

Termodinamisks līdzsvars ir atraktors ne līdzsvara stāvoklim ar funkcionāli aktīviem $O_{2\text{aqua}}$, $CO_{2\text{aqua}}$.

Skābekļa funkcionālo aktivitāti limitē gaisa koncentrācija 20.95% mol daļās 0.2095, kura šķīdība ūdenī ir $[O_{2\text{aqua}}]=1,22 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2095=2,556 \cdot 10^{-4}$ M saukta par izooksiju Normu Biosfērā. Hiperoksija, oksidatīvais stress un acidozes mehānisms akumulē palielinātu brīvās enerģijas saturu. Skābeklis kļūst uguns nedrošs bioķīmijā kā oksidatīvs stress, ar destruktīvām briesmām dzīvības disipatīvajās struktūrās!

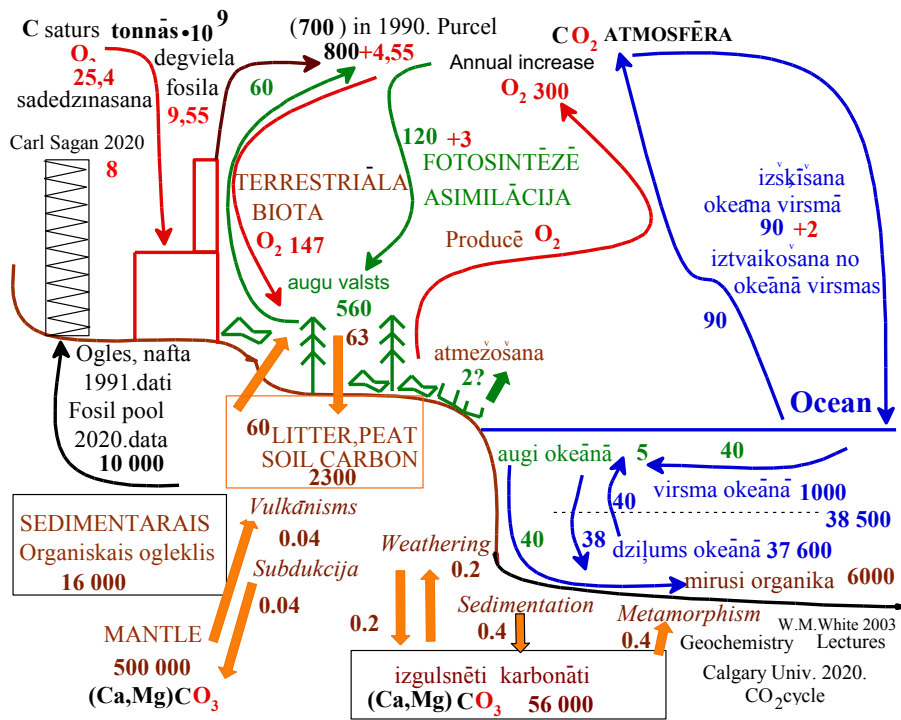
Enzīms karbo anhidrāze liek $CO_{2\text{aqua}}$ reaģēt $CO_{2\text{aqua}}+2H_2O+9,8 \text{ kJ/mol} \xrightarrow{CA} H_3O^++HCO_3^-$ endotermiski ar divām ūdens molekulām palielinot $30,6=0,023/0,0007512=K_{eq}=[CO_{2\text{aqua}}+HCO_3^-]/[CO_{2\text{aqua_from_AIR}}]$ reizes saturu ūdens vidē, ja gaisā 0,04 % $CO_{2\text{gaisa}}$ mol daļās ir 0,0004. Tas stiprāk dzesē planētu Zeme.

Globālie novērojumi pēdējos simts gados apstiprina planētas sasilšanu vai virsmas temperatūras pieaugumu par $0,5^\circ$ grādiem, ko pavada vides izmaiņas. Piemēram, plūdi, vētras vai stipra ciklonu intensitāte un biežums, palielinās oglekļa dioksīda koncentrācija gaisā no 0,029 % tilpuma daļās no 1900. gada līdz 0,041% tilpuma daļās 2020. gadā.

$CO_{2\text{gas}}-20,3 \text{ kJ/mol} \rightleftharpoons CO_{2\text{aqua}}+OH^- -48,68 \text{ kJ/mol} \rightleftharpoons HCO_3^- + \text{producē siltumu} +69 \text{ kJ/mol}$ eksotermiski. Siltuma pievadīšana novirza līdzsvaru endotermiskās pretreakcijas $CO_{2\text{gas}} \rightleftharpoons CO_{2\text{aqua}} + Q_1 = 20,3 \text{ kJ/mol}$ un $CO_{2\text{aqua}} + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- + Q_2 = 48,68 \text{ kJ/mol}$ kā $\Delta H_{\text{Hesa_summu}} = -20,3 - 48,68 = -69 \text{ kJ/mol}$ gaisā izdalās $CO_{2\text{gas}}$.

$CO_2 \uparrow_{\text{gas}}$ ar OH^- joniem lēna [velocity 46th page](#) ātruma konstante $k_{1OH^-} = 1,5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ ir maza.

Fosilā dedzināšana silda okeānu $0,167 \cdot 10^{15} \cdot 69 = 11,5 \cdot 10^{15} \text{ kJ}$ ar CO_2 daudzumu 2Gt šķīstot un reakcijā ar OH^- joniem. Okeāna sildīšana $11,5 \cdot 10^{15} \text{ kJ}$ of CO_2 ir 100 reizes mazāka par fotosintēzes un karbo anhidrāzes planētas dzesēšanu $-2501 \cdot 10^{15} \text{ kJ}$. [12,13,14] Civilizācija ikgadēji ar degšanas piesārņojumu



piesaista 800 Gt atmosfēras $CO_{2\text{gas}}$ saturam 4,55 Gt papildus 1,2%, kur vairumu 98,8 % neregulāri kopējās izmaiņas globālos un kosmiskos procesos ar Zemi. Okeāna un visos Zemes ūdeņos izšķīdis 47 reizes lielāks $CO_{2\text{aqua}}$ daudzums 38500 Gt kā 800 Gt atmosfērā, bet karbonāti $(Ca,Mg)CO_{3\text{ciets}}$ Zemes garozā satur 70 reizes vairāk kā atmosfērā 800 Gt. Zaļo augu fotosintēze katru gadu asimilē CO_2 daudzumu 15,4% no atmosfēras 800 Gt un kopā ūdenī producē glikozi 307,5 Gt ar oglekļa masu 120 Gt. Fotosintēze izdala atmosfērā $300-147=153$ Gt skābekļa, stabilizējot globālo skābekļa

O_2 atraktora koncentrāciju atmosfērā 20,95% mol daļās 0,2095 gaisā.



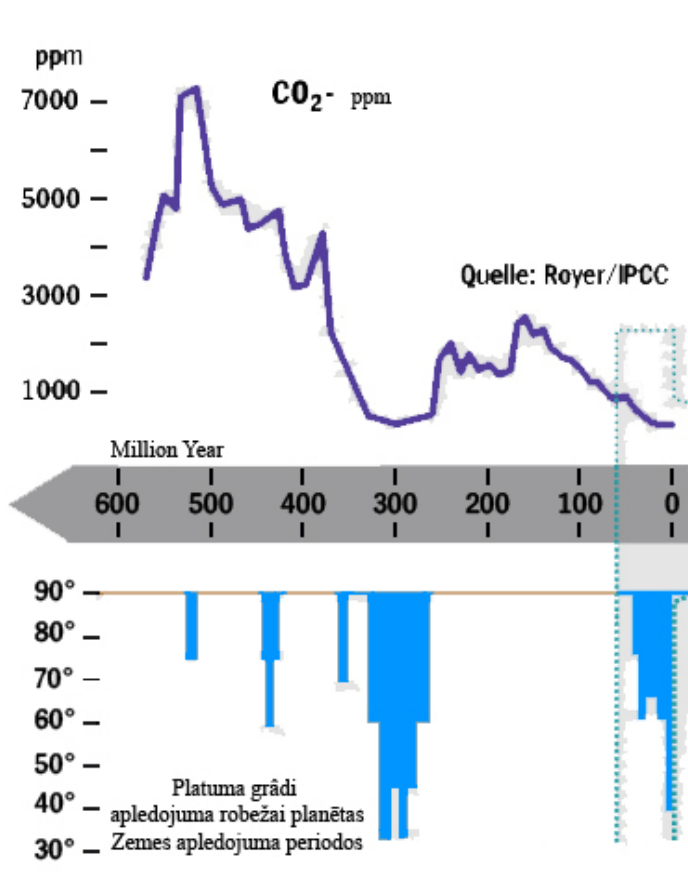
Karbo anhidrāze un fotosintēze $55,75+0+467,5=523,25 \text{ kJ/mol}$ dzesē planētu asimilējot CO_2 , O_2 molu.

Skābekļa globālais balanss $300 \text{ Gt} - 147 \text{ Gt} = 153 \cdot 10^9 \cdot 10^6 \text{ g} = 153 \cdot 10^{15} \text{ g } O_2$ 32 g/mol $4,78 \cdot 10^{15} \text{ mol}$ stabilizē skābekļa koncentrāciju 20,95%. Fotosintēze dzesē planētu $2501 \cdot 10^{15} \text{ kJ} = 4,78 \cdot 10^{15} \text{ mol} \cdot 523,25 \text{ kJ/mol}$;

Karbo anhidrāze un fotosintēze stabilizē globāli gaisa skābekļa O_2 koncentrāciju 20,95% mol daļās 0,2095.

Secinājums: Planētas sasilšanu un CO_2 koncentrācijas regulāru pieaugumu atmosfērā ar fosilā degšanu. Nelineāri ir kosmisko putekļu masas, enerģijas pieplūdums un Saules vēja masas, enerģijas pieplūdums un ar vulkānisko izmešu plūsmu atmosfērā uz Zemes redzama klimata rekonstrukcijā pirms 600 miljoniem gadu. Saules, kosmiskie, ģeoloģiskie procesi ir nelineāri, bet nozīmīgi dzīvības pastāvēšanai uz planētas Zeme.

Zemes klimata rekonstrukcija parāda temperatūras un CO₂ svārstības, kur 600 miljonus gadu atpakaļ vēsturē 10000 gadu periodā ir novērojama zemes sasilšana no -50° līdz 45° grādiem un oglekļa dioksīda koncentrācija atmosfērā sasniesusi 6%, kas atbilst 60000 ppm. Karboanhidrāzes un Zemes atdzišanu pārtrauc sasilšana 500 MY un 200 MY atkūstot ledus ekosistēmai. CO₂ un temperatūrai stabilizējusies mūsdienīgos apjomos



300 MY un 0-10 MY starp ledus laikmetos.

Pirms 600 miljoniem gadiem CO₂ koncentrācija atmosfērā bija 0,1% tilpuma daļas atbilst 1000 ppm. Skābekļa O₂ koncentrācija atmosfērā aptuveni 1% no mūsdienu 20,95% tilpuma daļām nebija piemērota lielākajam vairumam mūsdienu dzīvnieku sugu. Apmēram 600 miljonus gadu atpakaļ Zeme bija pilnībā apledojuši atgādinot Zemes lodi sniega bumbu. Apledojuma strauju nokušanu izraisīja CO₂ koncentrācijas palielināšanās līdz 6% - 60000 ppm. Siltumnīcas efekta dēļ temperatūra paaugstinājās no -50° līdz 45°, kas fotosintēzes reakcijā izraisīja skābekļa O₂ koncentrācijas strauju palielināšanos virs mūsdienu 20,95% līdz 30% tilpuma daļām.

Prigožina atraktors skābekļa O₂ 20,95% koncentrācija gaisā globāli darbojas 500 miljonus gadus.

Pēdējos 2,6 miljonus gadu vai tā sauktajā **kvartārā** periodā, ledus laikmeti, kā arī nosaukti par glaciāliem laikmetiem, bija periodi ar **Zemes klimata** ekstrēmu atdzišanu, kuros apledojums un citu veidu **glečeri izpletās** pārklājot milzīgas zemes platības. Pa vidu starp ledus laikmetiem bija siltāki starp glečeru periodi un mēs tagad dzīvojam šādā laikā. **Pēdējos 2,6 miljonus gadu** ir bijuši daudzi ledus laikmeti, bet kad ļaudis runā par Ledus Laikmetu, tie visbiežāk attiecināti uz pašu pēdējo glaciālo periodu, kurš sākās pirms 13563 gadiem un beidzās aptuveni pirms 11500 gadiem un iepriekšējais starp Ledus Laikmets beidzās pirms 13563 gadiem, jo kā norādīts indiešu, ēģiptiešu, asīriešu un maiju kalendārā, iepriekšējā proto civilizācija ir gājusi bojā 11542.gadā p.m.ē. t.i. pirms 13563 gadiem. Kas izraisa ledus laikmetus nav pilnīgi skaidrs.

Atmosfēras sastāva, planētu pozīcijas izmaiņas apkārt **Saulei, okeāna straumju** izmaiņas un **Saules radiācijas** magnētiskie lauki regulāra **plankumu** aktivitātes 11 gadu periodu izmaiņas un vēl nezināmie faktori, kuri nosaka (kontrolē) klimatu. Saules, Zemes palielināšanās (vai samazināšanās) kosmosa ietekmē! Zemes aploce 3000 gados palielinājusies par 60 km (mūsdienu mērījumi 40 074 km - 60 km maiju mērījumi)! Saules vējš ar skābekli veido ūdens pārpilnību 500 MY miljonus gadu uz mūsu planētas Zeme **eksotermiskā**





Zīmējums:
 Anglijas
 apledojuuma
 rekonstrukcija
PreKembrijā
 laikmetā ziemeļu
 Londona
 (kredīts: The
 Natural History
 Museum,
 London)

Pirms-Kembrijas Ediakaranas periods pirms 635 – 545 miljoniem gadu



Zināma arī kā Vendiāna, Ediakarana bija pēdējais laikmets Pirms-Kembrijas laikmetā. Katra dzīva būtne Ediakarānā bija mīkstmieši - tām nebija kauli, čaumalas, zobi vai citas cietas ķermeņa daļas. Tā kā mīkstmiešiem fosilijas nav gandrīz atrodamas, atliekas no šī perioda ir retas. Ediakarānā par katru pirmo pasaulē radušos dzīvnieku, mēs nedomājam ka tie tā izskatās. Tā vienīgi ir fosilija, kas bijusi atrasta viņiem pašiem slēpjoties alā, nevis radītāja, kurš izveidojis. Šī laikmeta nosaukums nāk no Ediakara kalniem Austrālijā, kurā vietā slavenās fosilijas no šī laikmeta tika atrastas.

Kembrija periods pirms 545 – 495 miljoniem gadiem



Kembrijs ir pazīstams dēļ tā daudzveidīgo un masīvo dzīvības formu eksplozijas. Dzīvība bija attīstījies daudzās formās un pa daudziem ceļiem: **dzīvnieki tagad** peldoši, rāpojoši, alas rokoši, medījoši, aizstāvēties varoši un izvairīties slēpjoties. Dažas radības bija attīstījušas cietas ķermeņa daļas tādas kā gliemežu čaulas, kuras labi fosilizējās un atstāj labus nospiedumus pēc sevis. Tomēr kādreiz ģeologiem laimējas atrast brīnišķīgas mīkstmiešu radību fosilijas – tā kā Burgess Shale vietā. Kembrija laikā nebija dzīvības uz

sauszemes un gandrīz nemaz saldūdenī – jūra vēl arvien bija dzīvības aktivitāšu centrs.

Enzīmu reaktivitāte ir Prigožina disipatīvo struktūru molekulārie dzinēji atrektoru sasniegšanas instrumenti:

skābekļa arteriālā koncentrācija $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ [O2 šķīdumi](#) ;

pH=7,36=pK_a+log([HCO₃⁻]/[CO₂_{aqua}]) ūdeņraža jonu $[H_3O^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ koncentrācija; bikarbonāta $[HCO_3^-]$ un $[CO_{2\text{aqua}}]$ ģenerē koncentrācijas **0,023M=0,0154 M+0,0076 M** gradientu osmozei.

No gaisa 20,95% O₂ skābeklis asimilējas cauri membrānu akvaporīniem, veidojot O₂_{aqua}-Asins

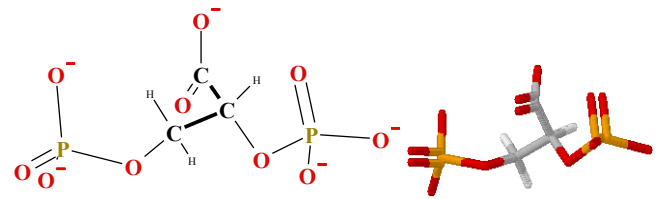
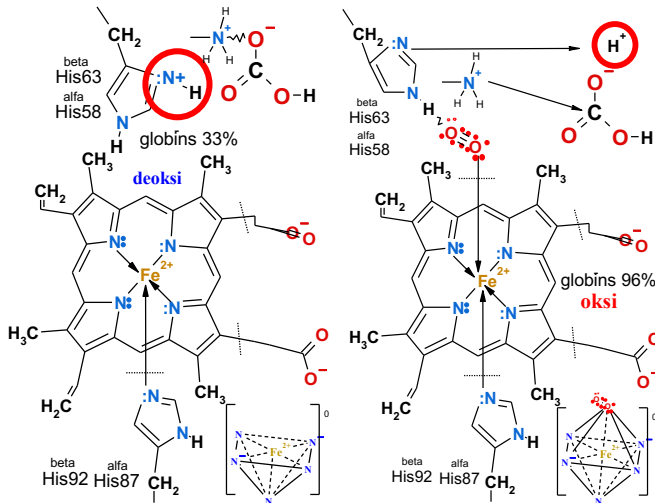
$O_{2\text{AIR}}+H_2O \xrightleftharpoons{\text{aquaporin}} H_2O+O_{2\text{aqua-Asins}}$. Četras skābekļa O₂_{aqua-Asins} molekulas adsorbējas **deoksi atspoles**

hemoglobīnā $4O_{2\text{aqua}}+(H^+His_{63,58})_4Hb_T \cdot \text{sāls tiltiņi}(HCO_3^-)_4 \leftrightarrow Hb_R(O_2)_4+4H^++4HCO_3^-$, atbrīvojot $4HCO_3^-$, $4H^+$.

stabilizē arteriālo koncentrāciju, novirzot pa labi 33% no 96% uzkrājot $(0,02838 \text{ M}=473 \cdot [O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M})$

audos **atspoles** hēmā $Hb_R(O_2)_4$. Venozo asiņu koncentrācija nokrītas līdz $[O_{2\text{aqua}}]=0,426 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Novirzi pa labi regulē eritrocītu glikolīzes metabolīts



BPG⁵⁻ sāls **G⁻** glicerīda **2,3-** dihidroksilu **difosfātu** esteris

$H_2COPO_3^{2-}-HCOPO_3^{2-}-COO^-$ ar **homeostāzes**

koncentrāciju $[BPG^{5-}] = 5 \text{ mM}$.

Oksidēšanās eksotermiskās un eksoergiskās reakcijas

patērē skābekli un **BPG⁵⁻** iespraucas **dobumā** stabilizējot

koncentrāciju no uzkrātajām rezervēm. Oksidēšana ar

skābekli producē H^+ un HCO_3^- jonus, kuri piesaistās

histidīniem $(H^+His_{63,58})_4Hb_T$ un-sāls tiltiņiem $(HCO_3^-)_4$

Pēc 4 O₂ desorbcijas no $Hb_R(O_2)_4$ **atspoles** audos oksidēšanas patēriņam producējot CO₂_{aqua} satver četrus H^+

un četrus bikarbonāta jonus ar sāls tiltiņu $HCO_3^- \dots H_3N-$ vienādā $0,02838 \text{ M}=[HCO_3^-]+[CO_{2\text{aqua}}]=[H^+]$

daudzumā. Producētais $[HCO_3^-]=[H^+]$ daudzums saistīti **deoksi** $(H^+His_{63,58})_4Hb_T$ **atspolē** venozo asiņu

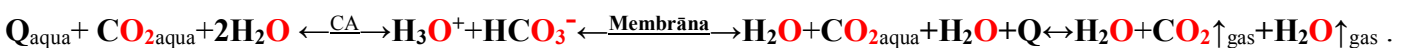
cirkulācijā nonāk **plaušās**. Cirkulējošais enzīmu komplekss: karbo anhidrāze; hemoglobīna mioglobīna

atspole; protonu, bikarbonāta un akvaporīnu kanāli uztur stabilu arteriālo koncentrāciju $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$;

pH=7,36±0,01 ūdeņraža jonu $[H_3O^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ fizioloģisko koncentrāciju; bikarbonāta un CO₂_{aqua}

koncentrāciju summā **0,023M** $= [HCO_3^-]+[CO_{2\text{aqua}}]$ ar attiecību $2/1=[HCO_3^-]/[CO_{2\text{aqua}}]=0,0154/0,0076$.

Plaušu alveolu cauri membrānas kanāliem endotermiski $14,05 \text{ kJ/mol}$ izelpo $H_2O+CO_2 \uparrow_{\text{gas}}+H_2O \uparrow_{\text{gas}}$



Endotermiska iztvaikošanas secība: **1)** $CO_{2\text{aqua}}+2H_2O+Q \xleftarrow{\text{CA}} H_3O^++HCO_3^-$; $\Delta H_r = +9,75 \text{ kJ/mol}$;

2) $H_3O^++HCO_3^- \xleftarrow{\text{Membrāna}} 2H_2O+CO_{2\text{aqua}}+Q$; eksotermisks neutralizācijas līdzsvars $\Delta H_{\text{eq}} = -60 \text{ kJ/mol}$ un

3) $H_2O+CO_{2\text{aqua}}+H_2O+Q_{\text{gas}} \leftrightarrow H_2O+CO_2 \uparrow_{\text{gas}}+H_2O \uparrow_{\text{gas}}$ endotermiska $\Delta H_{\text{Hess}} = 20,3+44=64,3 \text{ kJ/mol}$ izelpa

koncentrācijas gradients, siltuma un protonu pievadīšana pēc skābekļa adsorbcijas $O_2+H^+Hb_T \leftrightarrow Hb_R O_2+H^+$.

1) **atspole Hb** adsorbējot O₂ atbrīvo H^+ ūdeņraža jonus un skābums pH=5 nobīda līdzsvaru pa labi =>;

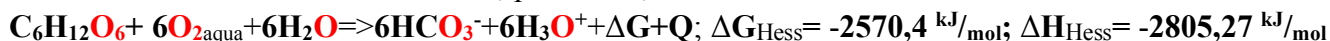
2) **atspole Hb** atbrīvo bikarbonātu HCO_3^- kura koncentrācijas palielināšanās nobīda līdzsvaru pa labi =>;

3) sildīšana + Q nobīda līdzsvaru pa labi => (Cilvēku un dzīvnieku plaušas lokalizētas ķermeņa vidū un aprīkotas ar siltumu producējošām šūnām alveolās, jo siltums atvieglo $CO_2 \uparrow_{\text{gas}}$ izelpu).

Sintēzes un dekompozīcijas reakcijas četri veidi bioķīmijā

1. EKSOTERMISKA, EKSOERĢISKA SADALĪŠANAS REAKCIJA BIOOKSIDĒŠANA un HIDROLĪZE

Oksidoreduktāzes E.1 klases enzīmi, piemēram, oksidatīva fosforilēšana :



E.3 klases hidrolāzes enzīmi gremošanā, polimēru degradēšana, peptidāzes: eksoerģiska eksotermiska:



Reakciju vispārīgā veidā var uzrakstīt kā: eksoerģiska eksotermiska

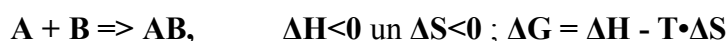


Var redzēt, ka pirmā komponente ΔH ir negatīva. ΔS ir pozitīvs, bet ar mīnusa zīmi pirms saskaitāmā, otrā komponente $-T \cdot \Delta S$ arī ir negatīva. Tas nozīmē, ka ΔG vienmēr ir negatīvs šī veida reakcijās.

Secinājums: Eksotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga jebkuros apstākļos.

2. EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJA

EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJU vispārīgā veidā var uzrakstīt kā:



pirmā komponente ΔH izteiksmē ir negatīva, bet otrā ir pozitīva (ΔS ir negatīvs, bet ar mīnusa zīmi). Tā kā viena komponente ir pozitīva, bet otra negatīva, rezultāts ΔG ir negatīvs, ja negatīvā komponenta ΔH absolūtā vērtība ir lielāka par pozitīvo komponentu ($-T \cdot \Delta S$):

$$|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$$

ir iespējams, ja temperatūra ir pietiekoši zema kā cilvēka ķermeņa temperatūrā 310,15 K.

Secinājums: Sintēzes eksotermiska reakcija ir patvaļīga pietiekami zemās temperatūrās.

3. ENDOTERMISKA, EKSOERĢISKA SADALĪŠANĀS REAKCIJA

Endotermiskas sadalīšanās reakcijas piemērs vispārīgā formā ir :



Pirmā komponente ΔH izteiksmē ir pozitīva, bet otrā $-T \cdot \Delta S$ negatīva, jo entropija ir pozitīva, bet mīnusa zīme izteiksmē pārvērš otro komponenti izteiksmē par negatīvu. Gibbsa enerģijas izmaiņa ΔG var būt negatīva (un reakcija var būt patvaļīga), ja negatīvā komponente ir lielāka par pozitīvo : $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$

Secinājums: Endotermiska dekompozīcijas reakcija ir patvaļīga pietiekoši augstās temperatūrās.

4. ENDOTERMISKA, ENDOERĢISKA SINTĒZES REAKCIJA

Oksidoreduktāzes E.1 klases enzīmi, piemēram, fotosintēzē: endoerģiska endotermiska:



Proteīnu peptīdu saites E.3 klases enzīmi - hidrolāzes ribosomās: endoerģiska endotermiska:



Reakciju vispārīgā veidā var uzrakstīt kā: $\text{A} + \text{B} \Rightarrow \text{AB} \quad \Delta H > 0 \text{ un } \Delta S < 0$

Abas komponentes ΔG izteiksmē ir pozitīvas tā pēc summa ΔG ir pozitīva jebkurā temperatūrā.

Šī tipa reakcijas nenotiek patvaļīgi - citiem vārdiem,

Secinājums: Endotermiska, endoerģiska sintēzes reakcija ir **termodinamiski aizliegta** $\Delta G > 0$.

Piezīme: 1, 4 un 2, 3 ir pretreakcijas. Papildus divi **secinājumi**:

1) Ja tiešā reakcija ir patvaļīga, tad pretreakcija ir termodinamiski aizliegta. (1, 4 reakcijas)

2) Ja tiešā reakcija ir patvaļīga pie augstām temperatūrām, pretreakcija ir patvaļīga pie zemām temperatūrām. (2, 3 reakcijas)

Bioķīmija Termodinamika

Termodinamika ir kvantitatīvas enerģijas G pārnese studijas \Rightarrow dzīvajos organismos ar **ķīmisko procesu gaitu un funkcijām** Iljas Prigožina definētajās dissipatīvas struktūras saturošās, kompleksās sistēmās.

Neatgriezenisko procesu darbināti un ar noteiktiem **atraktoriem** virzīti Brauna molekulāro mašīnu dzinēji.

Enzīmi un to kompleksi .

Enerģijas izmaiņas **minimums** un **reaktivitāte virza reakciju kompleksu neatgriezeniskumu homeostāzē**

Organisma bioķīmiskās vides veidojošie ātrie līdzsvāri virza dzīvības procesus ar molekulu funkcionālās aktivitātes atraktoriem: ģenerētiem koncentrācijas gradientiem, gaisa 20,95% [O₂], osmolāro koncentrāciju 0,305 M, jonu spēku 0,25 M, pH=7,36. Piecu veidu komplekso reakciju kārtība pretstatā haosam ne enzimātiskās reakcijās:

5 kompleksas Enzīmu reakcijas Pretstatā ne enzimātisko reakciju
Enzīmu vadītās reakcijas virza DZĪVĪBU 5 veidos haosam un piesārņojumam

7 lapa : [Attraktori veido molekulu funkcionālo aktivitāti reakcijas ātruma sasniegšanai](#)

1. PAKĀPENISKĀS-VIRKNES REAKCIJAS

ENZĪMU kompleksi organizētas secīgas reakciju virknes
Glikolīzē, Krebsa ciklā; Polikondensācija: Replikācija,
Polimerizācija, Translēšanas reakcija - olbaltumvielu sintēze

1. Haotiski

2. ENZĪMU specifiskums 100% => izslēdz produkta singularitāte **2. PARALĒLU** reakciju norise ķīmijā
paralēli blakus produkti

3. SAISTĪTĀS-TANDĒMĀS SINTĒZES **3. Termodinamiski aizliegta, neiespējama reakcija** Ir
Ribosomās sintezējas polipeptīdi, nelabvēlīga ar pozitīvu brīvās enerģijas izmaiņu
Fotosintēzē glikoze un skābeklis $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T > 0$

1.-5. lapai:

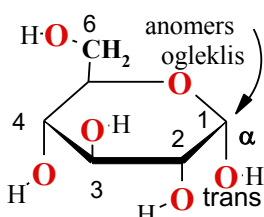
[Termodinamisks atraktors ar funkcionāli aktīviem O_{2\(aqua\)} - CO_{2\(aqua\)}](#)

4. KONKURĒJOŠĀ regulācija **inhibēšana un alostērija**
ar O_{2(aqua)}, HCO₃⁻, H⁺ koncentrācijas jūtīgu (Lešateljē princips)
atgriezeniski regulētu atbildi His63,58 hemoglobīnā, His64 mioglobīnā
novērs (hipo daudzumu) deficītu un (hiper daudzumu) pārprodukciju,

4. Haotiski

tā pēc stabilizē fizioloģisko pH=7.36, arteriālo [O_{2(aqua)}]=6·10⁻⁵ M un venozo [O_{2(aqua)}]=0,426·10⁻⁵ M.
Fotosintēze globāli stabilizē skābekļa koncentrāciju [O_{2(GAISS)}]= 20,95% Zemes atmosfērā.

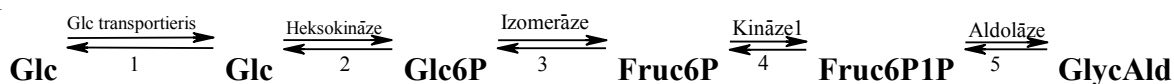
5. Enzīmu virzīta radikālu reaktivitāte dzinējs dzīvības resursus producēšanai.
5. vides piesārņojuma destruktīva ķīmija haotiskas radikālu ķēdes reakcijas ar daudzveidīgiem paralēliem produktiem



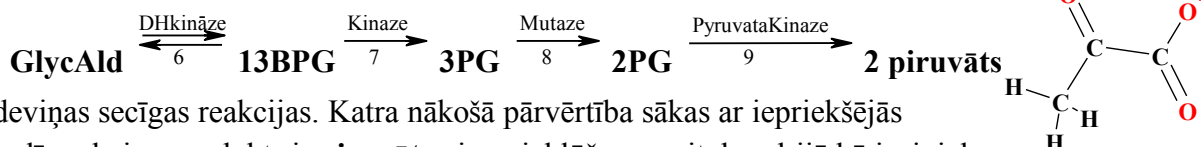
1.VIRKNES PAKĀPENISKI secīgi labvēlīgi LĪDZSVARI

Glikolīze ir viens no virknes secīgu līdzsvaru kompleksiem cilvēka organismā

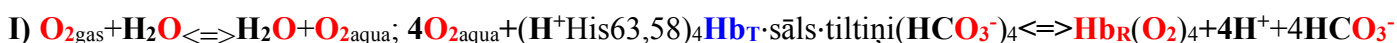
Hesa likuma pielietojums **HOMEOSTĀZES PĀRVĒRTĪBU CEĻOS.**



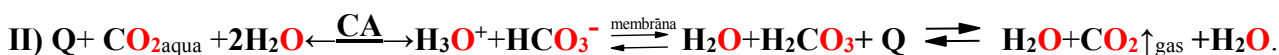
Glikolīzes virknes sākas ar **glikozes Glc** iekļūšanas transportu no asins plazmas citosolā:



Virkni veido deviņas secīgas reakcijas. Katra nākošā pārvērtība sākas ar iepriekšējās produktu. Glikolīzes beigu produkts ir **piruvāts** pirms iekļūšanas mitohondrijā kā izejviela Krebsa ciklam. Skābekļa O₂ iekļūšana I) un Krebsa produktu H₃O⁺, HCO₃⁻ II) izelpošana no organisma.

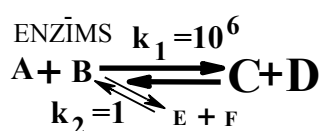


deoksi hemoglobīns Hb_T (Tense-saspringts) un **oksi** hemoglobīns Hb_R (Relax relaksēts)



2. **ENZĪMA** specifiskuma 100% produkta singularitāte ; (**PARALĒLU** reakciju haoss un piesārņojums Organiskās vielas glāzē (in vitro) ne ENZIMĀTISKI veido daudzus atšķirīgus reakcijas produktus. Cilvēka organismā (in vivo) ENZĪMI veido tikai vienu produktu. ENZĪMI vienu līdzsvaru veicina ar miljons reizes lielāku ātrumu, tā kā iespējams tikai viens 1 blakus produkts uz 10^6 producētām bio molekulām.. ENZĪMU reaktivitāte virza reakcijas nepieciešamā vienā noteiktā virzienā **HOMEOSTĀZES PĀRVĒRTĪBU CEĻOS**.

ENZĪMU reakciju singularitāte ir Prigožina atraktors, veidojot vienu produktu no vienas izejvielas.

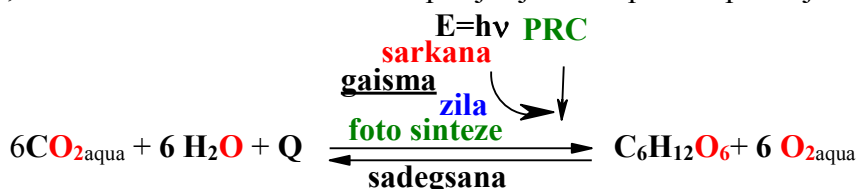


A un B reaģē, veidojot divus dažādus produktus. Divas produktu 10^6 reizes atšķirīga daudzuma veidošanās iespējas virza ENZĪMS ar reakcijas ātruma konstanti k_1 , kura ir miljons reizes lielāku kā nevēlamā paralēlā reakcijas konstante k_2 . ENZĪMI virza vēlamo līdzsvaru bio-reakcijā ar procentuālo iznākumu 100% un ar ātruma konstanti 1000000 reizes lielāku par paralēlām reakcijām. Cilvēka organismā bioķīmiskos līdzsvarus virza ENZĪMI, kuri selektīvi un specifiski veido vienu perfektu produktu un nekad nedod blakus produktus.

3. Saistītās tandēmās reakcijas virza nelabvēlīgas, aizliegtas sintēzes reakcijas

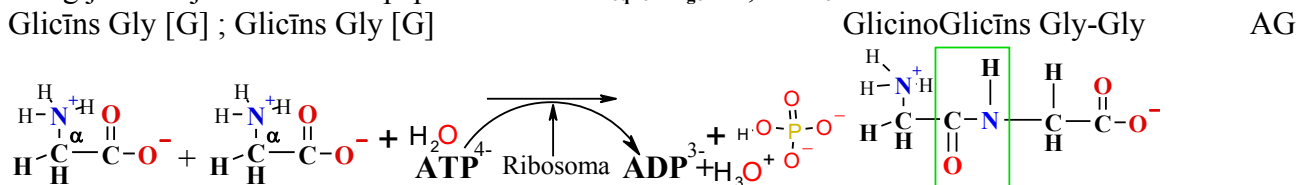
<http://aris.gusc.lv/BioTermodinamisks/BioChemicalProces.pdf> Hesa likuma pielietojums.

Zaļo augu **fotosintēzes** atsevišķs līdzsvars ir termodinamiski aizliegts kā endoerģisks $\Delta G_r = +2921,5 \text{ kJ/mol}$: $6\text{CO}_{2\text{aqua}} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Q} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2\text{aqua}}$ un kā endotermisks process $\Delta H_{\text{reac}} > 0$ $\Delta H_{\text{reac}} = +2812,6 \text{ kJ/mol}$. Saistītie līdzsvaru kompleksi ir parasts risinājums bioķīmijā, kurā veidojas ar brīvo enerģiju bagātas vielas kā **glikoze** $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, **skābeklis** $6 \text{O}_{2\text{aqua}}$, olbaltums, un kurās entropija samazinās bet *Gibsa enerģija* saturs pieaug. Tā kā atsevišķs process viens pats ir termodinamiski aizliegta, tad saistītā - tandēmā līdzsvarā **sarkanās** un **zilās** gaismas fotona absorbciju virza *Gibsa enerģijas* samazināšanās virzienā produktos un ar uzviju kompensē enerģijas uzkrāšanos **fotosintēzes** produktos $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2\text{aqua}}$. Globālajā līdzsvara skābekļa koncentrācija gaisā ir nostabilizējusies $20,95\% = [\text{O}_2 \uparrow_{\text{gais}}]$. Pazeminoties koncentrācijai, piemēram, $2\% = [\text{O}_2 \uparrow_{\text{gais}}]$ augu fotosintēze atjauno Prigožina atraktora koncentrāciju gaisā $20,95\%$. Atraktora iestāšanās ātrumu ietekmē siltuma Q un CO_2 pievadīšana. Globālā sasilšana veicina siltuma Q un CO_2 palielināšanos tā tad veicina fotosintēzi, bet ledus laikmetā fotosintēze apstājas ja Zemi pilnībā pārklāj ledus:



Ribosomas ENZĪMU kompleksā peptīda saite akumulē brīvo enerģiju Lehningera bioķīmiskajos apstākļos $\text{pH} = 7,36$ un $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$: $\Delta G_{\text{eqLehninger}} = 9,2$; $\Delta G_{\text{Hess}} = +57,3 \text{ kJ/mol}$ olbaltumvielas sintēzes poli kondensācijas: $\text{gly} + \text{gly} \rightarrow \text{gly-gly} + \text{H}_2\text{O}$ reakcijā, kuru virza tandēmā ATP^+ hidrolīze ar $\Delta G_{\text{LehningerEq}} = -30,5 \text{ kJ/mol}$ brīvo enerģiju uzkrājot vienā molā peptīdu saites $\Delta G_{\text{eqLehninger}} = 9,2 \text{ kJ/mol}$.

Glicīns Gly [G] ; Glicīns Gly [G]



4. Konkurējošās regulējošās, alostēriska un inhibējoša REAKCIJA

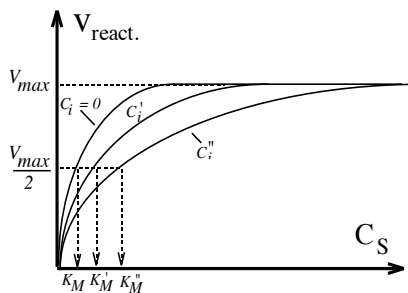
ar $\text{O}_{2\text{aqua}}$, HCO_3^- , H^+ koncentrācijas jutīgu His63,58 hemoglobīna un His64 mioglobīna atspolēm caur atgriezeniski regulētu atbildi līdzsvaros pēc Lešateljē principa novērš pārprodukciju un stabilizē $\text{pH} = 7,36$ un arteriālo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, venozo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 0,426 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

ENZĪMU virzītos līdzsvarus regulē inhibitoru I koncentrācijas, kuras samazina $\text{E} + \text{S} \xrightleftharpoons[k_s]{k_s} \text{ES} \rightarrow \text{E} + \text{Prod}$ produktu. Inhibitora molekula I konkurē ar substrāta molekulu S un novirza substrāta reakciju pa kreisi atbilstoši Lešateljē principam, samazina brīva ENZĪMA koncentrāciju [E], saistot konkurējoši inhibē līdzsvaru. $\text{E} + \text{I} \xrightleftharpoons[k_i]{k_i} \text{EI} \rightarrow \text{X}$

Konkurējošās reakcijās divas atšķirīgas izejvielas substrāts S un alostērs inhibitors I konkurē uz vienu ENZĪMU E reakcijās ar līdzsvara konstanti K_{eq} , un K_i regulē produkta [Produkts] iznākumu K_{eq} izteiksmē ar [E] koncentrācijas un reakcijas ātruma samazināšanu, palielinot Mihaelisas konstanti K_M ātruma izteiksmē :

$$K_{eq} = \frac{[\text{produkti}]}{[\text{iizejvielas}]} = \frac{[E] \cdot [\text{Produkts}]}{[E] \cdot [S]} = \frac{[\text{Produkts}]}{[S]}; K_I = \frac{[EI]}{[E] \cdot [I]}; v_{\text{reakc.}} = \frac{v_{\text{max}} C_S}{K_M + C_S}$$

Fizioloģiski regulēšana ir inhibēšanas līdzsvara K_I novirze pa labi, palielinot $[EI]$ koncentrāciju veicinot inhibitora koncentrācijas $[I]$ palielināšanu, piemēram, ar zālēm (aspirīnu, varfarīnu un tā tālāk).



$$v_{\text{reakc.}} = \frac{v_{\text{max}} C_S}{K_m + C_S} \text{ Konkurencijā inhibēšana regulē}$$

palielinot Mihaelisas konstantes K_M , lielumu, bet neietekmē maksimālo ātrumu reakcijai v_{max} .

Mihaelisas konstantes K_M vērtība ir substrāta koncentrācija C_S , ar kuru reakcijas ātrums sasniedz 1/2 no maksimālās vērtības:

$$v_{\text{react}} = v_{\text{max}} / 2$$

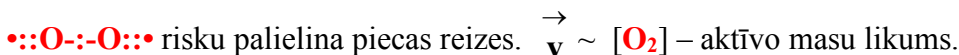
5. Reakciju kompleksi lieto peroksīda radikālus enzimatiski kā molekulārus dzinējus uzturot homeostāzi Eksoerģiska dismutēšanas reakcija katalāzē peroksīdu H_2O_2 pārvērš dzīvības resursos: $O_{2\text{aqua}} + H_2O + Q$. Neaizstājamo nepiesātināto taukskābju pagarināšana C20:4 un etil grupas $-CH_2-CH_2-$ dehidrogenēšana par cis dubultsaiti $H>C=C<H$ peroksisomās notiek eksoerģiski, labvēlīgā enzīma procesā ar negatīvu brīvās enerģijas izmaiņu kā piemērā: $\Delta G_{\text{eq}} = -48,127 \text{ kJ/mol}$. **KATALĀZE** kā nepieciešams **dzīvības** dzinējs no labvēlīga minimuma līdz beigām. **KATALĀZE** kompleksajās reakcijās secīgi veicina neaizstājamo nepiesātināto taukskābju produkcijas iznākumu • 100%, jo dzēš peroksīda molekulas H_2O_2

$$K_{eq} = 10^{8,43} = \frac{[\text{fumarate}^{2-}] \cdot [\text{HSCoA}^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Succinate}^{2-}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$[H_2O_2] = 0 \text{ mol/litrā}$ un procesa ātrumu limitē vienīgi dehidrogenāzes enzīms.

Neatgriezeniskā katalāzes reaktivitāte ir Prigožina atraktors nepieciešams Brauna molekulārais dzinējs, kurš virza organismu evolūcijas, izdzīvošanas homeostāzē.

ENZĪMU aktīvais centrs ir izolēts no apkārtējās ūdens vides $H_2O + O_2$ ar skābekļa koncentrāciju (venozās asinīs $[O_2] = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ un arteriālajās asinīs $[O_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Paaugstinātu skābekļa koncentrāciju apzīmē par hiperoksiju un medicīniskos simptomus sauc par oksidatīvo stresu. Oksidatīvā stresa risks ir proporcionāls skābekļa koncentrācijai. Piecas reizes lielākā skābekļa koncentrācijā **singleta** molekulas



Ne-ENZĪMĀTISKĀS radikālu-ķēdes reakcija producē daudzus atšķirīgus produktus, kas sagrauj organizēto dzīvības molekulāro struktūru un komplekso enzimatisko procesu norisi. Oksidatīvā stresa un tehnoloģiskās briesmas bija par iemeslu Apollo kosmosa projekta slēgšanai 1972. gadā.

Tas nav atļauts ENZĪMU vadītājās radikālu reakcijās, kurās veidojas viens specifisks produkts.

Piemēram: Radikālu veidošanās no H_2 un Br_2 **iniciē** gaismas starojums.

Initiation ir pirm stage of radikāl formation as aktivēted particles with low aktivācija enerģy $E_a = >0 \text{ kJ/mol}$. The radikāl here ir photoķīmical: Br_2 molekulas absorb light photons, forming from bromine molekula Br_2 uncoupled bromine atom radikāls $Br\cdot + Br\cdot$ with unpaired elektron •: $Br-\cdot-$



Propagation ir second stage of radikāl-chain reakcija. Where aktīvs particles $Br\cdot$ radikāls are short-living aktīvs particles, that react in the **propagation**: $Br\cdot + H-\cdot-H \rightarrow H\cdot + H-\cdot-Br$

In this reakcija a stable molekula of produkt HBr ir formed un a new radikāl aktīvs particle - $H\cdot$ atom ir formed. $H\cdot$ reacts further un continue the radikāl-chain **propagation**: $H\cdot + Br-\cdot-Br \rightarrow Br\cdot + H-\cdot-Br$

Here again a produkt (HBr) molekula ir formed un an $Br\cdot$ atom ir created again, $Br\cdot$ radikāl atom can react with next H_2 molekula un so the radikāl-chain reakcija could **propagate** forever.

Termination ir third stage radikāl- chain reakcija. Radikāl-chain **termination** notieks, ja div aktīvs particles meet to form non-radikāl molekula un no radikāl-chain **propagation** ir iespējams pēc this. In case of H_2 un Br_2 reakcija one can imagine 3 different reakcijas, in which radikāl-aktīvs particles die:

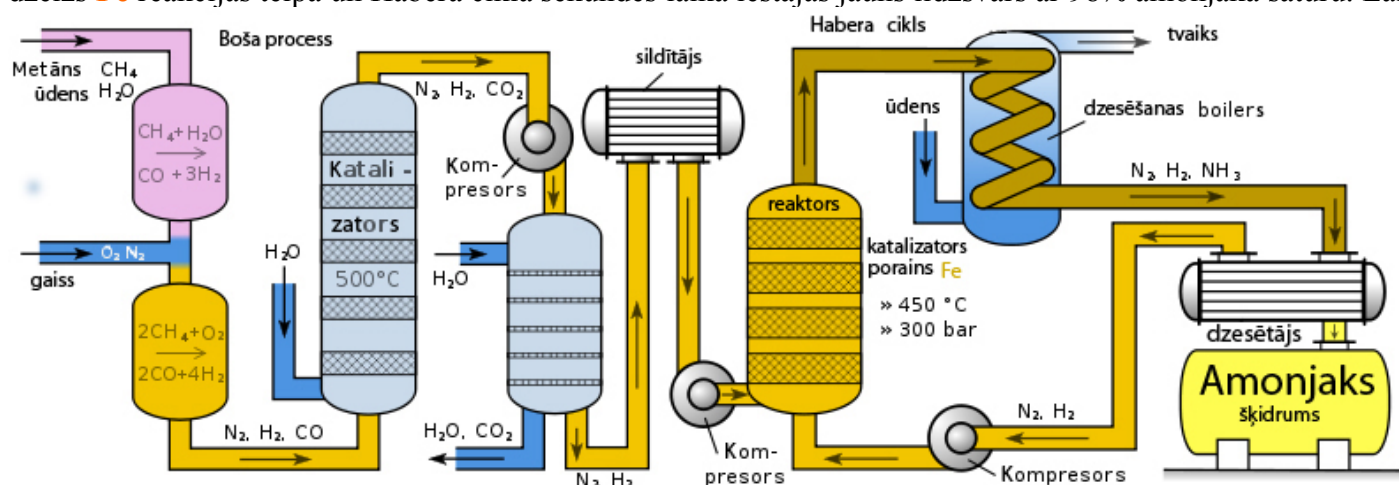


Reakcija ātrums in the case of a radikāl-chain reakcija ir determined by the ātrums of radikāl-chain **initiation** un radikāl-chain **termination**:

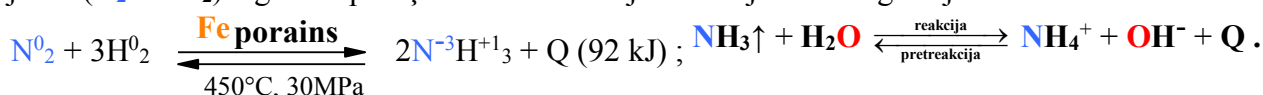
- ja **initiation** un **termination** notieks at the same ātrums, chain will **propagate** with konstante ātrums (because the skaits of aktīvs radikāl particles ir konstante then),
- ja the ātrums of **initiation** ir lielāks, than the one of **termination**, the skaits of aktīvs radikāl particles ir growing un the ātrums of radikāl-chain **propagation** (of produkt formation) ir growing, too,
- ja the ātrums of **termination** ir higher, than the ātrums of **initiation**, the skaits of the aktīvs radikāl particles ir decreasing un the ātrums of **propagation** produkt formation ir decreasing, interrupt reakcija.

Amonjaku iegūst ūdeņraža reakcijā ar slāpekli izmantojot katalizatoru porainu dzelzi **Fe**. Bez katalizatora reakcija praktiski nenotiek un līdzsvars neiestājas. Tāpēc ja ūdeņradis izplūst gaisā amonjaks neveidojas un vienīgi pastāv sprādziena bīstamība, jo ūdeņradis reaģē ar skābekli, ja to aizdedzina. Naftas, gāzes un akmeņogļu pārstrādes rūpniecībā atdalās liels daudzums ūdeņraža H_2 , jo organiskās vielas ūdeņraža atomus saturošas oglekļa atomu virknes tiek termiski apstrādātas (karsētas). Līdz 1920. gadam naftas pārstrādes uzņēmumos ūdeņradi sadedzināja un degošas ūdeņraža lāpas bija rūpnīcas ainavas sastāvdaļa, jo ūdeņraža maisījuma ar skābekli uzkrāšanās ir sprādzienbīstama.

Hābers izgudroja amonjaka iegūšanas iekārtu un 1920. gadā ASV un Anglijas naftas pārstrādes uzņēmumos tika iedarbinātas pirmās iekārtas. Lešateljē princips ļāva līdz optimāliem apstākļiem attīstīt amonjaka iegūšanas tehnoloģiju. Līdzsvaru ietekmē temperatūra, spiediens. Produkta amonjaka spiedienu samazina, sašķidrināšana atdzesējot vai šķīdināšana ūdenī. Hābera ciklā cirkulē divas gāzes slāpekļi N_2 un ūdeņradis $3H_2$. Sākotnēji iekārtu izturība pieļāva 100 MPa spiedienu un $200^\circ C$ temperatūru, bet modernās iekārtas optimizētas darbam $450^\circ C$ temperatūrā un 30 MPa spiedienā. Par katalizatoru lieto porainu dzelzi **Fe**. Iegūtais līdzsvara maisījums satur 98% amonjaka. NH_3 blakus telpā tiek apsmidzināts ar ūdeni, kurā izšķīst amonjaks NH_3 , vai sašķidrināts un šķidro produktu iepilda transporta cisternās. Amonjaka gāzes spiedienam samazinoties $p_{NH_3} \downarrow$ līdzsvars novirzās pa labi. Pāri palikušās gāzes $N_2 + 3H_2$ atgriežas porainā dzelzs **Fe** reakcijas telpā un Hābera ciklā sekundes laikā iestājas jauns līdzsvars ar 98% amonjaka saturu. Lai



atbrīvotos no skābekļa klātbūtnes gaisu (N_2, O_2) kopā ar metānu un ūdens tvaikiem (CH_4, H_2O) ievada Boša procesā, kurā iegūst tīru slāpekļa un ūdeņraža maisījumu. Uzkarsētu līdz $450^\circ C$ slāpekļa un ūdeņraža maisījumu ($N_2 + 3H_2$) saspiestu ar kompresoru ievada Hābera cikla reaktorā, bet Hābera procesā pāri palikušo maisījumu ($N_2 + 3H_2$) atgriež atpakaļ reaktorā atkārtojot reakciju tehnoloģiskajā ciklā:

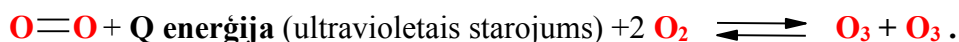


1. Gāzveida produkta $NH_3 \uparrow$ koncentrāciju samazina to izšķīdinot ūdenī vai sašķidrinot, līdzsvars nobīdās uz produktu NH_3 pusi un NH_3 iznākums palielinās;
2. Palielinot spiedienu virs 30 MPa līdzsvars nobīdās pa kreisi un produkta NH_3 iznākums samazinās;
3. Samazinot spiedienu zem 30 MPa palēninās reakcijas ātrums uz katalizatora porainas dzelzs **Fe** virsmas un produkta NH_3 ieguvums samazinās;
4. Paaugstinot temperatūru virs $450^\circ C$ grādiem, līdzsvars nobīdās endotermiskas reakcijas virzienā pa kreisi uz izejvielām $N_2 + 3H_2$ produkta NH_3 un iznākums samazinās;
5. Pazeminot temperatūru zem $450^\circ C$ grādiem, līdzsvars nobīdās eksotermiskas reakcijas virzienā pa labi uz produktu NH_3 pusi un iznākums palielinās, bet samazinās reakcijas ātrums uz katalizatora porainas dzelzs **Fe** virsmas un produkta NH_3 ieguvums samazinās

1990. gadā ASV saražots 50 miljonu tonnu amonjaka. Amonjaks ir slāpekļa minerālmēslojuma izejviela lauksaimniecībai, jo amonjaks ir slāpekļskābes HNO_3 ražošanas izejviela, bet no slāpekļskābes iegūst nitrāta sāļus, kurus lauksaimniecībā apzīmē ar nosaukumu salpeteris. 20 gadsimta pirmajā pusē Čīle eksportēja Čīles salpeteri $NaNO_3$ un no Indijas iepirka Indijas salpeteri KNO_3 . Šie resursi izbeidzās pagājušajā gadsimtā, kurus aizstājusi Hābera cikliskā procesa tehnoloģijas ieviešana naftas un gāzes pārstrādes uzņēmumos.

Amonjaks šķīdumu ūdenī sauc par *amonjaka ūdeni*. Amonjaks ļoti labi šķīst ūdenī. Aptiekās var nopirkt ožamo spirtu, kas ir amonjaka šķīdums ūdenī :

Dzīvo dabu uz zemes virsmas no ultravioletajiem saules stariem aizsargā ozona slānis, kurš veidojas augšējos atmosfēras slāņos 10 līdz 35 kilometru augstumā. Ultravioletais starojums sarauj divkāāršo saiti skābekļa molekulā, jo sadursmes enerģija ir pietiekoša enerģijas barjeras pārvarēšanai reakcijā, lai sarautu kovalentās saites: $\text{O}=\text{O} + \text{Q enerģija (ultravioletais starojums)} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}$ iespēja, ka atrautie skābekļa atomi satiksies ir ļoti niecīga, tāpēc pretreakcijas ātrums ir ļoti lēns niecīgās skābekļa atomu O koncentrācijas dēļ un iespējama ir sadursme ar citu skābekļa molekulu, kurā veidojas ozons: $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$. Kopējā līdzsvara reakcija ir uzrakstāma kā divu ozona molekulu veidošanās



Līdzsvars nobīdās ozona veidošanās virzienā, ja palielinās skābekļa koncentrācija un ultravioletā starojuma pievadītais enerģijas daudzums Q .

Jebkura viela, kura reaģē ar ozonu izjauc ozona dabisko veidošanās līdzsvaru augšējos atmosfēras slāņos un ozona koncentrācija samazinās, jo ozons izreaģē.

Ozons veidojas iekārtās, kuras ir aprīkotas ar ultravioletajām lampām (kopētāji, slimnīcu sanitāro mezglu, bioloģisko laboratoriju, lauksaimniecisko tehnoloģiju un sterilizācijas telpās). Ozons veidojas elektriskajā izlādē dzirkstelēs. Piemēram, Rīgas ūdens attīrīšanas skābekļa ozonatorā un pērkona laikā, jo gaisā elektriskajā izlādē no slāpekļa un skābekļa veidojas slāpekļa (II) oksīds: $\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$, kurš reaģē ar skābekli: $\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{O}$ un atomārais skābeklis veido ozonu: $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$.

Slāpekļa (II) oksīds reaģē arī ar ozonu: $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ un ozons izreaģē pārvēršoties par skābekli un slāpekļa(IV) oksīdu.

Pērkona lietus ir auglīgs, jo bagātina augsni ar slāpekļa oksīdiem (NO_2 , NO) veidojot augsnē nitrātus, kuri ir vērtīga izejviela augu dzīvei. Jo bagātāka ir augsne ar nitrātiem, jo veselīgāki un tumšāki zaļi izskatās augi.

Termodinamisks līdzsvara stāvoklis ir atraktors ne-līdzsvara homeostāzes stāvoklim

Atraktori rada funkcionāli aktīvas $\text{O}_{2\text{aqua}}$, $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ molekulas, kuras virza homeostāzi.

1. Planētas Zemes sasilšana korelē ar ogļskābās gāzes CO_2 koncentrāciju gaisā.
1. Ogļskābā gāze CO_2 šķīst ūdenī bet nereaģē. Karboanhidrāze liek neatgriezeniski $\text{CO}_{2\text{air}}$ reaģēt ar divām ūdens molekulām.
2. Ogļskābās gāzes koncentrācijas palielināšanās nobīda produktu veidošanā palielina reakcijā saražoto glikozes $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, bet skābekļa O_2 gaisa atraktora daudzums 20,95% limitē fotosintēzes produkciju.
3. Prigožina ne līdzsvara **homeostāzē** darbojas divi procesi ieelpotā skābekļa O_2 adsorbcija hemoglobīnā un mioglobīnā un pretēji izelpošana CO_2 plaušās uz epitēlija šūnu virsmas. Atraktori virza **homeostāzi** ar gaisa O_2 koncentrācija 20,95%, $\text{pH}=7,36=\text{pK}_a+\log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]}\right)=7,0512+\log(0,0154 \text{ M}/0,0076 \text{ M})$.
4. Katalizatori palielina reakcijas ātrumu Prigožina atraktora reaktivitātes nodrošināšanai.
5. Hābers amonjaka sintēzes ciklam atrada ne-līdzsvara atraktoru sasniegšanas laiku $t_{\text{Atraktors}}$ samazinot, palielinot ātrumu tiešai reakcijai.
6. Ozona koncentrāciju augšējos atmosfēras slāņos ietekmē vielas, kuras izreaģē ar ozonu, samazinot ozonu 10 līdz 15 kilometru augstumā.