali elektrijuhtivusega, ehk sellega, kui kiiresti vajalik hulk ioone läbi kanali liigub. Tegelikult ei ole kanalid kunagi päriselt suletud ja avatud, vaid nende takistus (juhtivus) muutub. Membraanipotentsiaali jääb määrama see ioon, millel on suurim juhtivus. Vastav juhtivusi arvestav valem on järgmine:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[K_o] + [Na_o] \frac{P_{Na}}{P_K} + [Cl_i] \frac{P_{Cl}}{P_K}}{[K_i] + [Na_i] \frac{P_{Na}}{P_K} + [Cl_o] \frac{P_{Cl}}{P_K}}$$

kus P indeksiga tähistab vastavaiooni juhtivust, indeksid i ja o aga „in“ ja „out“. Juhtivus on takistuse pöördsuurus. Takistuse ühikuks on Ω . Juhtivuse ühikuks on S . Enamik individuaalseid kanaleid omab juhtivust 1 – 150 pikosiimensit (1 – 150 pikoampriit volutugevus potentsiaalide vahekorral 1 V). Valem näitab, et kui juhtivus näit. Cl ja Na suhtes on null, siis seadistub K potentsiaal, kui aga K ja Cl juhtivus on null, siis seadistub Na potentsiaal.

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, peamiselt reguleeritakse Na^+ kanalite avatust, paljukordselt 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^+ pumpe 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 elektrivälj 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 ise 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:

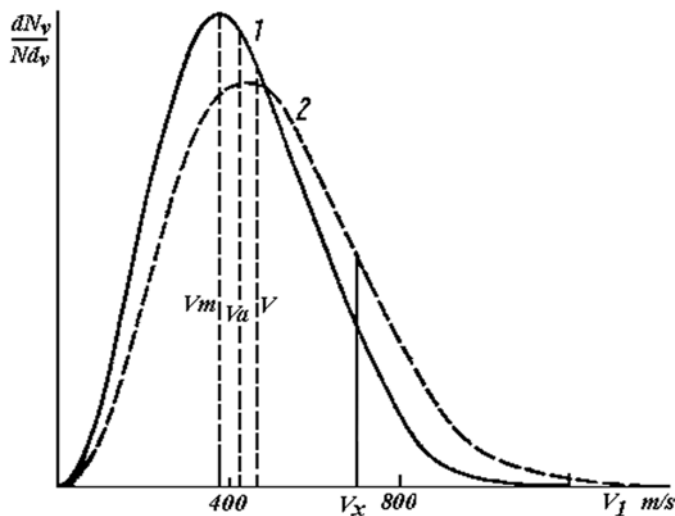
$$\frac{dn}{n} = f(v)dv. \quad (1.49)$$

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. Analooilised 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 $\lambda+d\lambda$.



Joonis 1. X. Molekulide kiiruste Maxwelli jaotus temperatuuridel 0 (kõver 1) ja 100 °C (kõver 2).

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 pindalasiid hinnates on neid molekule rohkem, mille kiirus on v_t -st suurem. Sedasama näitab ka see, et aritmeetiline

keskmise kiirus \bar{v} on suurem kui v_t . Ruutkeskmise 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 juba 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 aktivatsioonienergia (energiabarjääri, mis tuleb ületada, et aatomitevahelised sidemed tekiksid). 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 molekulidest on võimeline mingiks keemiliseks reaktsiooniks. Nagu näha, on molekulide energia võrdlusmõõduks RT , keskmine soojusliikumise energia (toatemperatuuril $2.436 \text{ kJ mol}^{-1}$). 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 aktivatsioonienergiad võivad ulatuda kümnetesse kJ mol^{-1} . Näiteks aktivatsioonienergiat 50 kJ mol^{-1} suudab toatemperatuuril ületada vaid

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

osa kõigist molekulidest. Võib arvutada, et 1 mM kontsentratsiooni juures kohtuvad reageeriva substraadi molekulid umbes 10^8 korda sekundis. Kui aga reaktsiooni aktivatsioonienergia 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 aktivatsioonienergia alandamine. See viimane ongi ensüümikatalüüsi tulemus: ensüümid ei muuda reaktsiooni kulgemise energeetilist lõppefekti (alg- ja lõppseisundite energiatega vahet), küll aga vähendavad oluliselt vahepealset energibarjääri, aktivatsioonienergiat.

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

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

Pange tähele, et molekuli kineetiline energia (temperatuur) tuleb reaktsiooni kiiruskonstandi sisse kahel viisil, ühelt poolt tõstes pörke energiat (RT suurenemine suurendab kiirete molekulide suhtearvu), teiselt poolt aga suurendab temperatuuri tõus ka 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 , aktivatsioonienergia aga E_a . Reaktsiooni kiirus otsesuunas on siis

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

(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 aktivatsioonenergia 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 praktiliselt 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 väliskihi elektronide 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 logaritmised 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 molekulisese 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 molekulisestest muutustest poolt põhjustatud energiamuutus viib kontsentratsioonide muutusele, mis põhjustab eelmisega vastupidise energeetilise efekti, ja protsess võib jätkuda ainult kuni reaktsiooni tasakaaluseisundi saabumiseni, juhul kui reaktsiooni produkt ei reageeri edasi ja seetõttu ei kao keskkonnast. Keemilise tasakaalu sisu on sarnane Nernsti potentsiaalile, kus energeetiline efekt oli elektriline. 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 ($J \text{ mol}^{-1}$), nii nagu energial ikka. 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 Volt. (Kordamiseks: *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. Pange tähele, et nii Nernsti potentsiaal kui ka molekulide redokspotentsiaal on vastava tasakaalulise kontsentratsioonide suhtega seotud sarnasel viisil, $RT \ln C_1/C_2$ valemi kaudu.

Siiani oleme rääkinud ainult keemilise potentsiaali muutustest, sest molekuli potentsiaalse energia skaala nulli paigutamine on keeruline. Füüsikas loeti potentsiaalne energia nulliks olukorda, kus 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 elektroni näol on tegemist negatiivse osakesega, siis negatiivsema redokspotentsiaaliga ainetes on elektroni energia kõrgem, mida positiivsem on redokspotentsiaal, seda madalam on aine keemiline siseenergia. Ka standardse redokspotentsiaali vahega ΔE 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

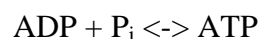
Eelmises lõigus kasutasime väljendit “metabolismi tõukab”. See on kujundlik väljend, kuid sisuliselt sugugi mitte vale, sest igasugune energia avaldub ju töös ja töö on nii või teisiti millegi tõukamine. Metabolismi tõukamiseks kasutab loodus universaalset ühendit, adenosiintrifosfaati (ATP). Selle koosseisus 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 pöördub eemaldumisprotsessiks. Energia jäävuse seaduse kohaselt oleks protsessi lõppseis sama mis algseis, ainult vastupidise kiiruse suunaga: aatomid eemalduks teineteisest pärast pörkimist.

Valents-sideme seisundis olles saab aatomipaar aga energiat ära anda, kas põrgates naabermolekuliga, kvanti kiirates, või siis lihtsalt kandes energia üle teisele vabadusastmele, 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 $ADP + P_i$ 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 hüdrolyüüsil) 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.