

บทที่ 1

เทอร์โมไดนามิกส์ในกระบวนการทางชีวภาพ

เทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics) เป็นศาสตร์ที่เกี่ยวกับความร้อน งาน และพลังงานที่เกิดขึ้นหรือเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้ทราบลักษณะและทิศทางของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการทางชีวภาพ ซึ่งมีลักษณะที่ซับซ้อนได้

กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์เป็นกฎที่เกี่ยวกับการอนุรักษ์พลังงาน (Law of Conservation of Energy) โดยการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในที่เกิดขึ้นนี้จะเกี่ยวกับปริมาณความร้อนและงานที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งสามารถแสดงได้โดย

$$\Delta E = q - W$$

เมื่อ ΔE เป็นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในที่ขึ้นกับพลังงานที่สภาวะหลังและพลังงานที่สภาวะแรก

q เป็นปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้น

ถ้าปฏิกิริยามีการคายความร้อน (exothermic reaction) จะทำให้ q มีเครื่องหมายเป็นลบ แต่เมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการดูดความร้อน (endothermic reaction) จะทำให้ q มีเครื่องหมายเป็นบวก

W เป็นงาน ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะเกี่ยวกับความดันและปริมาตร โดย $W = P(dV)$

ในกรณีที่การเปลี่ยนแปลงของพลังงานเกิดภายใต้สภาวะที่ปริมาตรคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง จะทำให้งานมีค่าเป็นศูนย์ โดย

และ

$$\Delta E = q_v$$

โดยการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับปริมาณความร้อนที่สามารถวัดได้โดยเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb-calorimeter)

กรณีที่การเปลี่ยนแปลงของปริมาณความร้อนเกิดภายใต้สภาพที่ความดันคงที่หรือมักนิยามในรูปของเอนทัลปี (enthalpy, H)

โดยที่

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta E + \Delta(PV) \\ &= \Delta E + P\Delta V + V\Delta P \\ &= q - W + P\Delta V + V\Delta P \\ &= q_p\end{aligned}$$

กรณีที่ปริมาตรของการเกิดปฏิกิริยาคงที่ เช่นกรณีปฏิกิริยาของของแข็งหรือของเหลว จะทำให้พลังงานภายในที่เปลี่ยนแปลงไปนั้น มีค่าเท่ากับผลต่างของเอนทัลปีที่เกิดขึ้นนั้น

หรือ

$$\Delta E = \Delta H$$

ในกรณีที่ปฏิกิริยาเกี่ยวกับก๊าซในอุดมคติหรือก๊าซที่ความดันต่ำๆ และอุณหภูมิสูงๆ แล้ว

จาก

$$\begin{aligned}PV &= nRT \\ \Delta(PV) &= \Delta(nRT)\end{aligned}$$

เมื่อระบบอยู่ในสภาวะที่มีอุณหภูมิคงที่

ดังนั้น

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

โดยที่ Δn เป็นจำนวนโมลของก๊าซที่เกิดขึ้น - จำนวนโมลของก๊าซที่ทำปฏิกิริยา

R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ

การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีที่เกิดในแต่ละปฏิกิริยา (ΔH_{rxn}) สามารถแสดง
ได้ โดยที่

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_f(\text{ผลิตภัณฑ์}) - \Delta H_f(\text{สารตั้งต้น})$$

เมื่อ ΔH_f เป็นเอนทัลปีของการเกิดสาร (enthalpy of formation) จากธาตุ
ต่างๆที่เป็นองค์ประกอบ ส่วน ΔH°_f (standard heat or enthalpy of formation) เป็นเอนทัลปี
ของการเกิดสาร 1 โมล ที่สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1
บรรยากาศ) โดยการเกิดสารดังกล่าวจะเริ่มจากธาตุต่างๆที่เป็นองค์ประกอบที่สภาวะมาตรฐาน
เช่นกัน และ ΔH°_f ของธาตุต่างๆที่สภาวะมาตรฐานจะมีค่าเป็นศูนย์ โดยปริมาณความร้อนหรือ
พลังงานของการเกิดสาร (ΔH°_f) จะมีค่าเท่ากับพลังงานที่ใช้เพื่อทำให้อนต์ของโมเลกุลที่อยู่ใน
สถานะก๊าซเป็นอะตอมที่สถานะก๊าซนั้น

ในกรณีที่สารประกอบทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนแล้วได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
และน้ำ โดยปริมาณความร้อนหรือเอนทัลปีที่เกิดจากปฏิกิริยานี้จะเรียกว่าเอนทัลปีของการเผา
ไหม้ (heat of combustion) ถ้าปฏิกิริยานี้เกิดในสภาวะมาตรฐาน จะเรียกว่าเอนทัลปี
มาตรฐานของการเผาไหม้ ($\Delta H^\circ_{\text{comb}}$) ซึ่งสามารถนำไปคำนวณเอนทัลปีที่เกิดในแต่ละปฏิกิริยาได้
โดย

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{สารตั้งต้น}) - \Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{ผลิตภัณฑ์})$$

ตารางที่ 1 แสดงเอนทัลปีพันธะ (kJ mol⁻¹)

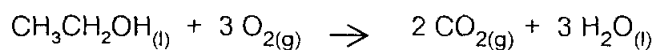
	H	C	N	O	F	Cl
H	436					
C	412	348(i) 612(ii) 518(a)				
N	388	305(i) 613(ii) 890(iii)	163(i) 409(ii) 945(iii)			
O	463	360(i) 743(ii)	157(i) 497(ii)	146(i)		
F	565	484	270	185	155	
Cl	431	338	200	203	254	242

หมายเหตุ

(i) พันธะเดี่ยว (ii) พันธะคู่ (iii) พันธะสาม (a) อะโรมาติก

ตัวอย่าง 1 ถ้าพลังงานที่ใช้ในการเผาไหม้เอทานอล (CH₃CH₂OH) เท่ากับ -1,366.8 กิโลจูลต่อโมล จงคำนวณเอนทัลปีของการเกิดเอทานอล

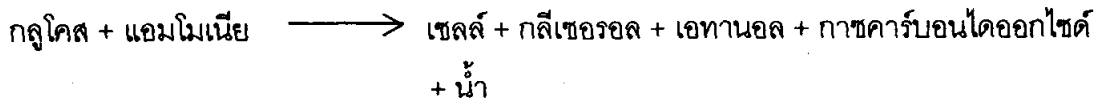
วิธีทำ



$$\Delta H^\circ_{\text{comb}} = 2\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$$

$$-1,366.8 = 2(-393.51) + 3(-285.83) - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$$

วิธีทำ จากข้อมูลที่ได้ เมื่อเขียนสมการ จะได้



เมื่อ มวลโมเลกุลของกลูโคสเป็น 180

มวลโมเลกุลของแอมโมเนียเป็น 17

มวลโมเลกุลของกลีเซอรอลเป็น 92

มวลโมเลกุลของเอทานอลเป็น 49

$$(\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{glu}} = -2805.0 \text{ kJ gmol}^{-1}$$

$$(\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{NH}_3} = -382.6 \text{ kJ gmol}^{-1}$$

$$(\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{glycerol}} = -1655.4 \text{ kJ gmol}^{-1}$$

$$(\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{ethanol}} = -1366.8 \text{ kJ gmol}^{-1}$$

$$(\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{yeast}} = -21.2 \text{ kJ g}^{-1}$$

เมื่อเปลี่ยนหน่วย เป็นกิโลจูลต่อกิโลกรัม จะได้

$$\begin{aligned} (\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{glu}} &= \frac{-2805.0 \text{ kJ}}{\text{gmol}} \times \frac{1 \text{ g mol}}{180 \text{ g}} \times \frac{1,000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \\ &= -1.558 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{NH}_3} &= \frac{-382.6 \text{ kJ}}{\text{gmol}} \times \frac{1 \text{ g mol}}{17 \text{ g}} \times \frac{1,000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \\ &= -2.251 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{yeast}} &= \frac{-21.2 \text{ kJ} \times 1,000 \text{ g}}{\text{g} \quad 1 \text{ kg}} \\ &= -2.120 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1} \end{aligned}$$

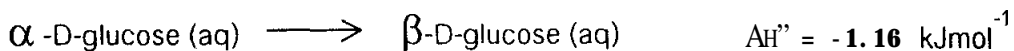
$$\begin{aligned}
 (\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{glycerol}} &= \frac{-1655.4 \text{ kJ} \times 1 \text{ gmol} \times 1,000 \text{ g}}{\text{gmol} \quad 92 \text{ g} \quad 1 \text{ kg}} \\
 &= -1.799 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{ethanol}} &= \frac{-1366.8 \text{ kJ} \times 1 \text{ gmol} \times 1,000 \text{ g}}{\text{gmol} \quad 49 \text{ g} \quad 1 \text{ kg}} \\
 &= -2.971 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

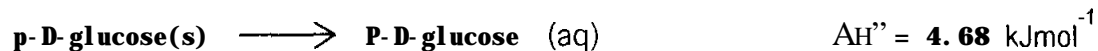
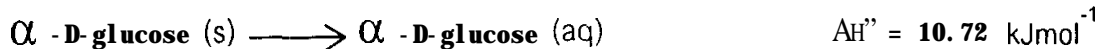
$$\begin{aligned}
 (\Delta H^\circ)_{\text{rxn}} &= (36.0 \text{ kg})(-1.558 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}) + (0.4 \text{ kg})(-2.251 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}) \\
 &\quad - (2.81 \text{ kg})(-2.120 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}) - (7.94 \text{ kg})(-1.799 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}) \\
 &\quad - (11.9 \text{ kg})(-2.971 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}) \\
 &= -1.392 \times 10^4 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

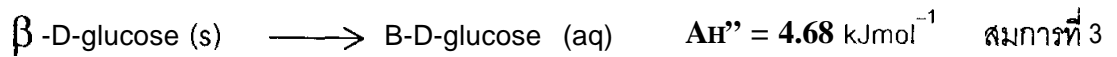
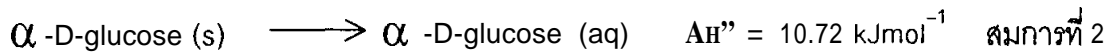
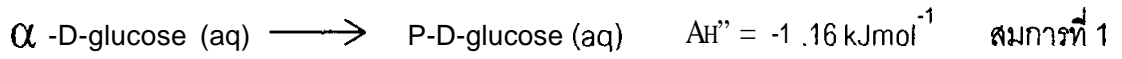
ตัวอย่างที่ 4 ในการเปลี่ยนแปลงของสารละลายกลูโคสจากรูป α เป็น β ต้องใช้พลังงานเท่ากับ -1.16 กิโลจูลต่อโมล



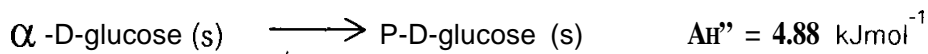
ถ้าเอนทัลปีของการสลายกลูโคสทั้ง 2 รูป มีดังนี้



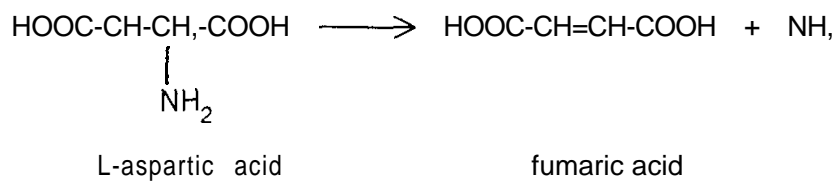
วิธีทำ



สมการที่ 2-3+1 จะได้



ตัวอย่างที่ 5 จงคำนวณเอนทัลปีมาตรฐานของปฏิกิริยาการสลายของกรด L-aspartic



วิธีทำ เมื่อพิจารณาเอนทัลปีของการสร้างและการสลายพันธะ จะได้

$$\begin{aligned} \text{เอนทัลปีของการสร้างพันธะ} &= 2(\text{C-C}) + 2(\text{C-H}) + (\text{C=C}) + 2(\text{C-O}) + 2(\text{C=O}) + \\ \text{ของกรดฟูมาริกและแอมโมเนีย} & 2(\text{O-H}) + 3(\text{N-H}) \\ &= 6428 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{เอนทัลปีของการสลายพันธะ} &= 3(\text{C-C}) + 3(\text{C-H}) + (\text{C-N}) + 2(\text{C-O}) + 2(\text{C=O}) \\ \text{กรดแอสพาทิก} & + 2(\text{O-H}) + 2(\text{N-H}) \\ &= 6493 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

ดังนั้นเอนทัลปีมาตรฐานของปฏิกิริยาการสลายของกรด L-aspartic acid

$$= 6493 - 6428$$

$$= 65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

เอนโทรปีและกฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

การเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาต่างๆที่เกิดขึ้น จะมีทิศทางที่จะเพิ่มความไม่เป็นระเบียบหรือลดความเป็นระเบียบ หรือกล่าวในเทอมของเอนโทรปี (entropy, S) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีแสดงได้โดย

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

เมื่อ S_1 และ S_2 เป็นเอนโทรปีที่สภาวะแรกและสภาวะหลัง

เมื่อ ΔS มีค่าเป็นบวก แสดงความไม่เป็นระเบียบที่เพิ่มขึ้น

ΔS มีค่าเป็นลบ แสดงความเป็นระเบียบที่เพิ่มขึ้น

ส่วนเอนโทรปีมาตรฐาน (Standard entropy, S°) ของสารที่สภาวะมาตรฐาน (25 องศาเซลเซียส, 1 บรรยากาศ) โดยการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (ΔS°) ของปฏิกิริยาใดๆ สามารถคำนวณได้จาก

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{ผลิตภัณฑ์}) - \sum S^\circ (\text{สารตั้งต้น})$$

นอกจากนี้เอนโทรปียังเกี่ยวกับเอนทัลปี โดยที่

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

เมื่อ q_{rev} เป็นปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการที่ผันกลับได้

T เป็นอุณหภูมิ (เคลวิน)

นักฟิสิกส์ชาวอเมริกัน ชื่อ J.W.Gibbs ได้แสดงแนวโน้มหรือทิศทาง การเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วยพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy, ΔG) ซึ่งเกี่ยวกับ เอนทัลปีและเอนโทรปี โดยที่

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

เมื่อ ΔG เป็นพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป

ΔH เป็นเอนทัลปีที่เปลี่ยนไป

T เป็นอุณหภูมิสมบูรณ์

ΔS เป็นเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงไป

โดย $\Delta G < 0$ แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้เอง ตามทิศทางที่กำหนดไว้

$\Delta G > 0$ แสดงการเปลี่ยนแปลงที่ไม่สามารถเกิดได้เอง หรือปฏิกิริยาจะเกิดได้ในทิศทางตรงข้ามกับที่กำหนดไว้

$\Delta G = 0$ แสดงการเปลี่ยนแปลงในสภาวะที่สมดุล

ส่วนการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระมาตรฐาน (Standard free energy, ΔG°) คือ ΔG ที่สภาวะมาตรฐาน หรือ ΔG ของการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นที่สภาวะมาตรฐานเป็นผลิตภัณฑ์ที่สภาวะมาตรฐานเช่นกัน ซึ่งคำนวณได้จาก

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = \sum \Delta G^\circ_f (\text{ผลิตภัณฑ์}) - \sum \Delta G^\circ_f (\text{สารตั้งต้น})$$

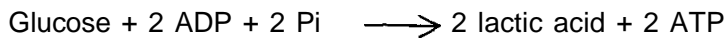
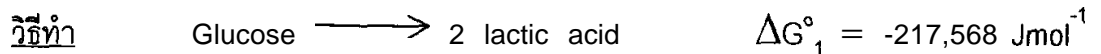
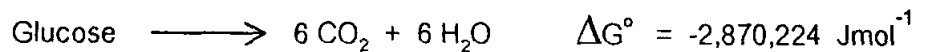
เมื่อ ΔG°_f หมายถึง ปฏิกิริยาที่ธาตุต่างๆที่สภาวะมาตรฐานรวมตัวกันเป็นสารประกอบ 1 โมล ที่สภาวะมาตรฐาน

ตารางที่ 2 แสดงพลังงานอิสระมาตรฐานของปฏิกิริยาต่างๆ

ปฏิกิริยา	ΔG°	
	(kcal mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
<u>Hydrolysis</u>		
Acid anhydrides		
Acetic anhydride + H ₂ O → 2 acetate	-21.8	-91.2
Pyrophosphate + H ₂ O → 2 H ₃ PO ₄	-8.0	-33.4
Esters		
Ethyl acetate + H ₂ O → ethanol + acetate	-4.7	-19.7
Glucose 6-phosphate + H ₂ O → glucose + H ₃ PO ₄	-3.3	-13.8
Amides		
Glutamine + H ₂ O → glutamate + NH ₄ ⁺	-3.4	-14.2
Glycylglycine + H ₂ O → 2 glycine	-2.2	-9.2
Glycosides		
Sucrose + H ₂ O → glucose + fructose	-7.0	-29.3
Maltose + H ₂ O → 2 glucose	-4.0	-16.7
<u>Esterification</u>		
Glucose + phosphate → glucose 6-phosphate + H ₂ O	3.3	13.8
<u>Rearrangement</u>		
Glucose 1-phosphate → glucose 6-phosphate	-1.7	-7.11
Fructose 6-phosphate → glucose 6-phosphate	-0.4	-1.67
<u>Elimination</u>		
Malate → fumarate + H ₂ O	0.75	13.14
<u>Oxidation</u>		
Glucose + 6 O ₂ → 6 CO ₂ + 6 H ₂ O	-686	-2870
Palmitic acid + 23 O ₂ → 16 CO ₂ + 16 H ₂ O	-2338	-9782

ตัวอย่างที่ 6 การเปลี่ยนกลูโคสเป็นกรดแลคติก พบว่า ΔG° ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ $-217,568$ จูลต่อโมล ในสภาพที่ไม่มีออกซิเจนพบว่าปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดพร้อมกับการเกิด ATP 2 โมลต่อกลูโคส 1 โมล จงคำนวณ

1. ΔG° ของปฏิกิริยารวมทั้งหมด เมื่อ ΔG° ของการสลาย ATP มีค่าเท่ากับ $-30,543.2$ จูลต่อโมล
2. ประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานในรูปของ ATP
3. จงหาปริมาณ ATP ที่ได้ต่อกลูโคส 1 โมล เมื่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเกิดขึ้นในสภาพที่มีออกซิเจน โดยมีประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานในรูป ATP เป็นร้อยละ 40 เมื่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสในสภาวะที่มีออกซิเจน แสดงได้ดังนี้



$$1. \Delta G^\circ \text{ ของปฏิกิริยารวม} = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$$

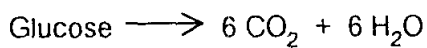
$$= -217,568 + 61,086.4$$

$$= -156,481.6 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$2. \text{ ประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานในรูปของ ATP} = \frac{61,086.4 \times 100}{217,568}$$

$$= 28.1\%$$

ในกรณีที่เป็นกรสลายกลูโคสในสภาพที่มีออกซิเจน



$$\Delta G^\circ = -2,870,224 \text{ Jmol}^{-1}$$

ในกรณีที่ประสิทธิภาพการเก็บพลังงานในรูป ATP เป็น 100%

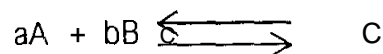
$$\begin{aligned} \text{ปริมาณ ATP สูงสุดที่ได้ต่อกลูโคส 1 โมล} &= \frac{2,870,224}{30,543.2} \\ &= 93.97 \text{ โมล} \end{aligned}$$

เมื่อประสิทธิภาพการเก็บพลังงานในรูป ATP ได้เพียงร้อยละ 40

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นปริมาณ ATP ที่ได้} &= 0.4 \times 93.97 \\ &= 37.58 \\ &\sim 38 \text{ โมล} \end{aligned}$$

พลังงานอิสระกับสมดุลเคมี

ในปฏิกิริยาสมดุลเคมี สามารถแสดงสมดุลของปฏิกิริยาระหว่างสาร A กับสาร B ได้โดย



ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นในสารละลายอุดมคติ จะพบว่าความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG , ΔG° และ K โดยที่

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

ในสภาวะสมดุล พบว่า $\Delta G = 0$ ดังนั้น

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln \frac{[C]_e}{[A]_e [B]_e} \\ &= -RT \ln K\end{aligned}$$

เมื่อ K เป็นค่าคงที่ของสมดุล โดยที่ $K = \frac{[C]_e}{[A]_e [B]_e}$

ปฏิกิริยาคู่ควบในกระบวนการทางชีวภาพ

ปฏิกิริยาทางชีวภาพมากมายในระบบต่างๆที่มีปฏิกิริยาร่วมกัน เช่น ปฏิกิริยาที่มีค่า ΔG เป็นบวก ซึ่งไม่สามารถดำเนินหรือเกิดในทิศทางที่กำหนดได้เอง แต่ถ้าปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดร่วมกับปฏิกิริยาที่มีค่า ΔG เป็นลบมากๆแล้ว จะทำให้ปฏิกิริยาแรกสามารถเกิดขึ้นได้ เช่น



โดยที่ $K_1 = \frac{[X]_e [Y]_e}{[A]_e [B]_e}$

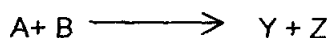
$$\Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_1$$



โดยที่ $K_2 = \frac{[Z]_e}{[X]_e}$

$$\Delta G^\circ_2 = -RT \ln K_2$$

ปฏิกิริยาคู่ควบระหว่างปฏิกิริยาที่ 1 กับปฏิกิริยาที่ 2 จะได้



$$\begin{aligned} \text{โดยที่} \quad K_3 &= \frac{[Y]_e [Z]_e}{[A]_e [B]_e} \\ &= K_1 K_2 \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad -RT \ln K_3 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2$$

$$\text{หรือ} \quad \Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$$

นอกจากนั้นยังพบว่า พลังงานอิสระยังเกี่ยวข้องกับกระบวนการส่งผ่านสารอาหารด้วย ในกระบวนการนำเอาสารอาหารที่มีความเข้มข้นสูง (C_1) จากภายนอกเข้ามาภายในเซลล์ (C_2) หรือ $C_1 > C_2$ โดยอาศัยตัวนำ ซึ่งเป็นสารโปรตีนที่อยู่บนเยื่อหุ้มเซลล์ที่มีความจำเพาะ จะเรียกว่าเป็นกระบวนการส่งผ่านสารอาหารแบบ *Passive transport* และมี $\Delta G < 0$ ในกรณีที่มีความเข้มข้นภายในเซลล์มีค่าที่สูงกว่าความเข้มข้นภายนอกเซลล์ หรือ $C_2 < C_1$ จำเป็นต้องใช้พลังงานในการส่งผ่าน จะเรียกกระบวนการนี้ว่า *Active transport* หรือ $\Delta G > 0$ โดย ΔG ที่เกิดขึ้นนี้สามารถคำนวณได้จาก

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

ตัวอย่างที่ 7 เมื่อกำหนดให้ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการเปลี่ยนฟูมาเรทเป็นมาเรทในวัฏจักรเครบส์ ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงได้ตามตารางที่ 3



ตารางที่ 3 แสดงค่า K_{eq} ที่อุณหภูมิต่างๆของการสลายฟูมาเรท

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	15.0	20.2	25.0	30.0	34.6	40.0	44.4	49.6
K_{eq}	4.78	4.46	3.98	3.55	3.27	3.09	2.75	2.43

จงคำนวณ ΔH° ΔS° และ ΔG° ของปฏิกิริยาดังกล่าว ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

วิธีทำ จากกฎที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

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

ดังนั้น
$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T} - \Delta S^\circ$$
 สมการที่ 4

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

ดังนั้น
$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{-1}{R} \frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT}$$
 สมการที่ 5

แทนสมการที่ 4 ในสมการที่ 5

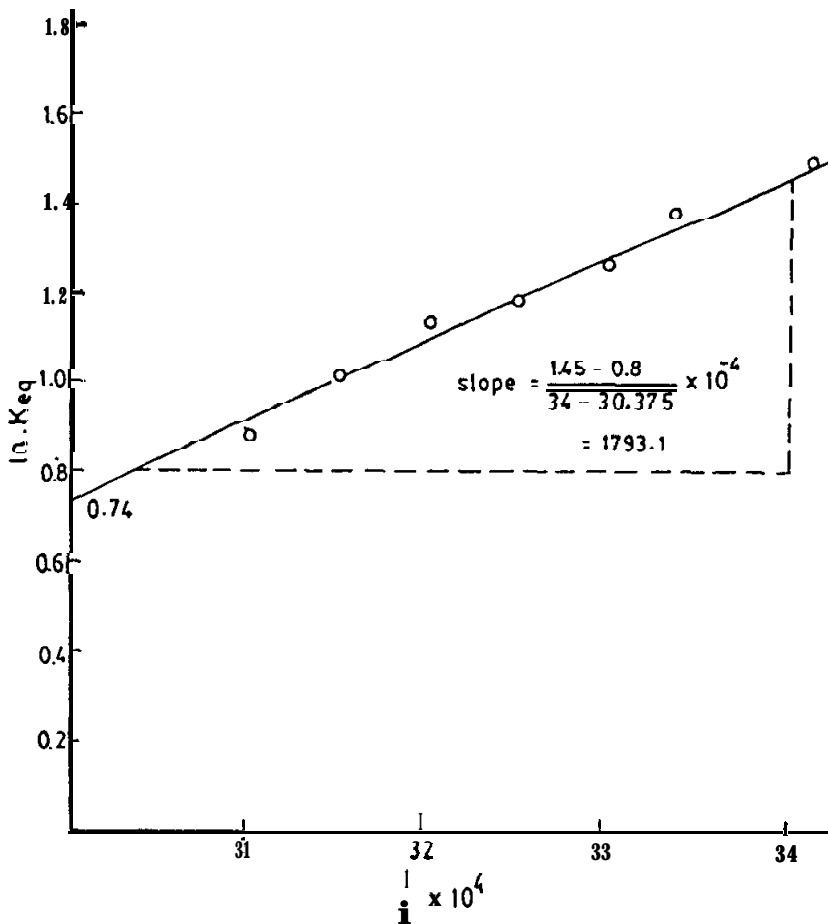
$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{-1}{R} \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$
 สมการที่ 6

เมื่อกำหนดให้ ΔH° มีค่าคงที่ในช่วงของอุณหภูมิที่พิจารณาแล้ว
 เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 6 จะได้

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + C_1$$

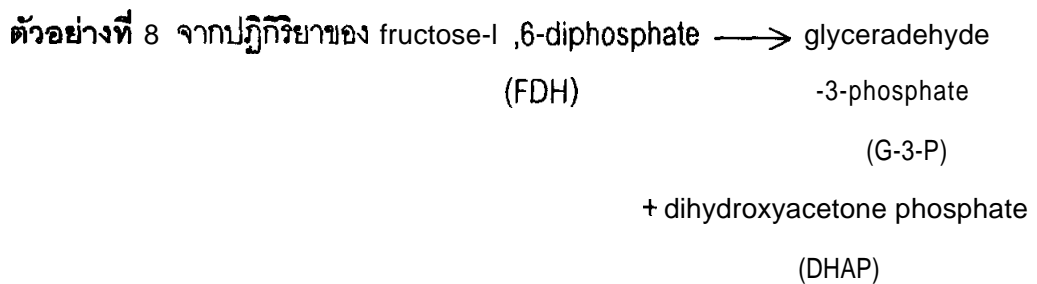
เมื่อ C_1 เป็นค่าคงที่ของการอินทิเกรต

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\ln K_{eq})$ กับ $(1/T)$ จะได้ความชันของเส้น
 ตรงที่มีค่าเท่ากับ $(-\Delta H^\circ/R)$ จากความชันของเส้นตรงที่ได้ มีค่าเท่ากับ $1,793.1 = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$



ดังนั้น

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= -1,793.1 \times 8.314 \\ &= -14,907.833 \text{ Jmol}^{-1} \\ \mathbf{AG}'' (30^\circ\text{C}) &= -RT \ln K_{\text{eq}} \\ &= -(8.314) \times (303) \times \ln (3.55) \\ &= -3,191.753 \text{ Jmol}^{-1} \\ \Delta G^\circ &= \mathbf{AH}'' - T\Delta S^\circ \\ T\Delta S^\circ &= \mathbf{\Delta H^\circ - AG}'' \\ &= -14,907.833 + 3,191.753 \\ &= -11,716.08 \\ \Delta S^\circ &= \frac{-11,716.08}{303} \\ &= -38.667 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$



เมื่อกำหนดให้ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเท่ากับ 8.9×10^{-5} โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

- จงคำนวณค่า ΔG° ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น
- ถ้ากำหนดให้ FDP มีความเข้มข้นเป็น 0.01 โมลาร์ ส่วน G-3-P และ DHAP มีความเข้มข้นเป็น 10^{-5} โมลาร์ จงคำนวณ ΔG และทิศทางของปฏิกิริยา

วิธีทำ จากสูตร $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$

$$= -(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298.15 \text{ K}) \ln (8.9 \times 10^{-5})$$

$$= 2.12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

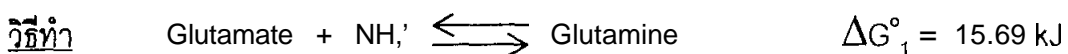
$$\mathbf{AG} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{G-3-P}][\text{DHAP}]}{[\text{FDP}]}$$

$$= (21,200 \text{ J mol}^{-1}) + (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln \frac{(10^{-5})(10^{-5})}{10^{-2}}$$

$$= -22.54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta G < 0$ แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้สามารถเกิดได้ตามทิศทางที่กำหนดไว้

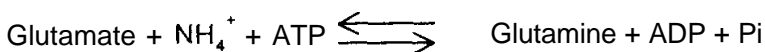
ตัวอย่างที่ 9 การเปลี่ยนกลูตาเมทเป็นกลูตามีน ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส มีพลังงานอิสระเท่ากับ 15.69 กิโลจูล และค่าคงที่ของสมดุลเป็น 2.24×10^{-3} เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวไม่สามารถเกิดขึ้นได้เองต้องอาศัยปฏิกิริยาการสลาย ATP เป็นปฏิกิริยาคู่ควบ จึงแสดงปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้น ตลอดจนค่า ΔG° และค่าคงที่สมดุล เมื่อกำหนดให้พลังงานอิสระของการสลาย ATP ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ -30.96 กิโลจูล และค่าคงที่สมดุลเป็น 1.68×10^5



$$K_1 = 2.24 \times 10^{-3}$$



$$K_2 = 1.68 \times 10^5$$



โดย $\mathbf{AG}'' = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$

$$= 15.69 - 30.96$$

$$= -15.27 \text{ kJ}$$

$$K = K_1 K_2$$

$$= (2.24 \times 10^{-3}) \times (1.68 \times 10^5)$$

$$= 3.76 \times 10^2$$
