

الفصل الخامس

Chapter Five

الطاقة الحرة

Free Energy

مقدمة

سيشرح في هذا الفصل اشتقاق القوانين المتعلقة بالطاقة الحرة تحت بعض الظروف المختلفة والحسابات المتعلقة بالطاقة الحرة.

الطاقة الحرة

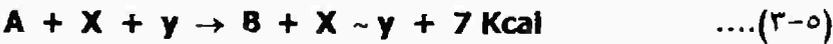
لقد أشار العالم **Gibbs** سنة ١٨٧٠ إلى ظاهرة الطاقة الحرة (**G**) **Free energy** بأنها خاصية ترموديناميكية. إن قياس الطاقة الحرة للمادة يكون صعباً ولكن عند تحويل المادة إلى شكل آخر فمثلاً الشكل (**A**) يتحول إلى الشكل (**B**) كما في المعادلة الآتية:



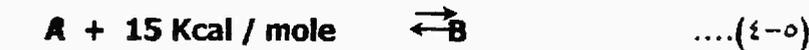
فمن الممكن قياس التغير في الطاقة الحرة (ΔG) فإذا كانت الطاقة الحرة لنواتج التفاعل (**B**) أقل مما للمادة المتفاعلة (**A**) فهذا يعني تحرير قسم من الطاقة الحرة للمادة المتفاعلة وان (ΔG) تكون سالبة القيمة ويسمى التفاعل **exergonic** كالآتي:



إن هذه الطاقة يمكن أن تبذل إذا كان مجرى التفاعلات يحدث كما هو مكتوب ولكن في الخلايا الحية إن قسم من الطاقة يستخدم في تفاعلات مقترنة في تكوين مركبات غنية بالطاقة كما في المعادلة الآتية:



أما إذا كانت الطاقة الحرة لنواتج التفاعل أكثر ما في المادة المتفاعلة فهذا يعني إضافة قسم من الطاقة الحرة للمادة المتفاعلة وان (ΔG) تكون موجبة للقيمة ويطلق على هذا التفاعل عندئذ باسم **endergonic**.



ومما يذكر إن الطاقة الحرة قد تتعلق بخصائص ترموديناميكية أخرى كالعشوائية **entropy** ودرجة الحرارة المطلقة (**T**) والضغط (**P**) والحجم (**V**) كما في المعادلة الآتية:

$$G = E + PV - TS$$

....(٥-٥)

حيث ان G هي الطاقة الحرة.

وان E هي الطاقة الداخلية.

وان P هو الضغط.

وان V هو الحجم.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان S هي العشوائية **entropy**.

ومن المعلوم ان الحرارة الداخلية تتضمن ما يأتي:

$$H = E + PV$$

....(٦-٥)

حيث ان H هي الحرارة الداخلية المسماة **enthalpy**.

وان E هي الطاقة الداخلية.

وان P هو الضغط.

وان V هو الحجم.

وعند التعويض في المعادلة المرقمة (٥-٥) يحصل الآتي:

$$G = H - TS$$

....(٧-٥)

وبما انه يصعب قياس كل من G و H و S ولكن يمكن قياس التغير في كل من G و

H و S أي (ΔG) و (ΔH) و (ΔS) على التوالي لذلك تصبح المعادلة (٧-٥) كالآتي:

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

....(٨-٥)

هذا وان قيم (ΔH) و (ΔS) لبعض المواد غير العضوية والعضوية يوضحها الجدول المرقم (١-٥).

جدول رقم (١-٥): قيم بعض الخصائص الترموديناميكية لبعض المواد غير العضوية والعضوية ($\text{Enthalpy} = \Delta H^\circ$) و ($\text{Entropy} = \Delta S$) في درجة حرارة 25م°.

عن: Segel, 1968.

جدول رقم (٥-١): قيم بعض الخصائص الترموديناميكية لبعض المواد غير العضوية والعضوية (ΔH°) و (ΔS) Entropy في درجة حرارة 25°م.

عن: Segel, 1968.

NAME	ΔH (kcal / mol)	ΔS (kcal / deg mol)
Hydrogen	- 68.3	31.2
Water (liquid)	- 68.32	16.72
Sodium chloride	- 98.2	17.3
Potassium chloride	- 104.17	19.76
Calcium Carbonate	- 288.45	22.2
Carbon	0.45	0.58
Carbon monoxide	- 26.42	47.3
Carbon dioxide	- 94.05	51.06
Carbonic acid	- 167.22	44.8
Nitrogen	- 2.52	22.8
Ammonia	- 11.02	46.03
Nitric acid	- 41.40	37.19
Phosphoric acid	- 307.9	37.8
Oxygen	- 2.89	26.5
Sulfur	- 0.07	7.78
Sulfuric acid	- 216.90	4.1
Chlorine	- 40.02	13.2
Hydrogen chloride	- 22.06	44.62
Iodine	- 14.88	62.28
Methane	- 48.10	56.8
Ethanol	- 66.20	38.49
Glycerol	- 160.3	48.9

Acetaldehyde	- 50.75	30.9
Acetone	- 58.99	47.5

جدول رقم (١-٥) مستمر

NAME	ΔH (kcal / mol)	ΔS (kcal / deg mol)
Acetic acid	- 115.73	38.2
Butyric acid	- 127.9	54.1
Succinic acid	- 218.02	64.4
Fumaric acid	- 185.2	62.4
Lactic acid	- 164.01	53.0
Citric acid	- 364.7	78.7
Pyruvic acid	- 145.2	43.0
Glucose	- 304.60	50.7
Sucrose	- 531.0	96.5
Glycine	- 128.4	24.47
Alanine	- 134.5	30.88
Valine	- 147.7	42.7
Leucine	- 154.6	50.10
Cysteine	- 127.3	40.6
Cystine	- 249.6	67.60
Methionine	- 178.0	55.32
Aspartic acid	- 232.44	40.66
Glutamic acid	- 241.2	44.98
Arginine	- 148.6	59.9
Creatine	- 128.2	45.3
Glucose - 1 - phosphate	- 427.7	-
Glucose - 6 - phosphate	- 429.6	-

مثال (١-٥)

احسب الطاقة الحرة اللازمة لتكوين اليوريا من عناصرها (الكربون والنيتروجين والأوكسجين) كما في المعادلة الآتية:

O

||



علما بان قيم (ΔS) و (ΔH) مدرجة في الجدول للمرقم (١-٥) وفي درجة حرارة 25م°.

الحل

من الجدول ان قيمة ΔH لليوريا هي $\text{cal } (-79.58)$ وقيمة ΔS لليوريا هي $\text{cal } (25.0)$.
أما قيمة ΔS لتكوين اليوريا فتحسب كالاتي:

ΔS للكربون هي $1.36 \text{ cal / degree}$.

ΔS للنيتروجين هي $45.78 \text{ cal / degree}$.

ΔS للأوكسجين هي $24.50 \text{ cal / degree}$.

ΔS للهيدروجين هي $62.42 \text{ cal / degree}$.

$$\Delta S = 25.0 - (1.36 + 45.78 + 24.50 + 62.42)$$

$$= 25.0 - 134.06 = -109.06 \text{ cal / deg.}$$

أما الطاقة الحرة فتساوي ما يأتي:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

$$\Delta G_r = -79.50 - (298)(-109.06)$$

$$\Delta G_r = +47.070 \text{ cal / mole.}$$

التغير في الطاقة الحرة بتغير بعض العوامل.

من المعادلتين (٥-٥) و (٧-٥) وهما

$$G = E + PV - TS = H - TS$$

يمكن اخذ التفاضل للمعادلة كالاتي:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \dots(٩-٥)$$

ومن قانون الترموديناميكية الأول الذي ينص على ما يأتي:

$$E = Q + W \quad \dots(١٠-٥)$$

حيث ان E هي الطاقة الداخلية.

وان Q هي الحرارة.

وان W هي الشغل المنجز.

وعند أخذ التفاضل لهذه المعادلة ينتج الآتي:

$$dE = DQ + DW \quad \dots(١١-٥)$$

كما ان الشغل يتعلق بالضغط والتغير في الحجم كالآتي:

$$DW = -PdV \quad \dots(١٢-٥)$$

وعند التعويض في المعادلة المرقمة (١١-٥) ينتج الآتي:

$$dE = DQ - PdV \quad \dots(١٣-٥)$$

أما قانون الترموديناميكية الثاني الذي يصرح بأنه ليس الطاقة جميعها هي متوفرة لإنجاز الشغل بسبب وجود العشوائية وعدم الانتظام في النظام لذا يكون:

$$dS = \frac{DQ}{T} + \frac{DI}{T} \quad \dots(١٤-٥)$$

حيث ان S هي العشوائية.

وان dS هي تفاضل العشوائية.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وان I هو عدم انعكاس النظام **irreversible**.

ويمكن تحويل المعادلة (١٤-٥) إلى ما يأتي:

$$dS = \frac{DQ + DI}{T} \quad \dots(15-5)$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة (15-5) إلى ما يأتي:

$$TdS = DQ + DI \quad \dots(16-5)$$

ويمكن تحويل المعادلة (16-5) إلى ما يأتي:

$$DQ = TdS - DI \quad \dots(17-5)$$

أما في حالة حدوث التفاعل العكسي أو النظام العكسي فتكون قيمة **DI** صفراً وتصبح المعادلة (17-5) كالآتي:

$$DQ = TdS \quad \dots(18-5)$$

وبتطبيق ذلك في المعادلة المرقمة (13-5) ينتج الآتي:

$$dE = TdS - PdV \quad \dots(19-5)$$

وعند التعويض في المعادلة (9-5) يحدث الآتي:

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \dots(20-5)$$

وعند الاختصار ينتج الآتي:

$$dG = VdP - SdT \quad \dots(21-5)$$

التغير في الطاقة الحرة بتغير درجة الحرارة:

إذا تعينت درجة الحرارة فقط وبقي الضغط ثابتاً فإن **dP** تساوي صفراً وان المعادلة (21-5) تكون كالآتي:

$$dG = -SdT \quad \dots(22-5)$$

وعند اخذ التفاضل الجزئي يكون الآتي:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \dots(23-5)$$

وعند اخذ التكامل يكون الآتي:

$$\int dG = -S \int dT \quad \dots(24-5)$$

أو أن

$$G_2 - G_1 = -S(T_2 - T_1) \quad \dots(25-5)$$

أو أن

$$\Delta G = -S\Delta T \quad \dots(26-5)$$

التغير في الطاقة الحرة بتغير الضغط:

عندما يتغير الضغط وتبقى درجة الحرارة ثابتة فإن dT تساوي صفرا وان المعادلة (20-5) تكون كالتالي:

$$dG = VdP \quad \dots(27-5)$$

وعندما يؤخذ التفاضل الجزئي لهذه المعادلة يكون:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \dots(28-5)$$

وإذا كانت المادة بحالة سائلة فإن الحجم يكون ثابتا وان

$$\int dG = V \int dP \quad \dots(29-5)$$

أو أن

$$G_2 - G_1 = V(P_2 - P_1) \quad \dots(30-5)$$

أو أن

$$\Delta G = V\Delta P \quad \dots(31-5)$$

ولكن عندما تكون المادة سالكة سلوك الغاز فان:

$$PV = RT \quad \dots(32-5)$$

حيث أن P هو للضغط الغاز.

وان V هو حجم الغاز.

وان R هو معامل الغاز الثابت.

وان T هي درجة الحرارة المطلقة.

وتحور المعادل (٣٢-٥) إلى ما يأتي:

$$V = \frac{RT}{P} \quad \dots(٣٣-٥)$$

وعند التعويض في المعادلة (٢٨-٥) يحدث الآتي:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} \quad \dots(٣٤-٥)$$

ويكون

$$G_2 - G_1 = RT \int \frac{dP}{P} \quad \dots(٣٥-٥)$$

أو ان

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots(٣٦-٥)$$

حيث ان \ln هو اللوغاريتم الطبيعي.

أو ان

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots(٣٧-٥)$$

قياس العشوائية (entropy) بمعادلة Sackur-Tetrode

وهي معادلة لحساب العشوائية للغاز المتكون من ذرات ذات النوعية الواحدة.

$$S = 2.3R \left(\frac{3}{2} \log M + \frac{5}{2} \log T - \log - 0.50 \right) \quad \dots(38-5)$$

حيث ان **R** هو معامل الغاز المثالي.

وان **M** هو الوزن الجزيئي للمادة.

وان **T** هي درجة الحرارة المطلقة.

وان **P** هو الضغط.

وان **0.50** هي كمية ثابتة.

Ideal gas law قانون الغاز المثالي

لنفرض حصول تغير في محلول واحد من الغاز المثالي من الحالة البدائية عندما تكون قيم الضغط والحجم ودرجة الحرارة المؤثر عليها برمز **P** و **V** و **T** وان الحالة النهائية تمتلك القيم الآتية:

$$P_0 = 1 \text{ ضغط جوي.}$$

$$V_0 = 22.4 \text{ لتر/مول.}$$

$$T_0 = 273 \text{ كالفن.}$$

ان هذا التغير يمكن ان يحصل بخطوتين كالآتي:

$$PVT \xrightarrow[1]{\text{step}} P_0 V_x T \xrightarrow[2]{\text{step}} P_0 V_0 T_0$$

ففي الخطوة الأولى يلاحظ ان درجة الحرارة قد ثبتت ففي **T** بينما الضغط **P**

والحجم **V** قد يغير إلى **P₀, V_x**.

أما في الخطوة الثانية فيلاحظ ان الضغط قد ثبت في **P₀** بينما الحجم **V_x** ودرجة الحرارة **T**

قد تغيرا إلى **V₀** و **T₀** وحسب قانون بويل الذي ينص على ان:

$$PV = P_0 V_x \quad \dots(39-5)$$

وكذلك حسب قانون شارل الذي ينص على ان:

$$\frac{V_x}{T} = \frac{V_o}{T_o} \quad \dots(٤٠-٥)$$

ويمكن تحويل المعادلة (٤٠-٥) إلى ما يأتي:

$$V_x = \frac{V_o T}{T_o} \quad \dots(٤١-٥)$$

وبالاستعاضة عن V_x في المعادلة (٣٩-٥) يكون الآتي:

$$PV = \frac{P_o V_o T}{T_o} \quad \dots(٤٢-٥)$$

ومن قاعدة أفوكادرو التي تنص على الانمونات المختلفة من الغازات المثالية التي يحوى كل منها على العدد نفسه من المولات تشغل الحجم نفسه عندما تتعرض لنفس الضغط ودرجة الحرارة. أي أن:

$$V = nV \quad \dots(٤٣-٥)$$

حيث ان V هو حجم المول الواحد من الغاز تحت نفس الضغط P ودرجة الحرارة T والحجم V .

وان n هو عدد مولات الغاز الموجود في الحجم V .

وتحور المعادلة (٤٣-٥) إلى ما يأتي:

$$V = \frac{V}{n} \quad \dots(٤٤-٥)$$

وعند الا تعاضة في المعادلة (٤٢-٥) يحدث الآتي:

$$P \frac{V}{n} = \frac{P_o V_o T}{T_o} \quad \dots(٤٥-٥)$$

وتحور المعادلة (٤٥-٥) إلى ما يأتي:

$$PV = n \frac{P_o V_o T}{T_o} \quad \dots(٤٦-٥)$$

وعندما تستبدل القيم بدل $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ يكون الآتي:

$$\frac{(1 \text{ atm}) (22.4 \text{ liter/mole})}{(273)} = 0.082$$

هذا وتكون وحدة **0.082** هي **Liter. Atm / mole. Degree** وان هذه القيمة (**0.082**) تسمى **R** أو معامل الغاز الثابت.

وعند الاستعاضة في المعادلة (٤٦-٥) يكون الآتي:

$$PV = nRT \quad \dots (٤٧-٥)$$

وهذا هو قانون الغاز المثالي:

علاقة التغير في الطاقة الحرة ΔG بتركيز المواد المتفاعلة والنتيجة من التفاعل:

لنفرض حصول التفاعل المرقم (١-٥) وهو



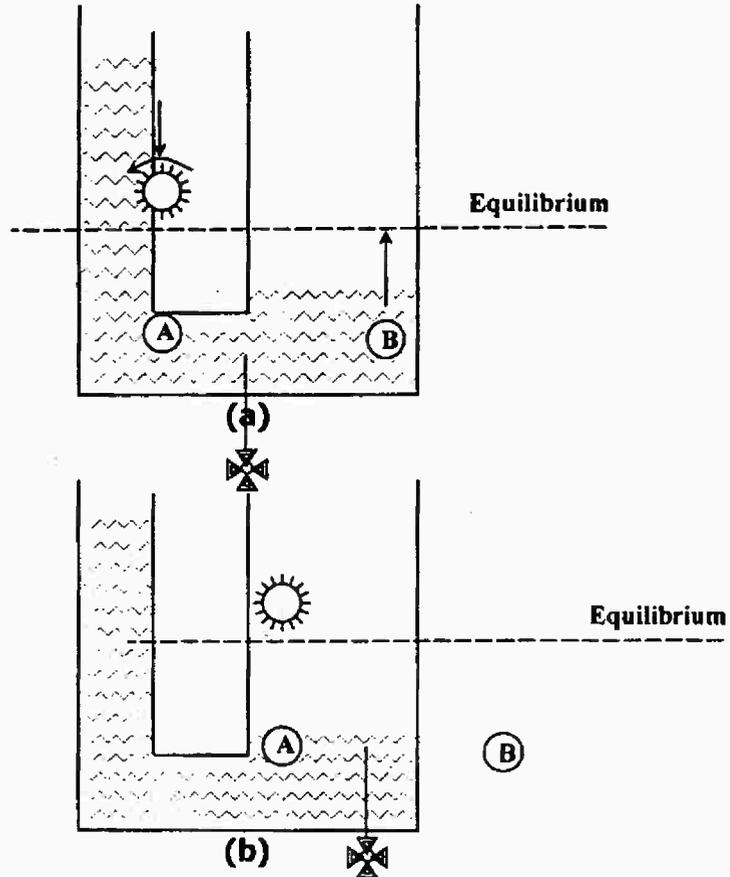
وبالتشبيه لنفرض عننا حجمان مختلفان من الماء هما **A** و **B** كما في الشكل للمرقم (١-٥).

والموضوعان في أنبوبة بشكل حرف **U** وموجود بينهما دولاب مائي في الذراع الموصلة بين

الانبوبتين وعند فتح مجرى الماء (عندما يضاف الانزيم الذي يحول **A** إلى **B**).

فان **A** يتحول إلى **B** ويقل مستوى **A** ويدور الدولاب (الشغل ينجز وتحرر الطاقة) إلى أن تحدث

حالة التوازن المؤشر عليها بالخط المنقطع.



شكل رقم (1-0):

a - نسبة $\frac{A}{B}$ في البداية تكون أكثر مما في حالة التوازن **Equilibrium**.

b - نسبة $\frac{B}{A}$ في نهاية التفاعل تعادل نسبة التوازن **Equilibrium ratio (Keq)**.

عن: Segel, 1968.

وبما ان حجوم A و b في حالة التوازن غير متساوية مشيراً إلى أن التوازن يقع كثيراً بجانب B. أي أن الطاقة المتحررة تعتمد على علاقة نسبة $\frac{A}{B}$ من خط التوازن فكلما كسنت

النسبة $\left(\frac{A}{B}\right)$ عالية كلما ازداد الشغل المنجز في تحويل **A** إلى **B** ولكن عندما تكون نسبة $\frac{A}{B}$ مطابقة لنسبة التوازن $\frac{A}{B}$ فإن **A** لا يتحول إلى **B** ولا ينجز الشغل وان ΔG تعادل الصفر. أما في الخلايا الحية فانه يصعب الوصول إلى حالة التوازن وبعبارة أخرى أن التغير في الطاقة الحرة يتضمن مصطلحين وهما:

١- احدهما يتعلق بالتركيز الحقيقية للمواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل.

٢- والآخر يتعلق بتركيز حالة التوازن.

وان مثل هذه الحالة يعبر عنها بالمعادلة الآتية:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(B)}{(A)} \quad \dots\dots(٤٨-٥)$$

حيث ان ΔG هو التغير في الطاقة الحرة.

وان ΔG° هو التغير في الطاقة الحرة القياسية.

وان **R** هو معامل الغاز الثابت.

وان **T** هي درجة الحرارة المطلقة.

وان **ln** هو اللوغاريتم الطبيعي.

وان **B** هو تركيز المادة الناتجة من التفاعل.

وان **A** هو تركيز المادة المتفاعلة.

هذا ويمكن تقدير ΔG° إذا عدت ΔG في حالة التوازن.

ففي حالة التوازن لا تتحول **A** إلى **B** وان التغير في الطاقة الحرة يعادل الصفر. كما ان

نسبة $\frac{B}{A}$ هي نسبة التوازن نفسها أو ثابت التوازن (**K eq**) وعند التعويض في المعادلة

(٤٨-٥) يحدث الآتي:

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{eq} \quad \dots\dots(٤٩-٥)$$

أو أن

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{eq} \quad \dots(50-5)$$

أو أن

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln \frac{(\text{Product})}{(\text{Reactant})} \quad \dots(51-5)$$

وفي الظروف الاعتيادية (درجة حرارة ٢٥م) فيمكن استبدال قيم R و t و \ln كالآتي:

$$R = \text{degree / mole / } 1.987 \text{ cal.}$$

$$T = 298$$

$$\ln = 2.3 \log$$

وعندئذ تصبح المعادلة (٥٠-٥) كالآتي:

$$\Delta G^{\circ} = - (1.987) (298) (2.3) \log K_{eq}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1363 \log K_{eq} \quad \dots(52-5)$$

وتحت أي ظروف معينة وفي الـ pH المعادل 7 فإن ΔG يمكن ان تقاس كالآتي:

$$\Delta G = \Delta G' + RT \ln \frac{B}{A} \quad \dots(53-5)$$

حيث أن $\Delta G'$ هي الطاقة الحرة في الظروف المعينة.

هذا وإن الجدول المرقم (٢-٥) يوضح الطاقة الحرة لبعض المركبات الغنية بالطاقة

(energy Rich) والمركبات الفقيرة بالطاقة (energy poor).

الطاقة الحرة من تفاعلات الاكسدة والاختزال

ان كثيرا من التفاعلات التي تحدث في الخلايا الحية هي من نوع تفاعلات الاكسدة

والاختزال. ومن المعلوم أن العامل المختزل هو الذي يميل لاعطاء الالكترونات ويتأكسد

كما في المعادلة الآتية:



Reducing agent oxidized

عامل مختزل مؤكسدة

بينما العامل للمؤكسد هو الذي يميل لاكتساب الالكترونات ويختزل كما في المعادلة الآتية:

مثال (٥-٢)

احسب ثابت التوازن Keq للتفاعلات المدرجة أدناه في الـ pH 7 درجة حرارة 25 °م.



$$\Delta G = - 3.3 \text{ kcal / mole.}$$

$$= 3300 \text{ cal / mole.}$$

$$\Delta G = - 1363 \log \text{ keq.}$$

$$- 3300 = - 1363 \log \text{ keq.}$$

$$\log \text{ keq} = \frac{- 3300}{- 1363} = 2.42$$

$$\text{Keq} = \text{antilog } 2.42$$

$$= 2 + 0.42$$

$$= 10^2 \times 2.63$$

$$\text{keq} = 263 \text{ M}$$

-ب



$$\Delta G = - 7.0 \text{ keq / mole}$$

$$= 7000 \text{ cal / mole}$$

$$- 7000 = - 1363 \log \text{ keq}$$

$$\log \text{ keq} = \frac{- 7000}{- 1363} = 5.13$$

$$\text{keq} = \text{antilog } 5.13 = 1.33 \times 10^5 \text{ M}$$

-ج



$$\Delta G = + 0.7 \text{ kcal / mole}$$

$$750 \text{ cal / mole}$$

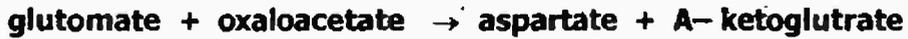
$$750 = - 1363 \log \text{ keq}$$

$$\log ke = \frac{750}{-1363} = -0.55$$

$$\begin{aligned} keq &= \text{antilog } -0.55 = -1 + 0.45 \\ &= 2.82 \times 10^{-1} \\ &= 0.282 \text{ M} \end{aligned}$$

مثال (٣-٥)

احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الآتي:



$$keq = 6.8$$

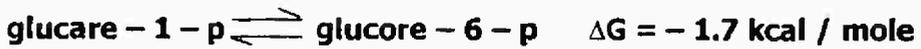
$$\Delta G = -1363 \log keq$$

$$= -1363 \log 6.8$$

$$\begin{aligned} &= -1363 \times 0.83 = 1134 \text{ cal / mole} \\ &= 1.134 \text{ kcal / mole} \end{aligned}$$

مثال (٤-٥)

تحول $\text{glucose} - \text{G} - \text{p}$ إلى $\text{Fructose} - \text{6} - \text{p}$ بتفاعلين متعاقبين. احسب ثابت التوازن لمجموع التفاعلين.



$$\Delta G = -1.7 - (-0.4) =$$

$$= -1.7 + 0.4 = 1.3 \text{ kcal / mol}$$

$$\Delta G = -1363 \log keq$$

$$-1300 = -1363 \log keq$$

$$\log keq = \frac{-1300}{-1363} = 0.95$$

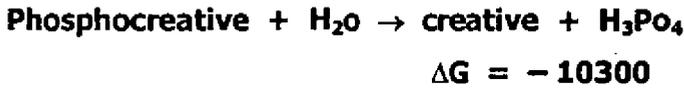
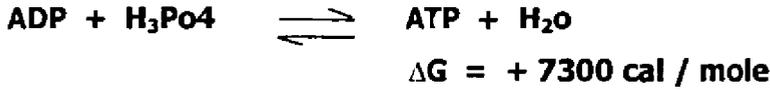
$$keq = \text{antilog } 0.95 = 8.96 \text{ M}$$

مثال (٥-٥)

احسب قيم ΔG للتفاعل النهائي الآتي:



الحل التفاعل ينتج كالآتي:



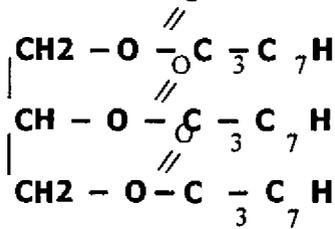
sum cal / mole

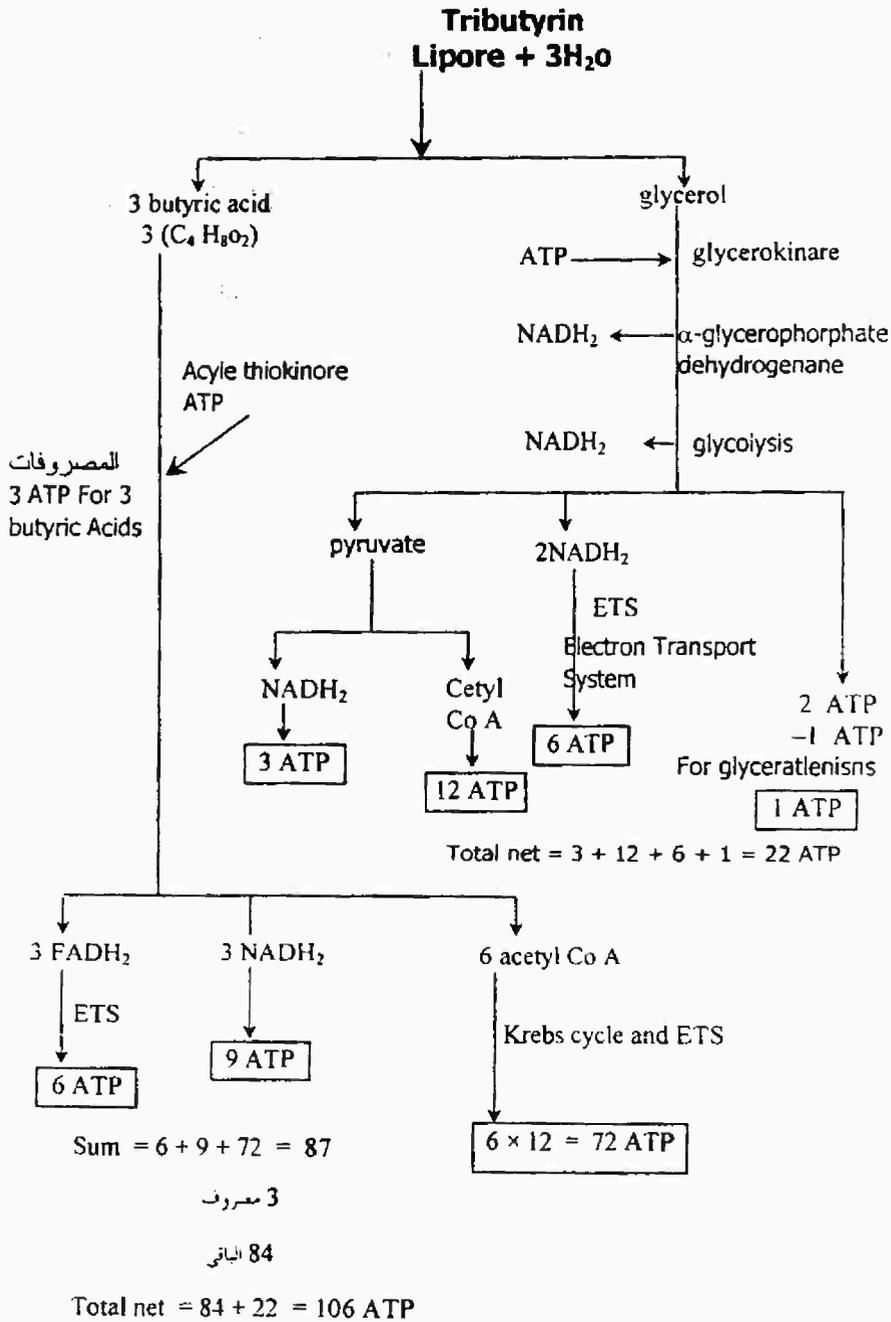


$$\Delta G = -10300 + 7300 = 300 \text{ cal / mole}$$

مثال (٦-٥)

احسب عدد الـ ATP الناتج من الاكسدة التامة للمركب الدهنى Tributyrin.





جدول رقم (٥-٢): بعض المركبات الغنية بالطاقة (energy rich) والمركبات الفقيرة بالطاقة (energy poor). عن Segel, 1968.

ΔG	المثال	المركب عامة
المركبات الغنية بالطاقة		
- 18	Adenosine Phosphosulfate (APS)	Phosphosulfate anhydride
- 3 - 7	Inorganic P - P	Pyrophosphate
- 10	ATP	Adenosine Triphosphate
- 7	ADP	Adenosine diphosphate
- 10	Acetyl Phosphate	Acyl Phosphate
- 12	1, 3 dphosphoglyceric acid	
- 8	Acetyl Co A	Thioester
- 12	PEP	Enolic Phosphate
- 10	Creatine Phosphate	Guanidinium Phosphate
المركبات الفقيرة بالطاقة		
- 2	AMP	Adenosine monophosphate
- 3	Glu - 6 - P	glucose - 6 - Phosphate
- 3	Fru - 6 - p	Fructose - 6 - phosphate



Oxidizing agent reduced

مختزل عامل مؤكسد

ان الجدول المرقم (٥-٣) يوضح بعض المركبات البايولوجية ومدى قابليتها لاكتساب الالكترونات في ظروف الـ Ph المعادل (7).

جدول رقم (٥-٣): الطاقة الاختزالية (قابلية كسب الألكترونات) لبعض التفاعلات
 التأكسدية والاختزالية وفي الـ pH المعادل 7 عن: Conn and Stumpf, 1967

Raction	Half-Reaction (Written as a Reduction)	E ₀ at pH 7.0 (volts)
1	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	0.816
2	$Fe^{+3} + 1e^- \rightarrow Fe^{+2}$	0.771
3	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.30
4	cytochrome -a- $Fe^{+3} + 1e^- \rightarrow$ cytochrome -a- Fe^{+2}	0.29
5	cytochrome -c- $Fe^{+3} + 1e^- \rightarrow$ cytochrome -c- Fe^{+2}	0.25
6	2,6-dichlorophenolindophenol _(ox) + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ 2,6-DCPP _(red)	0.22
7	crotonyl-CoA + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ butyryl- CoA	0.19
8	methemoglobin- $Fe^{+3} + 1e^- \rightarrow$ hemoglobin- Fe^{+2}	0.139
9	Upiquinone + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ ubiquinone- H_2	0.10
10	dehydroascorbate + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ ascorbate	0.06
11	metmyoglobin- $Fe^{+3} + 1e^- \rightarrow$ myoglobin- Fe^{+2}	0.046
12	fumarate + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ succinate	0.030
13	FAD + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ FADH ₂	-0.06
14	oxalacetate + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ malate	-0.102
15	Pyruvate + $NH_3 + H^+ + 2e^- \rightarrow$ alanine	-0.13
16	α -ketoglutarate + $NH_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow$ gluatmate + H_2O	-0.14
17	acetaldehyde + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ ethanol	-0.163
18	pyruvate + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ lactate	-0.190
19	ribofkavin + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ riboflavin- H_2	-0.200
20	1,3-diphosphoglyceric acid + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ GAP + P _i	-0.29
21	acetoacetate + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ β - hydroxybutyrat	-0.290
22 a	DPN ⁺ (NAD ⁺) + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ DPNH(NADH) +	-0.320
B	DPN ⁺ (NAD ⁺) + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ DPNH(NADH) + H ⁺	-0.320
23	Pyruvate + $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow$ malate	-0.33
24	uric acid + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ xanthine	-0.36

Raction	Half-Reaction (Written as a Reduction)	E ₀ at pH 7.0 (volts)
25	acetyl-CoA + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → acetaldehyde+CoA	-0.41
26	CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → formate	-0.420
27	H ⁺ + 1 e ⁻ → $\frac{1}{2}$ H ₂	-0.420
28	Ferredoxin - Fe ⁺³ + 1 e ⁻ → ferredoxin - Fe ⁺²	-0.432
29	acetate + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → acetaldehyde	-0.60
30	Acetate CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → pyruvate	-0.70

وبسبب عدم وجود مادة تستطيع كسب الالكترونات دون وجود مادة أخرى تستطيع فقدان الالكترونات لهذا فان تفاعل الاكسدة والاختزال الكامل يتضمن نصفين من التفاعلات المقترنة وعادة أن التفاعل ذو القابلية الكبيرة لكسب الالكترونات (التفاعل ذو الطاقة الاختزالية الاكثر ايجابية) يكتب أو يوضح كتفاعل اختزال بينما التفاعل ذو القابلية الاقل لكسب الالكترونات (اقل طاقة اختزالية ايجابية) يوضح بانه تفاعل اكسدة.

هذا وان المعادلة الاتية توضح علاقة الطاقة الحرة بتفاعلات الاكسدة والاختزال:

مثال (٧-٥)

المواد الداخلة في تفاعل ما والنااتجة منه هي بتركيز مول واحد. احسب التغير في الطاقة الحرة عندما يمر زوج في الالكترونات في NADH₂ إلى الاوكسجين.

الحل

$$\Delta E = E' \text{ of half } - E' \text{ of half}$$

reaction contriving leaction contriving

oxidinying agent leduceing agent

$$(O_2) \quad (NADH_2)$$

$$\Delta E' = 0.8 - (-0.3) = 0.8 + 0.3$$

$$\Delta E = 1.1 \text{ Volt / mole}$$

$$\Delta G = -n F \Delta E$$

$$= -2 (23000) \times 1.1$$

$$= 50.6 \text{ kcal / mole}$$

ب- من NADH_2 إلى Cytochrome

$$\Delta E = 0.3 - (-0.3) = +0.6 \text{ Volt / mole}$$

$$\Delta E = -2 \times 23000 \times 0.6 = 27.6 \text{ kcal / mole}$$

$$\Delta G' = -n F \Delta E'_{\circ} \quad (٥٦-٥)$$

حيث أن $\Delta G'$ هو التغير في الطاقة الحرة.

وإن n هو عدد الإلكترونات المنتقلة.

وإن F هو ثابت فراي المعادل 23000 cal / volt .

وهو العامل الذي يحول للفولتية إلى وحدات الطاقة بالسعرة.

وإن $\Delta G'_{\circ}$ هي الفرق في الطاقة الاختزالية بين التفاعل الحاوي على العامل المؤكسد

والتفاعل الحاوي على العامل المختزل.

وبعبارة أخرى $\Delta G'_{\circ}$ تقاس كالآتي:

$\Delta G'_{\circ} = E'_{\circ}$ of half Reaction containing oxidizing agent -

E'_{\circ} of half Reaction containing reducing agent $(٥٧-٥)$

حيث أن $\Delta E'_{\circ}$ هو فرق الطاقة الاختزالية كما ذكر بالفولت.

وإن E'_{\circ} هو الطاقة الاختزالية بالفولت.

ويمكن اختصار المعادلة $(٥٧-٥)$ إلى ما يأتي:

$\Delta E'_{\circ} = E'_{\circ}$ of Reduction
reaction

E'_{\circ} of oxidizing .. $(٥٨-٥)$
reaction

مثال $(٨-٥)$: احسب الطاقة الحرة للتفاعل المتكون من النصفين الآتيين:



(٥٩)



الحل

ان التفاعل (59-5) هو اختزال بينما التفاعل (60-5) هو اوكسدة. ويكون التفاعل النهائي كالاتي:



ثم نحسب $\Delta E'_0$ باستعمال المعادلة (58-5) كالاتي:

$$\Delta E'_0 = 0.03 - (-0.32)$$

$$\Delta E'_0 = 0.03 + 0.32$$

$$\Delta E'_0 = 0.35 \text{ volt}$$

ثم نحسب الطاقة الحرة باستعمال المعادلة (56-5) كالاتي:

$$\Delta G = (-2) (23000) (0.35)$$

$$\Delta G' = 14000 \text{ cal / mole}$$

ومما يذكر انه عند الرجوع إلى المعادلتين (50-5) و(56-5) وبالاستعاضة يكون:

$$-n F \Delta E'_0 = RT \ln \text{Keq} \quad \dots(62-5)$$

ويمكن ان نحور المعادلة إلى ماياتي:

$$-F \Delta E'_0 = -2.3 RT \log \text{Keq} \quad \dots(63-5)$$

كما يمكن ان نحور المعادلة إلى ماياتي:

$$\Delta E'_0 = \frac{-2.3 RT}{-n F} \log \text{keq} \quad \dots(64-5)$$

وتختصر هذه المعادلة إلى ماياتي:

$$\Delta E'_0 = \frac{0.06}{n} \log \text{keq} \quad \dots(65-5)$$

أما الطاقة الاختزالية لنصف التفاعل الذي يحتوي على الشكل المؤكسد والمختزل للمادة بتركيز غير قياسية (ليست 1M) فيمكن حسابها من معادلة نيرست **Nernst** كالاتي:

$$E = E'_o + \frac{2.3 RT}{n F} \ln \frac{(\text{oxidized Form})}{(\text{reduced form})} \quad \dots (66-5)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$E = E_o + \frac{0.06}{n} \log \frac{(\text{oxidized form})}{(\text{reduced form})} \quad \dots (67-5)$$

مثال (9-5)

في درجة حرارة 727°م كانت العشوائية entropy للغاز (CH₂F₂) Difluoromethane تقدر 77.021 (cal / mole / deg) وان قيمة الـ enthalpy كانت 14.746 Kcal / mole احسب التغير في الطاقة الحرة.

الحل

باستعمال المعادلة (7-5) وهي

$$G = H - TS$$

$$G = (14.746) - \frac{(1000)(77.021)}{(1000)} \quad \text{وبالتعويض يحدث}$$

$$G = 62.275 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (10-5)

أحسب التغير في الطاقة الحرة للمول الواحد من الاستيلين عند يسخن من درجة حرارة 500 إلى 600 كالفن وان معدل العشوائية (entropy) ضمن هذا المدى الحراري هو 0.55 cal / mole . deg

الحل

باستعمال المعادلة المرقمة (26-5) وهي

$$\Delta S = -S \Delta T$$

وعند التعويض بارقام يحدث الآتي:

$$\Delta G = - (55) (600 - 500)$$

$$\Delta G = - 55 \times 100 \text{ cal / mole.}$$

$$\Delta G = \frac{- 55 \times 100}{1000}$$

$$\Delta G = - 5.5 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١١-٥)

احسب التغير في الطاقة الحرة لمول واحد من الهليوم بدرجة حرارة 300 كالفن عندما يتوسع الغاز ويتغير الضغط من 1 ضغط جوي إلى 0.1 ضغط جوي.

الحل

باستعمال المعادلة (٣٧-٥) وهي

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

وعند تعويض الأرقام يحدث الآتي:

$$\Delta G = (1.987) (300) (2.3) \log \frac{0.1}{1}$$

$$\Delta G = - 1373 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta G = - 1.373 \text{ kcal / mole}$$

مثال (١٢-٥)

احسب العشوائية entropy لمول واحد من الهليوم بدرجة حرارة 37°م وضغط جوي واحد.

الحل

باستعمال المعادلة المرقمة (٣٨-٥) وهي

$$S = 2.3R \left(\frac{3}{2} \log M + \frac{5}{2} \log T - \log P - 0.50 \right)$$

وعند تعويض الأرقام يحدث الآتي:

$$S (2.3)(1.987) \left(\frac{3}{2} \log 4 + \frac{5}{2} \log 310 - \log 1 - 0.50 \right)$$

$$S = 12.12 \text{ Cal / mole /}^2 \text{ deg}$$

مثال (١٣-٥)

عندما يتحلل السكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ مائياً إلى الكلوكوز وحمض الفسفوريك فإن قيمة K_{eq} تعادل (2.1) في درجة حرارة 38 م°. لنفرض ان تركيز السكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ في النبات هو (0.01 M) بينما تركيز الكلوكوز الحر هو (0.001 M) وتركيز حمض الفسفوريك H_3PO_4 يعادل (0.05 M). احسب للطاقة الحرة (ΔG).

الحل

باستعمال المعادلة المرفقة (٥١-٥) وهي

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(\text{Product})}{(\text{Reactant})}$$

وعند التعويض الارقام يحدث الآتي:

$$\Delta G^\circ = - (1.987) (311) (2.3) \log \frac{(0.05) (0.001)}{(0.01)}$$

$$\Delta G^\circ = - 3.37 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١٤-٥)

ان السكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ يتحلل انزيمياً إلى سكر الكلوكوز الحر و H_3PO_4 في درجة حرارة 25 م° و pH يعادل (7). ان تركيز $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ هو 0.1 M في البداية وبعد التوازن فان 0.5 % من السكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ الاصلي يبقى. احسب ما يأتي:

أ- K_{eq} لتحليل السكر $\text{p} - 6 - \text{glucose}$.

ب- ΔG لتفاعل التحلل.

ج- K_{eq} للتفاعل الذي يتكون فيه $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ من الكلوكوز الحر H_3PO_4 .

د- ΔG لتفاعل تكوين $\text{p} - 6 - \text{glucose}$.

الحل

أ- ان التفاعل العام هو الآتي:



ويكون ثابت التوازن K_{eq} كالاتي:

$$K_{eq} = \frac{(\text{glucose}) (\text{H}_3\text{PO}_4)}{(\text{H}_2\text{O}) (\text{glucose} - 6 - p)} \quad \dots(٦٩-٥)$$

ونحسب تركيز **glucose - 6 - p** في هذه التفاعل

$$\begin{aligned} \text{Glucose} - 6 - p &= 0.01 \text{ M} - (99.95 \% \times 0.1) \text{ M} \\ &= 0.10 \text{ M} - 0.09995 \text{ M} \\ &= 0.0005 \text{ M} \\ &= 0.5 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

ونحسب تركيز الكلوكوز الحر **glucose**

$$\begin{aligned} \text{glucose} &= (0.1 \times 99.95 \% \times 0.1) \text{ M} \\ &= 0.09995 \text{ M} = 9.995 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

ونحسب تركيز **H₃PO₄**

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = 0.09995 \text{ M} = 9.995 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 55 \text{ M}$$

ونحسب تركيز الماء

وبتطبيق المعادلة المرقمة (٦٩-٥) يحصل الآتي:

$$K_{eq} \text{ actual} = \frac{(9.995 \times 10^{-2})(9.995 \times 10^{-2})}{(0.5 \times 10^{-4})(55)}$$

$$K_{eq} \text{ actual} = 3.63$$

وإذا لم ندمج تركيز الماء فيكون **K_{eq}** كالآتي:

$$K_{eq} = \frac{(9.995 \times 10^{-2})(9.995 \times 10^{-2})}{(0.5 \times 10^{-4})}$$

$$K_{eq} = 199.8$$

ب- باستعمال المعادلة المرقمة (٥٠-٥) نحسب ΔG وهي:

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

$$\Delta G = - (1.987) (298) (2.3) (\log 199.8)$$

$$\Delta G = - (1.987) (298) (2.3) (2.3)$$

$$\Delta G = -3.140 \text{ Kcal / mole}$$

ج- نحسب Keq لتفاعل البناء الآتي:



$$\text{Keq} = \frac{(\text{glucose} - 6 - \text{p})}{(\text{glucose})(\text{H}_3\text{PO}_4)} \quad \dots(٧١-٥)$$

وعند تعويض بالارقام يحدث الآتي:

$$\text{Keq} = \frac{(0.5 \times 10^{-4})}{(99.9 \times 10^{-2})(99.9 \times 10^{-2})}$$

$$\text{Keq} = 5 \times 10^{-3}$$

د- حساب ΔG لتفاعل تكوين $\text{glucose} - 6 - \text{p}$ وذلك باستعمال المعادلة (٥٠-٥) كالآتي:

$$\Delta G = - (2.3) (1.987) (298) (\log 5 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G = - (2.3) (1.987) (298) (\log 5 + 10^{-3})$$

$$\Delta G = - (2.3) (1.987) (298) (+ 0.7 - 3)$$

$$\Delta G = - (2.3) (1.987) (298) (- 2.3)$$

$$\Delta G = + 3.140 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١٥ - ٥)

احسب قيمة ΔG لتحلل السكر $\text{glucose} - 6 - \text{p}$ بدرجة حرارة 37°C و pH

يعادل (7) في الظروف الثابتة والفسولوجية في الخلية في الوسط الذي تكون تراكيز كل

من $\text{p} - 6 - \text{glucose}$ والكلكوز الحر H_3PO_4 مسلوية (10^{-3}M) و (10^{-5}M) و (10^{-})

(2M) عن التوالي وان Keq يعادل 200 كما ذكر.

الحل

باستعمال المعادلة (٤٨-٥) وتحويرها يكون:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.3 RT \log \frac{(\text{glucose})(\text{H}_3\text{PO}_4)}{(\text{glucose} - 6 - \text{p})}$$

والان نحسب ΔG° كالآتي:

$$\Delta G^\circ = - 2.3 RT \log Keq$$

$$\Delta G^\circ = - (2.3) (1.987) (310) (\log 200)$$

$$\Delta G^\circ = (- 2.3) (1.987) (310) (2.3)$$

$$\Delta G^\circ = - 3.25 \text{ Kcal / mole}$$

ثم نحسب ΔG من المعادلة (٤٨-٥):

$$\Delta G = - 3.25 + (2.3) (1.987) (310) \log \frac{(10^{-3})(10^{-2})}{(10^{-3})}$$

$$\Delta G = - 3.25 + 1.12 \log 10^{-4}$$

$$\Delta G = - 3.25 - 5.65$$

$$\Delta G = - 8.90 \text{ Kcal / mole}$$

مثال (١٦-٥)

أديب مول واحد من كل من acetate, malate, oxaloacetate و acetaldehyde في كمية كافية من الماء ليتكون حجم لتر واحد في النهاية بدرجة حرارة 25م°.

أ- اكتب المعادلات المتعلقة بتفاعلات الأكسدة والاختزال.

ب- ماهو المركب الذي يتأكسد وماهو المركب الذي اختزال وماهو العامل المؤكسد.

ج- احسب $\Delta E'$, ΔG و Keq .

الحل



$$E'_o = - 0.102 \text{ volt}$$



$$E'_o = - 0.600 \text{ volt}$$

ويذكر ان التفاعل الأول يمتلك اكثر طاقة اختزالية ايجابية ولهذا يعتبر تفاعلا اختزاليا بينما التفاعل الثاني يعد تفاعلا تأكسدياً.

ويمكن ترتيب التفاعلين كالآتي:



ب- oxaloacetate يختزل إلى malate.

acetaldehyde يتأكسد إلى acetate.

oxaloacetate هو العامل المؤكسد.

acetaldehyde هو العامل المختزل.

ج- حساب E'_o يتم باستعمال المعادلة المرقمة (٧٥-٥)

$$E'_o = - 0.102 - (- 0.600)$$

$$E'_o = + 0.498 \text{ volt}$$

$$\Delta G = - n F \Delta E'_o$$

وحساب ΔG

$$\Delta G = - (2) (23000) (0.498) = 23000 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta G = - 23 \text{ Kcal / mole}$$

وحساب Keq

$$\Delta G = - 2.3 RT \log Keq$$

$$- 23000 = - (2.3) (1.987) (298) (\log Keq)$$

$$\log Keq = \frac{2300}{(2.3)(1.987)(298)} = 16.85$$

$$Keq = \text{antilog } 16.85$$

$$Keq = 7.08 \times 10^{16}$$

مثال (١٧-٥)

محلول يحتوي على 0.01 M من كل من Riboflavin و Succinate و Fumarate

و $\text{riboflavin} - \text{H}_2$ قد حضر بدرجة حرارة 30°C . اكتب معادلة التفاعل واحسب ΔE للتفاعل.

الحل

ان انصاف التفاعلات المتعلقة بالطاقة الاختزالية هي

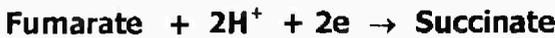


$$E'_0 = + 0.030 \text{ volt}$$



$$E'_0 = - 0.200 \text{ volt}$$

فالتفاعل الاول هو ذو الطاقة الاختزالية الاكثر ايجابية وهو تفاعل اختزالي بينما التفاعل الثاني يكون تفاعلا تأكسيدا وبعبارة أخرى:



(٧٧-٥)



∴ الـ **Fumarate** قد اختزل فهو العامل المؤكسد

والـ **Riboflavin - H₂** قد تأكسد فهو العامل المختزل

$$E = E'_0 + \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{\text{oxidized form}}{\text{reduced form}}$$

وعند التعويض الارقام يحدث الآتي:

$$E = E'_0 + \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{0.1}{0.1}$$

$$E'_0 = E'_0 + \frac{2.3 RT}{nF} \log 1$$

$$E' = E'_0 + 0$$

$$\Delta E' = \Delta E'_o$$

أو أن

$$\Delta E'_o = E'_o \text{ of half reaction containing oxidizing agent} - E'_o \text{ of half reaction containing reducing agent}$$

$$\Delta E'_o = 0.030 - (-0.200)$$

$$\Delta E'_o = 0.230 \text{ volt}$$

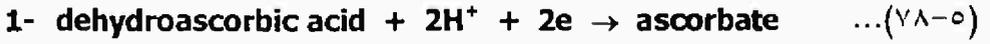
مثال (١٨-٥)

محلول يحتوي على 0.2 M من مادة dehydroascorbic و 0.2 M من ascorbate قد خلط مع حجم مساو من محلول حاوي على 0.01 M ethanol و acetaldehyde 0.01 M

أ- اكتب معادلة التفاعل.

ب- احسب ΔE_o .

الحل

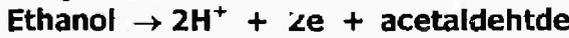


$$E_o = 0.06 \text{ volt}$$



$$E_o = -0.163 \text{ volt}$$

ان التفاعل الاول هو الاختزالي والثاني هو التأكسدي



..(٨٠)

dehydroascorbate هو العامل المؤكسد وقد اختزال وان ethanol هو العامل

المختزل وقد تأكسد وبتطبيق المعادلة (٥٧-٥) يكون الآتي:

$$\Delta E'_o = 0.06 - (-0.163)$$

$$\Delta E'_o = 0.060 + 0.163$$

$$\Delta E'_o = 0.223 \text{ volt}$$

مثال (١٩-٥)

إذا كان فرق الجهد بين الهيدروجين والاكسجين ΔE هو **1.2 electron volt**. هل توجد طاقة كافية في الضوء الاحمر (**600 nm**) لأكسدة الماء اثناء التركيب الضوئي علما بوجود **23 kcal** للالكترون فولت.

الحل: ١- نحسب الطاقة الناتجة عن فرق الطاقة الاختزالية بسبب اكسدة الماء

$$\Delta G = -n F \Delta E$$

$$\Delta G = - (1) (23) (1.2) = - 27.6 \text{ kcal}$$

ب- نحسب الطاقة الناتجة عن الضوء الاحمر

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{\lambda}$$

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{600 \times 10} = 48 \times 10^3 \text{ Cal}$$

$$E = \frac{48 \times 10^3}{1000} = 48 \text{ kcal}$$

الأسئلة

(١-٥) في درجة حرارة 500 كالفن كانت العشوائية **entropy** للبورون المتبلور هي **3.257 cal / deg / mole** وإن قيمة الـ **enthalpy** للمادة نفسها **1032 cal / mole**. احسب الطاقة الحرة.

(٢-٥) في درجة حرارة 1000 كالفن كانت قيمة الـ **enthalpy** لمركب **Apuminum monofluoride** الذي يعد غازاً مثالياً هي **8057 cal / mole** وإن الطاقة الحرة كانت **-53.429 kcal / mole**. احسب الـ **entropy** في هذه الدرجة الحرارية.

(٣-٥) احسب الـ **entropy** لغاز الأركون بضغط جوي واحد وفي الدرجات الحرارية الآتية:

100, 200, 300, 400 كالفن.

(٤-٥) احسب الـ **entropy** لغاز الأركون بدرجة حرارة 200 كالفن وفي الضغوط الآتية:

1, 1.5, 2.5 ضغط جوي.

(٥-٥) إن قيمة الـ **enthalpy** لغاز الأركون تحت ضغط جوي واحد هي **726 cal / mole** بدرجة حرارة 100 كالفن و **1254 cal / mole** بدرجة حرارة 200 كالفن وباستعمال قيم الـ **entropy** في المسألة (٤-٥). احسب الطاقة الحرة لهذه المادة تحت ضغط جوي واحد وفي درجات حرارة 100 و 200 كالفن.

(٦-٥) إن قيمة **Gibbs Free energy** للنتروجين تحت ضغط جوي واحد هي **2.775 kcal / mole** بدرجة حرارة 200 كالفن و **-3.865 kcal / mole** بدرجة حرارة 250 كالفن. افترض أن التغير مع درجة الحرارة هو طردي. احسب الـ **entropy** بدرجة حرارة 225 كالفن.

(٧-٥) إن قيمة الـ **entropy** للأوكسجين تحت ضغط جوي واحد وفي درجة حرارة تقع بين 100 و 150 كالفن هي **20.3 cal / deg / mole**. احسب التغير في الطاقة

الحرارة بين هاتين الدرجتين الحراريتين.

(٨-٥) إن قيم الطاقة الحرة للنتروجين في مدى درجات الحرارة الواقعة بين 100 إلى 298 كالفن وتحت ضغط جوي واحد موضحة كالآتي:

ΔG cal / deg / mole	درجة الحرارة كالفن
- 732	100
- 1718	150
- 2775	200
- 3865	250
- 4954	298

افرض أن النتروجين يسلك سلوك الغاز المثالي. احسب قيم الطاقة الحرة تحت ضغط جوي 0.1 atm و 10 atm وارسم المنحنى البياني لهذه الققيم في هذه الدرجات الحرارية الخمس.

(٩-٥) إذا كان الاركون يسلك سلوك الغاز المثالي عندما تنخفض درجة الحرارة إلى الصفر المطلق. احسب درجة الحرارة التي تصبح فيها قيمة الـ entropy صفراً باستعمال معادلة Sackur-Tetrode.

(١٠-٥) احسب الضغط اللازم لتقلل الـ entropy لغاز الاركون إلى الصفر بدرجة حرارة 100 كالفن إذا كان الاركون يسلك سلوك الغاز المثالي.

(١١-٥) إن ثابت التوازن بدرجة الحرارة 25م° و pH يساوي 7 للتفاعل المساعد بالانزيم aldolase كالآتي:



يقدر بـ 10^{-4} .

أ- احسب تركيز glyceraldehyd - 3 - phosphate الذي يكون بحالة توازن مع Fructose diphosphate و 10^{-4} و $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ من

من **diphydroxyacetone phosphate**.

ب- احسب ΔG للتفاعل المساعد بالانزيم **Aldolose**. وبتجاه تكوين **Fructose diphosphate**.

ج- احسب ΔG للتفاعل المتجه بتكوين **glyceraldehyde 3 - phosphate** و **dihydroxyacetone phosphate** تحت الظروف الثابتة وتكون تراكيز كل هذه المواد بـ 10^{-4} .

(١٢-٥) إن تركيز H_3PO_4 بين الخلايا يقارب $10^{-2} M$ ونسبة $\frac{ATP}{ADP}$ في الخلية هي 10.

احسب ΔG لتحلل **ATP** تحت الظروف الثابتة.

(١٣-٥) ان تحلل **pyrophosphate (P - P)** يستمر عندما تكون ΔG تعادل (-)

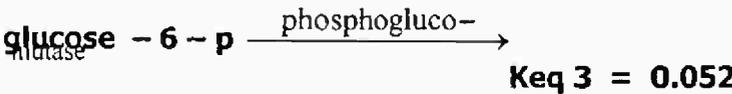
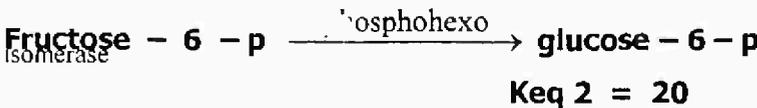
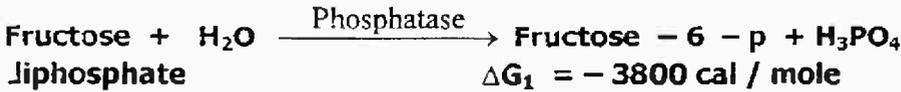
7000 cal / mole وان **Keq** لتحليل مركب α - **glycerophosphate** هو

100. احسب **keq** و ΔG للتفاعل المفترض لتكوين α - **glycerophosphate**

من الكليسرين (**glycerol**) و **pyrophosphate**.

(١٤-٥) إن مركب **Fructose diphosphate** قد يتحول إلى **glucose - 1 - p**

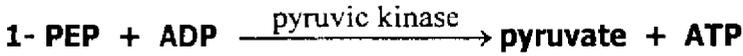
بثلاثة تفاعلات متعاقبة وهي



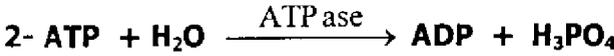
من هذه المعلومات. احسب ΔG , **Keq** للتفاعل النهائي.

(١٥-٥) احسب ΔG لتحلل المركب **phosphoenol pyruvate (PEP)** إلى

H3PO4 وكذلك **pyruvate** من المعلومات الآتية:



$$K_{eq} = 3.2 \times 10^3$$



$$\Delta G_2 = -7700 \text{ Cal / mole}$$

(١٦-٥) احسب تركيز الـ $\text{glucose} - 6 - p$ اللازم لجعل التفاعل الآتي:



يحدث بصورة عكسية (تكوين الكلوز و ATP) بوجود $10^{-5} M$ كلوز و $10^{-3} M$ ATP

$$ADP \text{ } 10^{-4} M \text{ و } 3 M$$

(١٧-٥) احسب التركيز في حالة التوازن ونسبة التركيز لـ $\frac{\text{glucose} - 6 - p}{\text{glucose} - 1 - p}$ في

تفاعل الانزيم $\text{phos} - \text{phoglucomutase}$ عندما يكون التركيز البدائي

لمادة $\text{glucose} - 6 - P$ هو:

أ- $1 M$

ب- $0.1 M$

ج- $10^{-2} M$

د- $10^{-3} M$

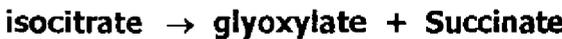
هـ- $10^{-4} M$

وان K_{eq} للتفاعل



يقدر بنحو 19.

(١٩-٥) احسب التراكيز في حالة التوازن ونسبة التركيز لكل مكونات التفاعل الآتي:



عندما يكون التركيز البدائي للـ isocitrate كالآتي:

أ- $1 M$

ب- $0.1 M$

ج- 0.01 M .

د- 10^{-3} M .

هـ- 10^{-4} M .

كما ان ΔG لتفاعل الـ **isocitratase** تقدر 2110 cal / mole .

(٢٠-٥) محلول مكون من 1 M من المكونات الآتية:

أ- **acetoacetate**.

ب- **pyruvate**.

ج- **β - hydroxybutyrate**.

د- **lactate**.

أ- اكتب معادلة التفاعل الذي يسبب حدوث الاكسدة والاختزال من الناحية الترموديناميكية.

ب- شخص المركبات التي يمكن ان تتأكسد أو يختزل.

ج- شخص العامل المؤكسد والعامل المختزل.

د- احسب $\Delta E'$ و ΔG و K_{eq} للتفاعل.

(٢١-٥) محلول يحتوي على 0.001 M من **Ubiquinone** و 0.01 M من

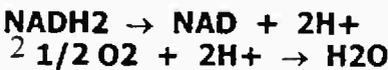
Ubiquinone = H2 قد مزج مع حجم مساوي له من محلول حاوي على **Fumarate**

Succinate 0.1 M و 0.1 M .

أ- اكتب معادلة التفاعل الذي يسهل حدوث الاكسدة والاختزال من الناحية الترموديناميكية.

ب- احسب ΔE و ΔG و K_{eq} للتفاعل.

(٢٢-٥) في التفاعلين الآتيين:



$$\Delta E = - 0.32 \text{ volt / mole}$$
$$\Delta E = + 0.8 \text{ volt / mole}$$

احسب عدد مولات **ATP** المتكونة نتيجة ذلك ؟

(٢٣-٥) احسب الطاقة الاختزالية **Reduction potential** للـ $FADH_2$

لنصف التفاعل عندما تكون نسب تراكيز $FADH_3$ هي:

أ- 10^{-3} .

ب- 0.2.

ج- 1.

د- 3.

هـ- 25.

و- 400.

(٢٤-٥) إذا كانت تراكيز كل من **Succinate** و **Fumarate** بين الخلايا تقدر

بـ $10^{-4} M$. احسب النسبة الواطئة المئوية من $\frac{FADH_2}{FAD}$ التي يجب توفرها

لجعل التفاعل يجري باتجاه تكوين الـ **Succinate** وان $E'o$ للـ

$\frac{FAD}{FADH_2}$ هي -0.06 volt كما إن $E'o$ للـ $\frac{Fumarate}{succinate}$ هي $+0.030$.volt

(٢٥-٥) كم عدد مولات **ATP** المنتجة من اكسدة **NADH2** بواسطة

أ- **FAD**.

ب- **Cytochrome - a - Fe⁺³**.

ج- **oxygen**.

مفترضاً ان كفاءة حفظ الطاقة هي % 40.

(٢٦-٥) استعمل معلومات الطاقة الحرة المدرجة في الجدول (١-٥) لحساب

إمكانية تكوين الكلوكوز من **CO2** والماء كالاتي:



(٢٧-٥) من معادلة التركيب الضوئي العامة:



وان كمية ΔE هي 1.4 volt . احسب كمية الطاقة (**ATP**).