

Medicīniskā ķīmija parāda funkcionāli aktīvu molekulu veidošanās nosacījumus kā atraktorus.

Termodinamisko Atraktoru deklarācija Iljas Prigožina [1977. gada Nobela prēmijas lekcijā](#) raksturo kvantitatīvās studijas par brīvās enerģijas **G** pārnēsi dzīvajos organismos, par to **ķīmisko procesu funkcijām dabā**, uzstādot **atraktorus** par šo pārvērtību virzītājiem un mērķiem.

Organismi ir membrānu nodalītas komplekso reakciju kopas ar vielu maisījumiem, kurās ģenerētā disipatīvu struktūru molekulu funkcionāla aktivitāte neatgriezeniski darbojas brīvās enerģijas izmaiņas minimizācijas virzienā, ar noteiktiem atraktoriem virzīti molekulāro mašīnu dzinēji, evolūcijas un izdzīvošanas homeostāzes nelīdzsvara instrumenti.

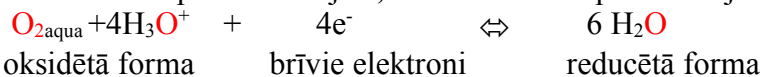
Fotosintēzes Skābekļa **O₂** atraktors atmosfērā 20,95 %

Zaļo augu **CO₂** asimilācija un **O₂ OSMOZE** gaisā 20,95% fotosintēzes produkcijas atraktors.

Eksperimentāli izpētīta fotosintēzes spēja sasniegt skābekļa koncentrāciju gaisā 20,95 %. Pagatavojot gaisa sastāvu ar 2% skābekļa zaļie augi ātri 24 stundu laikā atjauno, apstājoties fotosintēzes ātrumam homeostāzes koncentrācijā 20,95% tilpuma procenti.

Atraktors 20,95 % skābekļa atmosfērā darbojas lokāli foto sintezējošiem organismiem un mērījumi pierāda šī atraktora globālo ietekmi uzturēt skābekļa koncentrāciju 20.95%.

Nernsta potenciāla O₂ aqua/H₂O red-oks sistēmas acidozes oksidatīvā stresa fizioloģiskais mehānisms iznīcinoši bīstami dzīvībai! Oksidatīvā stresā norisinās haotiskas, piesārņojošas, **ne enzimatiskas** oksidēšanās reakcijas daudzveidīgos ķēdes reakciju un paralēlos produktos, sagraujot organismu! Ūdens vidē (asins plazmā) skābeklis ir stiprs oksidētājs **1,228 V** atbilstoši pus reakcijai:



Arteriālo asiņu koncentrācija $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ un $\text{pH} = 7,36$ koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$.

$$E = 1,228 \text{ V} + 0,01478 \cdot \lg([\text{O}_{2\text{aqua}}] \cdot [\text{H}^+]^4) = 1,228 + 0,01478 \cdot \lg(6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7,36 \cdot 4}) = 0,7305 \text{ V}$$

$$\text{Ūdens koncentrācija lielums } E_o = E^\circ + 0,0591/4 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^6); [\text{H}_2\text{O}] = 996,23/18 = 55,346 \text{ M.}$$

Okidatīva stresa riska samazinājums par $\Delta E_{\text{O}_{2\text{aqua}} \text{ pH}} = E - E_o = 0,7305 - 1,228 = -0,4975 \text{ V}$ un minimizē brīvās

enrgijas saturu skābeklim par $\Delta G_{\text{min}} = \Delta E_{\text{O}_{2\text{aqua}} \text{ pH}} \cdot F \cdot n = -0,4975 \cdot 96485 \cdot 4/1000 = -192 \text{ kJ/mol}$;

1) Ūdens 55,346 M samazina potenciālu no **1,383 V** uz standarta **1,228 V** par **-0,155 V = $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$** .

$$E_o = E^\circ + 0,0591/4 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^6) = 1,383 + 0,01478 \cdot \lg(1/55,346^6) = 1,228 \text{ V};$$

Oksidatīvā stresa risks samazinās $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}} = E^\circ - E_o = 1,228 - 1,383 = -0,155 \text{ V}$ un minimizē brīvās

enerģijas saturs samazinās par $\Delta G_{\text{min}} = \Delta E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F \cdot n = -0,155 \cdot 96485 \cdot 4/1000 = -59,82 \text{ kJ/mol}$;

Kopējā oksidatīvā stresa riska samazinājums ir $\Delta G_{\text{min}} = \Delta E_{\text{O}_{2\text{aqua}} \text{ pH}} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -192 - 59,82 = -251,82 \text{ kJ/mol}$;

2) Paskābināšana H_3O^+ 10 reizes potenciālu palielina par $\Delta E_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,05912 \text{ V}$.

$$\Delta E_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,01478 \cdot \lg([\text{H}^+]^4) = 0,01478 \cdot \lg(10^4) = 0,05912 \text{ V}; \text{ Brīvās enerģijas saturs}$$

palielinās par $\Delta G_{\text{max}} = \Delta E_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot F \cdot n = 0,05912 \cdot 96485 \cdot 4/1000 = 22,817 \text{ kJ/mol}$;

3) Gaisa 20.95% aizvietojo ar 100% skābekļa $[\text{O}_{2\text{aqua}}]$ koncentrācija 5 reizes lielāka palielina potenciālu par

$$\Delta E_{\text{O}_{2100\%}} = 0,01478 \cdot \lg(100\% [\text{O}_{2\text{aqua}}]) = 0,01478 \cdot \lg(5) = +0,0103 \text{ V. Brīvās}$$

enerģijas saturs palielinās par $\Delta G_{\text{max}} = \Delta E_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot F \cdot n = 0,01033 \cdot 96485 \cdot 4/1000 = 3,987 \text{ kJ/mol}$;

Lielā oksidatīvā stresa un tehnoloģisko briesmu dēļ 1972. gadā slēdza NASA Apollo projektu.

Divi skatu punkti uz līdzsvara atraktoriem

Tūkstošiem bioķīmisko reakciju ir studētas kā darbīgo masu tieksme sasniegt līdzsvaru.

Atraktora sasniegšanas laikā $t_{\text{atraktors}}$ iestājas līdzsvars brīvās enerģijas izmaiņas minimums maisījumā. Darbīgo masu reakcijas ātrumi ir vienādi tiešai reakcijai un pretreakcijai. Produktu $[C]^c \cdot [D]^d$ un izejvielu $[A]^a \cdot [B]^b$ koncentrāciju reizinājumu attiecība kļūst konstanta izteiksmē:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD ; K_{\text{līdzsvars}} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{\text{eq}}$$

Prigožina termodinamika attiecas uz ne līdzsvara komplekso reakciju bioķīmiju, bet līdzsvara stāvokļa atraktors ir Prigožina dissipatīvas struktūras saturošo komplekso reakciju neatgriezenisko procesu mērķis uz ko tiekties, kas darbojas kā organismu Brauna molekulāro mašīnu dzinēji, evolūcijas un izdzīvošanas homeostāzes instruments.

Homeostāzē bioķīmisko darbīgo masu Lešateljē princips Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanu virza attiecību produktu un izejvielu koncentrāciju reizinājumiem $[A_H]^a, [B_H]^b, [C_H]^c, [D_H]^d$ ar tieksmi dzēst $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ vērtību līdz nullei:

$$\Delta G_{\text{Homeostāze}} = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[C_H]^c \cdot [D_H]^d}{[A_H]^a \cdot [B_H]^b} \right) \neq 0 .$$

Iestājoties līdzsvaram brīvās enerģijas izmaiņa homeostāzei izbeidzas, $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ ir nulle un aprēķina līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņas minimumu no konstantes K_{eq} vērtības:

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right) = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) .$$

Pretstatā Hesa likums piecu komplekso reakciju aprēķinu kārtība no produktiem mīnus izejvielas: Entalpijas standarta izmaiņa reakcijā ir: $\Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{produkti}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{izejvielas}}$;
 Entropijas standarta izmaiņa reakcijā ir $\Delta S_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{produkti}} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{izejvielas}}$;
 Brīvās enerģijas standarta izmaiņa reakcijā ir $\Delta G_{\text{Hess}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{produkti}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{izejvielas}}$
 vai $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$.

Labvēlīgas un nelabvēlīgas Hesa konstanti aprēķina ar eksponenti :

$$K_{\text{Hess}} = \exp(-\Delta G_{\text{Hess}}/R/T) = e^{-\Delta G_{\text{Hess}}/RT} .$$

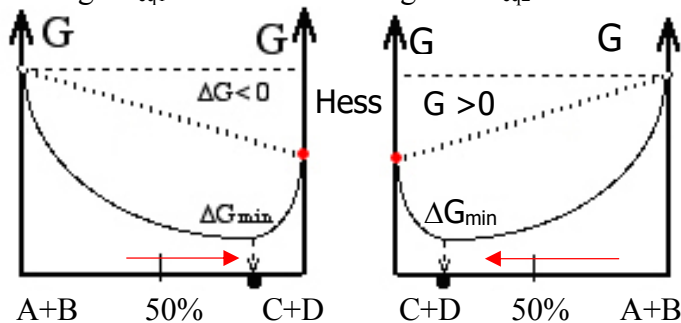
Labvēlīgu līdzsvara konstanti lielāku par vienu $K_{\text{eq}} > 1$ veido negatīva brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{eq}} < 0$,
 Nelabvēlīgai reakcijas konstantei mazākai par vienu $0 < K_{\text{eq}} < 1$ pozitīva brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{eq}} > 0$,

Līdzsvarā esošo vielu koncentrāciju konstante K_{eq} stabilizē enerģijas izmaiņas minimumu.

Izolētā vielu maisījumā brīvās enerģijas $\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = \Delta G_{\text{min}}$ izmaiņa ir minimizēta

$$|\Delta G_{\text{eq}}| = |\Delta G_{\text{min}}| < |\Delta G_{\text{Hess}}|$$

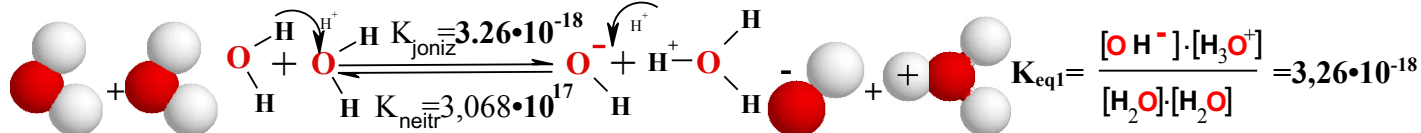
kā Prigožina atraktors pretstatā pilnīgai pārvērtībai produktos pēc Hesa likuma atbilstoši labvēlīgs $K_{\text{eq}1} > 1$ un nelabvēlīgs $0 < K_{\text{eq}2} < 1$



Lešateljē principam tiecas sasniegt Prigožina atraktoru līdzsvara maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min} ir Iļjas Prigožina deklarētais atraktors uz ko tiecas reakcija inversi gan labvēlīgā virzienā tiešajā reakcijā, gan inversi nelabvēlīgā pretreakcijas virzienā un pretēji, kurš definē inversas līdzsvara konstantes tiešai $K_{\text{eq}1} = 1 / K_{\text{eq}2}$ un pretreakcijai.

Ūdens protolīze un neutralizācija inversi $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q} + \Delta\text{G} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Brīvās enerģijas standarta izmaiņa Hesa likumā ir pozitīva tā tad nelabvēlīga un endoerģiska reakcija:



$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}\right) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10^{-17,48678}) = 99,8 \text{ kJ/mol},$$

Endotermiskas un endoerģiskas ūdens protolīzes reakcijas Hesa brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G_{\text{jonizācija}} = 101,9 \text{ kJ/mol}$ pozitīva, bet minimizējas maisījumā

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 99,8 \text{ kJ/mol} \text{ sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq1}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 3,26 \cdot 10^{-18};$$

vielu maisījumā brīvās enerģijas izmaiņa minimizējas

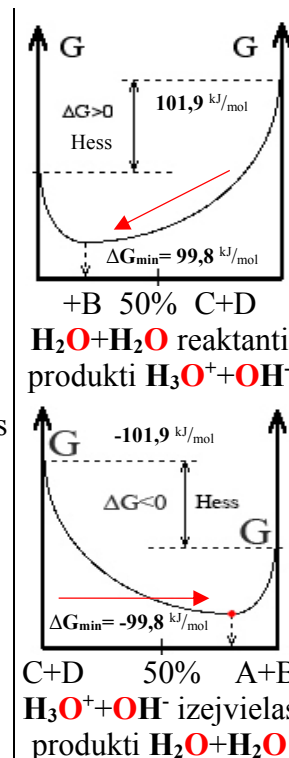
$$99,8 \text{ kJ/mol} = |\Delta G_{\text{eq2}}| < |\Delta G_{\text{Hess2}}| = 101,9 \text{ kJ/mol};$$

Visas reakcija tiecas uz līdzsvara maisījumu Prigožina atraktoru brīvās enerģijas izmaiņas minimumu $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}}$ ar darbīgo masu inverso reakciju konstantēm

$$3,26 \cdot 10^{-18} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq1}} = \frac{1}{K_{\text{eq2}}} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{1}{3,068 \cdot 10^{17}}$$

Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara maisījumā.

Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.



Ar mazu produktu daudzumu $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ vienādi skābā un bāziskā vidē, bet ar ūdens koncentrāciju 55,3 moli litrā kāpinātu kvadrātā: $[\text{H}_2\text{O}]^2 = (997 \text{ g/L} / 18 \text{ g/mol})^2 = 3065,96 \text{ M}^2$.

15. [lapas puse](#)

CH_3COOH protolīzes reakcijā ar ūdeni: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \Delta\text{G} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Q}$

Brīvās enerģijas standarta izmaiņa Hesa likumā ir pozitīva tā tad nelabvēlīga, endoerģiska reakcija:

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \Delta S_{\text{Hess}} = 42,36 \text{ kJ/mol}.$$

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas izmaiņas minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam izteiksmē:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = K_a / [\text{H}_2\text{O}] = 1,76 \cdot 10^{-5} / 55,3 = 10^{-6,497}$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10^{-6,497}) = 37,085 \text{ kJ/mol},$$

Endotermiskas un endoerģiskas etiķskābes protolīzes Hesa brīvās enerģijas izmaiņa

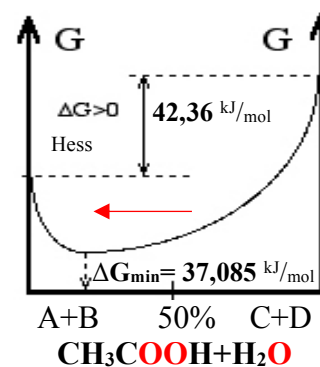
ΔG_{Hess} pozitīva 42,36 kJ/mol, jo nelabvēlīga reakcija, bet minimizējas maisījumā

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 37,085 \text{ kJ/mol} \text{ sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = 10^{-6,497}$$

maisījumā izejvielu summu ar produktiem $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Lešateljē princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara maisījumā. Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

14. [lapas puse](#)



Jonu **kristālu** $\text{Na}^+\text{Cl} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ šķīdības līdzsvara konstante disociācijas process, elektrolīta **ūdens šķīdums**

$$\Delta G_{\text{disociācija}} = \Delta H_{\text{disociācija}} - T\Delta S_{\text{disociācija}} = -9,15 \text{ kJ/mol labvēlīga reakcija.}$$

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas izmaiņas minimums šķīdības konstantes fizioloģiskā 0,9% šķīduma izteiksmē atbilstoši koncentrāciju reizinājumam maisījumā:

$$K_{\text{sp}} = K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Na}^+_{\text{aq}}] \cdot [\text{Cl}^-_{\text{aq}}]}{[\text{NaCl}_{\text{aq}}]} = 4,0952 \cdot 4,0952 / 1,3482 = 12,4393$$

$$K_{0,9\%} = \frac{[\text{Na}^+_{\text{aq}}] \cdot [\text{Cl}^-_{\text{aq}}]}{[\text{NaCl}_{\text{aq}}]} = 0,15115 \cdot 0,15115 / 0,0027 = 8,4616;$$

$$\Delta G_{\text{sp}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{sp}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(12,4393) = -6,25 \text{ kJ/mol,}$$

$$\Delta G_{0,9\%} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{0,9\%}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(8,4616) = -5,294 \text{ kJ/mol,}$$

Endotermiskas un eksoergiskas šķīdības Hesa brīvās enerģijas $\Delta G_{\text{Hess}} = -9,15 \text{ kJ/mol}$ izmaiņa

ir negatīva, bet minimizējas $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{0,9\%} = -5,294 \text{ kJ/mol}$ fizioloģiskā 0,9 % maisījumā

sasniedzot līdzsvaru $K_{0,9\%} = \frac{[\text{Na}^+_{\text{aq}}] \cdot [\text{Cl}^-_{\text{aq}}]}{[\text{NaCl}_{\text{aq}}]} = 8,4616$ vai šķīdības

$\Delta G_{\text{šk}} = -6,25 \text{ kJ/mol}$ sasniegšana $K_{\text{šk}} = K_{\text{eq}} = 12,4393$. Prigožina atraktors brīvās enerģijas

ΔG_{min} izmaiņas minimums **kristāliska** nātrija hlorīda Na^+Cl šķīdības konstantei

$$\text{sasniedzot līdzsvara maisījumu. } K_{\text{šk}} = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NaCl}^-]_{\text{aqua}}} = 12,44.$$

Disociācijas pakāpe $\alpha = 4,0952 / 5,4434 = 75,2 \%$ **kristāliskam** Na^+Cl reaktantam A 50% B+C un maisījumā $\text{Na}^+_{\text{aqua}} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}}$ ir produkti.

Lešateljē princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara maisījumā. Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

9. [lapas puse](#) .

Nātrija acetāta šķīdības līdzsvars $\text{CH}_3\text{COONa}_s \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{aqua}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ elektrolīta disociācijas termodinamika

$$\Delta G_{\text{disociācija}} = \Delta H_{\text{disociācija}} - T\Delta S_{\text{disociācija}} = 23,6 \text{ kJ/mol labvēlīga reakcija.}$$

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielas sastāvam $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 5,39215966 \text{ mol/L}$ šķīdības konstantes komponentu reizinājuma izteiksmē:

$$K_{\text{šk}} = K_{\text{eq}} = [\text{Na}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,1493 \cdot 5,1493 = 26,515 .$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(26,515) = -8,125 \text{ kJ/mol,}$$

Eksotermiskas un eksoergiskas $\text{CH}_3\text{COONa}_s$ disociācijas reakcijas brīvā

enerģija $\Delta G_{\text{disociācija}}$ negatīva $-23,65 \text{ kJ/mol}$ jo labvēlīga reakcija, bet

minimizējas līdz $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -8,125 \text{ kJ/mol}$

$$\text{maisījumā sasniegta līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{solid}}} = 26,515.$$

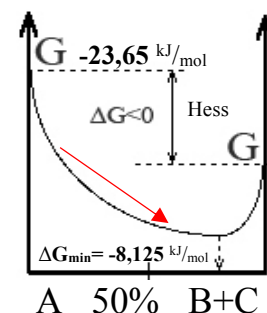
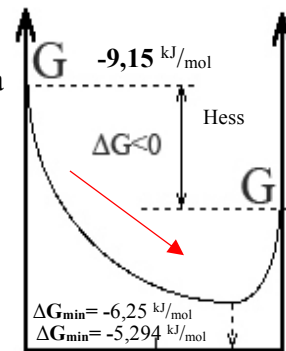
Maisījumā izejvielas (A) **kristāliska** $\text{CH}_3\text{COONa}_s$ mol daļa ir viens $[\text{CH}_3\text{COONa}_s] = 1$

un $\text{Na}^+_{\text{aqua}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aqua}}$ B+C ir produkti.

Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min}

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

12. [lapas puse](#) .



Amonija hlorīda $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \Rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
 elektrolīta disociācijas procesa līdzsvars

$\Delta G_{\text{disociācija}} = \Delta H_{\text{disociācija}} - T\Delta S_{\text{disociācija}} = -7,75 \text{ kJ/mol}$ labvēlīga, eksoerģiska reakcija.

Līdzsvarā sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = 3,97651 * 3,97651 / 1,13 = 13,9935$$

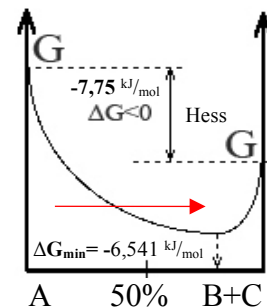
$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(13,9935) = -6,541 \text{ kJ/mol},$$

Endotermiskas un eksoerģiskas $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ disociācijas reakcijas brīvā enerģija

$\Delta G_{\text{disociācija}}$ negatīva $-7,75 \text{ kJ/mol}$ jo labvēlīga reakcija, bet minimizējas līdz

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -6,541 \text{ kJ/mol}$$

maisījumā sasniedzot līdzsvaru $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = 13,9935$.



Maisījumā izejviela ir nedisociētais amonija hlorīds $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aqua}}$ (A)
 un $\text{NH}_4^+_{aq} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}}$ (B+C) ir produkti.

Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min}

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

13. [lapas puse](#).

Amonjaka ūdens $\text{NH}_4^+_{aq} + \text{H}_2\text{O} + \Delta G + Q \Rightarrow \text{NH}_3_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+$
 protolīzes-disociācijas termodinamika

$\Delta G_{\text{protolīze}} = \Delta H_{\text{protolīze}} - T\Delta S_{\text{protolīze}} = 121,2 \text{ kJ/mol}$ nelabvēlīga reakcija.

Līdzsvarā sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam:

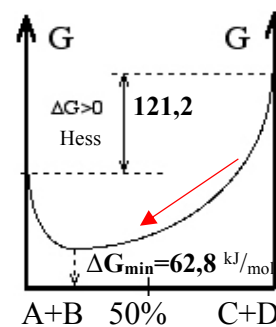
$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_a = [\text{H}_2\text{O}] \frac{3,26 \cdot 10^{-18}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 55,3 * 1,831 * 10^{-13} = 1,013 * 10^{-11}$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_a) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,013 * 10^{-11}) = 62,76 \text{ kJ/mol},$$

Endotermiskas un endoerģiskas $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ protolīzes reakcijas brīvā enerģija

$\Delta G_{\text{disociācija}}$ pozitīva $121,2 \text{ kJ/mol}$ jo nelabvēlīga reakcija, bet minimizējas līdz

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 62,76 \text{ kJ/mol}$$



maisījumā sasniedzot līdzsvaru $K_a = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,013 * 10^{-11}$

Maisījumā izejvielas ir $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$ (A+B)

un produkti ir $\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+$ (C+D).

Līdzsvara sasniegšana ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min} .

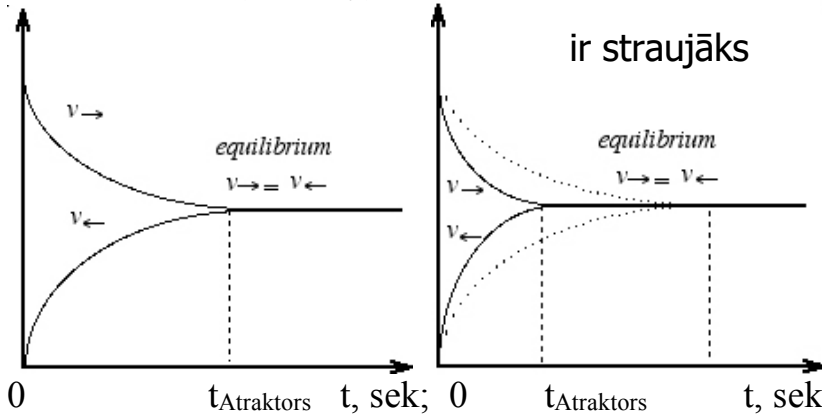
Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

16. [lapas puse](#) .

AKTĪVO / DARBĪGO masu ātrums Prigožina atraktora sasniegšanai

Tiešā reakcija no izejvielām $\Rightarrow aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \Leftarrow$ pretreakcija no produktiem.

Darbīgo masu likums tiešā $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \Leftarrow \xrightarrow{\text{tiešā reakcija}} \xrightarrow{\text{pretreakcija}} \vec{v} = \vec{k} \cdot C_C^c \cdot C_D^d$ pretreakcijā .
 $v, \text{ Ms}^{-1}$ ātrums (velocity) $v, \text{ Ms}^{-1}$ ātrums (velocity)



Tiešās reakcijas ātrums samazinās un pretreakcijas ātrums palielinās.
 Tūkstošiem bioķīmisko reakciju ir studētas kā līdzsvaru sasniegšanas procesi dzīvajos organismos. Reakcija ir neatgriezeniska ja pretreakcijas ātruma konstante ir niecīga vai nulle $\vec{k} = 0$ un atraktora sasniegšanas laiks $t_{\text{Atraktors}}$ ir lēns vai tiecas uz bezgalību $t_{\text{Atraktors}} \Rightarrow \infty$.

Ja pretreakcijas ātruma konstante ir pozitīva $\vec{k} > 0$, tad atraktoru ($t_{\text{Atraktors}}$) konstantu reakcijas ātruma sasniegšanu $\vec{v} = \vec{v}$ limitē tiešās reakcijas ātruma konstante \vec{k} .
 Atraktora līdzsvara stāvokļa sasniegšanas laiks $t_{\text{Atraktors}}$ atkarīgs tikai no tiešās reakcijas ātruma. Piemēram, ūdeņraža peroksīda pārvēršanās bioloģiskos labumos $\text{O}_{2\text{aqua}} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ ir lēna $\vec{k}_{\rightarrow} = 1.191 \cdot 10^{-8} \text{ Ms}^{-1}$. Viena mola peroksīda H_2O_2 pārvēršanai par O_2 , H_2O , Q nepieciešams laiks gados $1,9 \cdot 10^{16}$ gadi. Visuma vecums ir $13,7 \cdot 10^9$ gadi.

KATALĀZE ātrumu palielina trīsdesmit miljons reizes $30 \cdot 10^6$. Tās reaktivitāte līdzsvara sasniegšanai ir Prigožina atraktors, kurš nepieciešams dzīvības dzinējs produktu labvēlīgam 100% iznākumam $\text{O}_{2\text{aqua}} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ dzēšot $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aqua}}$ molekulas un pārvēršot bioloģiskos labumus. Ogļskābā gāze ar ūdeni nereaģē, bet 0,04%: $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}} + \Delta G_{\text{aqua}} \rightleftharpoons \text{Q} + \text{CO}_{2\text{aqua}}$ nedaudz izšķīst ūdenī ar šķīdību $[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = K_{\text{eqH}_2\text{O}} \cdot [\text{CO}_2 \uparrow_{\text{air}}] = 1,882 \cdot 0,0004 = 0,00075125 \text{ M}$. Enzīms karbo anhidrāze **CA** (Carbonic Anhydrase) veic neatgriezenisku ūdenī izšķīduša oglekļa dioksīda reakciju ar divām ūdens molekulām: $\text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q} \leftarrow \underline{\text{CA}} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$, palielinot no 0,00075 M aqua attiecību $[\text{CO}_{2\text{aqua}} + \text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2 \uparrow_{\text{air}}] = 30,6$ reizes par labu ūdens šķīdumam 0,0023 M: Kaļķakmens, dolomīta, krīta un marmora kalnu veidošanās iespējama vienīgi ja $[\text{CO}_2 \uparrow_{\text{air}}]$ reaģē ar ūdeni. Iznīkstot karbo anhidrazei **CA** uz Zemes CO_2 asimilēšanas ātrums ūdens tilpnēs samazinās 30,6 reizes.

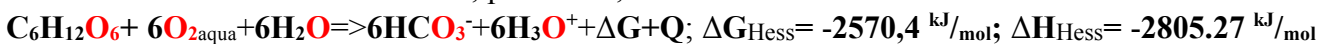
4. un 46. [lapas puse](#) .

Neatgriezeniskā enzīmu reaktivitāte produktu sasniegšanai dzīvajos organismos ir Ilja Prigožina deklarētie atraktori, kuri organisma homeostāzes komplekso reakciju piecos veidos nereaģējošas vielas pārvērš sekojošā labvēlīgā neatgriezeniskā procesā, kas darbojas kā Brauna molekulārais dzinējs un darbina organismu evolūcijai, homeostāzei, izdzīvošanai.

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:

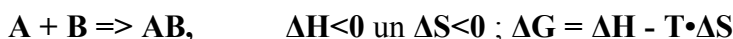


Var redzēt, ka pirmā komponente ΔH ir negatīva. ΔS ir pozitīvs, bet ar mīnusa zīmi pirms saskaitāmā, otrā komponente $-\text{T} \cdot \Delta\text{S}$ arī ir negatīva. Tas nozīmē, ka ΔG vienmēr ir negatīvs šī veida reakcijās.

Secinājums: Eksotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga jebkuros apstākļos.

2. EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJA

EKSOTERMISKU 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 ($-\text{T} \cdot \Delta\text{S}$):

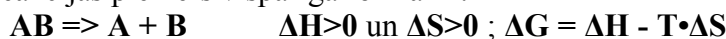
$$|\Delta\text{H}| > |\text{T} \cdot \Delta\text{S}|$$

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 $-\text{T} \cdot \Delta\text{S}$ 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 : $|\text{T} \cdot \Delta\text{S}| > |\Delta\text{H}|$

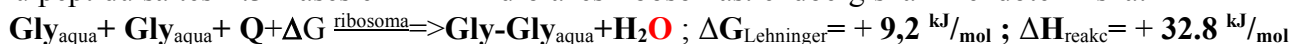
Secinājums: Endotermiska dekompozīcijas reakcija ir patvaļīga pietiekoši augstās temperatūrās.

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: $\text{A} + \text{B} \Rightarrow \text{AB} \quad \Delta\text{H} > 0 \text{ un } \Delta\text{S} < 0$

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* $\Delta\text{G} > 0$.

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 pārneses studijas \Rightarrow dzīvajos organismos ar ķīmisko procesu gaitu un funkcijām Iļjas 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**

Medicīniskā ķīmija parāda funkcionāli aktīvu molekulu veidošanās nosacījumus kā atraktorus.

Organisma bioķīmiskās vides veidojošie ātrie līdzsvāri virza dzīvības procesus ar molekulu funkcionālās aktivitātes atraktoriem: ūdens koncentrāciju $[H_2O]=55.3457$ M, ģenerētiem koncentrācijas gradientiem, gaisa 20.95% $[O_2]$, osmolāro koncentrāciju 0,305 M, jonu spēku 0,2 M, $pH=7,36$ hidroksonijs katjonu $[H_3O^+]=10^{-7,36}$ M, temperatūru 310,15 K grādi.

Piecu veidu kompleksu reakciju kārtība pretstatā haosam ne enzimatiskās reakcijās:

7. [lapas puse](#) .

5 kompleksas Enzīmu reakcijas Pretstatā ne enzimatisko 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\text{aqua}}\$ - \$CO_{2\text{aqua}}\$](#)

4. KONKURĒJOŠĀ regulācija **inhibēšana** un **alostērija**
ar $O_{2\text{aqua}}$, HCO_3^- , H^+ koncentrācijas jutīgu (Lešateljē princips)
atgriezeniski regulētu atbildi His63,58 hemoglobīnā, His64 mioglobīnā
novērš (hipo daudzumu) deficītu un (hiper daudzumu) pārprodukciju,

4. Haotiski

tā pēc stabilizē fizioloģisko $pH=7.36$, arteriālo $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5}$ M un venozo $[O_{2\text{aqua}}]=0,426 \cdot 10^{-5}$ M.

Fotosintēze globāli stabilizē skābekļa koncentrāciju $[O_{2\text{GAISS}}]=20,95\%$ Zemes atmosfērā.

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

Prigožina atraktoru kompleksu nelīdzsvara reakciju kopu maisījumu nodalījumos neatgriezeniskā reaktivitāte rada organiski regulētu kārtību dzīvības uzturēšanai. Ar enzīmu specifiskumu kā selektivitāti atraktori organizē: pakāpeniskas-virknes, saistītās-tandēmās, konkurējošas regulācijas (alostērijas un inhibēšanas), enzīma virzīta radikālu reakcija. Organismi ir nodalīti kompleksu reakciju kopu vielu maisījumi, disipatīvas struktūras saturoši, neatgriezeniski brīvās enerģijas izmaiņas minimizācijā vērsti, ar noteiktiem **atraktoriem** virzīti molekulāro mašīnu dzinēji, evolūcijas un izdzīvošanas nelīdzsvarā esoši homeostāzes instrumenti.

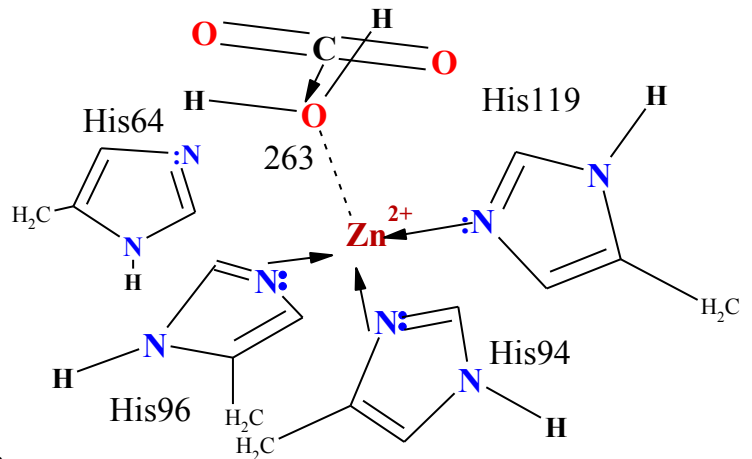
Atraktora pH=7,36 aspekti ūdenraža jonu koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36}$ M

Brensteda CA $\text{CO}_{2\text{aqua}} + \text{H}_2\text{O}$, hemoglobīna O_2 un $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ **atspoles** enzīmu kompleksi
8. ÷ 10. [lapas puse](#):

Enzīma **karbo anhidrāzes (CA)** veidots skābes/bāzes līdzsvars $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{CA}} \text{CO}_2/\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Cilvēka organismā ir **atspoles** bufera sistēmas, kas stabilizē pH un darbojas uzturot šaurā intervālā konstantu $\text{pH} = 7.36_{-0,01}^{+0,02}$ ar atļautām niecīgām izmaiņām par spīti faktam, ka organisms producē lielu daudzumu metaboliska $[\text{CO}_{2\text{Krebsa}}]=0,0275$ M un beta oksidēšanā.

CA izveidotie skābes produktu daudzumi ir $[\text{H}_3\text{O}^+]=[\text{HCO}_3^-]=0,0275$ M kompensēti bufera šķīdumā ar **atspoles** hemoglobīnu aizvietojošā desorbēto skābekli $\text{O}_{2\text{aquaAsins}}$ ar protonu H^+ un HCO_3^- no Krebsa cikla producētā $\text{CO}_{2\text{aqua}}$. Plaušās atbrīvo H^+ un HCO_3^- adsorbējot skābekli. Hidrogen karbonāta bufera sistēma karboanhidrāzes līdzsvarā uztur vāju skābi $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ un bikarbonāta, hidrogen karbonāta jonus homeostāzes normas daudzumos $[\text{HCO}_3^-]=0.0154$ M, atbilstoši 56,23 mL gāzes tilpumam CO_2 no 100 mL asiņu ar *sārma rezerve* 2,036/1 klīnikā.

Oglekļa dioksīds rodas, oksidējoties ogļhidrātiem, taukiem un olbaltumvielām. Hidrogen karbonāts rodas oglekļa dioksīda hidratācijas $2\text{H}_2\text{O}$ rezultātā CA enzīma Zn^{2+} jona koordinētajā aktīvajā centrā. Šis centrs atrodas fermenta karboanhidrāzes Zn^{2+} jona koordinācijas kabatā:



$\text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CA}(\text{Zn}^{2+}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ un

detalizēti kā: $(\text{CAZn}^{2+})\text{H}_2\text{O}(263) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2\text{aqua}} \rightleftharpoons (\text{CAZn}^{2+} \leftarrow \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

O_2 , $(\text{HCO}_3^- + \text{H}^+)$ **atspole** enzīms hemoglobīns, mioglobīns

$\text{Hb}_R(\text{O}_2)_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 4\text{O}_{2\text{aqua}} + (\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$...sāls tiltiņš... 4HCO_3^- stabilizē asins arteriālo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5}$ M un minimālo venozo $[\text{O}_{2\text{aqua}}]=1.85 \cdot 10^{-5}$ M.

Deoksi hemoglobīns $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$ saista četrus protonus 4H^+ pie histidīna un 4HCO_3^- venozā hemoglobīnā veidojoties eritrocītos **deoksi** $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$ (*Tense* saspringts).

Plaušās atspole absorbē skābekli veidojot arteriālo **oksi** hemoglobīnu

$(\text{O}_2\text{His63,58})_4\text{Hb}_R$ (**Relax** relaksēto) atbrīvojot 4H^+ un 4HCO_3^- .

1) Viena no divām dominējošām bufera sistēmām ir CA veidotā Brensteda skābes/bāzes līdzsvara reakcija: $\text{Q} + \text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ kurai siltumu pievada oksidēšanās eksotermiskās reakcijas. Novirzi pa labi veicina augsta ūdens $2\text{H}_2\text{O}$ koncentrācija kvadrātā $[\text{H}_2\text{O}]^2 = (993,36/18,0153)^2 = 55,139^2 = 3040,4$ un maza stabilizēta $\text{pH} = 7,36 \pm 0,01$ ūdenraža jonu H_3O^+ koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36}$ M produktos. $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ un bikarbonāta daudzuma sāls tiltiņos $\text{HCO}_3^- \dots \text{H}_3\text{N}^-$ ir vienāds ar producēto protonu skaitu $[\text{H}^+] = [\text{CO}_{2\text{Krebsa}}] = 0,0275 = [\text{HCO}_3^-]$ satverti **deoksi** $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_\text{T}$ **atspolē** venozo asiņu cirkulācijā nonāk **plaušās**. **Plaušās** iztvaiko $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$: endotermiski $\text{Q} = \Delta\text{H}_\text{r} = +54,5 \text{ kJ/mol}$, bet eksoerģiski $\Delta\text{G}_\text{r} = -82,1 \text{ kJ/mol}$:



Simbols $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_\text{T}$ **deoksi atspoles** hemoglobīna molekulai ir praktisks, jo ir neērti katru reizi lietot komplicētu struktūru hemoglobīnam. **Deoksi** hemoglobīns ir satvēris un **oksi** hemoglobīns pilnīgi disociējis protonus 4H^+ un 4HCO_3^- . Ātrs līdzsvars izveido skābekļa koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$ M un ir jūtīgs uz **audos** patērētā $[\text{O}_{2\text{aqua}}]$ samazināšanos asinīs:



Plaušās venozo asiņu hemoglobīna piesātināšana ar skābekli turpmāk 459 reizes atjauno cirkulācijā esošo arteriālo asiņu $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$ M daudzumu vienā litrā O2SolutionsL.doc. Adsorbējot četrus $4\text{O}_{2\text{aqua}}$, produktos atbrīvojas $(\text{O}_2\text{His63,58})_4\text{Hb}_\text{R} + 4\text{H}^+ + 4\text{HCO}_3^-$ četri protoni 4H^+ un bikarbonāta joni 4HCO_3^- , lai iztvaikotu $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{O} \uparrow_{\text{gas}}$ uz plaušu epitēlija virsmas, un izvadās no organisma $[\text{H}^+] = 459 \cdot 6 \cdot 10^{-5} = 0,0275$ M daudzums $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$, kurš ir vienāds ar kopējo izelpā iztvaikotā $[\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}] = 0,0275$ M daudzumu aprēķinot uz vienu litru asins tilpuma.

Ar skābekļa atkarīgās koncentrācijas $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$ M adsorbcijas-desorbcijas līdzsvara novirzi pa kreisi uz **oksi** $(\text{O}_2\text{His63,58})_4\text{Hb}_\text{R} + 4\text{H}^+$ no satvērēja atspoles **deoksi** $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_\text{T}$ izskaidrojama pH stabilizācija 7,36.

Tas izskaidrot, kā pēc pH nemainās par spīti Krebsa cikla skābes $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ produktam, jo katrs desorbētais skābeklis $\text{O}_{2\text{aqua-asins}}$ veido Krebsa ciklā oglekļa dioksīda produktu, kurš iesaistīts CA līdzsvarā Hendersona-Haselbalha homeostāzes pH vērtība izteiksmē ir praktiski nemainīga ar $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 2,0263$ attiecību. Neizmainās abi bikarbonāts $[\text{HCO}_3^-] = 0,0154$ M un oglekļa dioksīds $[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 0,0076$ M:

$7,36 = \text{pH} = \text{pK} + \log([\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2\text{aqua}}]) = 7,0512 + \log([\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2])$ anti logaritms ir sārma rezerve $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 10^{(\text{pH}-\text{pK})} = 10^{(7,36-7,0512)} = 10^{0,3088} = 2,0361/1$. **Plaušās** venozo asiņu eritrocītos **deoksi** $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_\text{T}$ (**Tense**) **atspoles** enzīms ar skābekļa $\text{O}_{2\text{aqua-asins}}$ adsorbciju atbrīvo protonus H^+ un HCO_3^- iztvaikojot, izelpojot oglekļa dioksīdu $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$ GAISĀ.

Tādā veidā divos līdzsvaros ar stabilizētu arteriālo skābekļa koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5}$ M un ar **atspoles** hemoglobīna skābekļa adsorbciju-desorbciju un CA bufera sistēmas veidoto vērtību $\text{pH} = 7,36$ oksidēšanās virza O_2 un CO_2 vielmaiņu cilvēka ķermenī saskarē ar apkārtējo vidi ieelpojot O_2 un izelpojot CO_2 .

2) Platjoslas klusējošais olbaltumvielas buferis ir draudzīgs $\text{pH} = 7,36$ kā vidējā $\text{pK}_\text{a} = 7,36$ vērtība. 47 paralēli aminoskābju protolītiskie līdzsvāri (Tabula dotas 47 pK_a konstantes), kuras paralēlos

aminoskābju līdzsvaros ir ar klusējošu intervālu no pH=6 līdz pH=7,36. Tās rada protonētus amīnus $-\text{NH}_3^+$ un deprotonētus karboksilātus $-\text{COO}^-$ enzīmu funkcionālai aktivitātei olbaltumvielās, aminoskābēs, karbonskābēs un amīnos ar platjoslas klusējošu intervālu no pH=6 līdz pH=7,36. Piemēram, glutamīnskābes pK_a vērtība 4,26 ir mazāka par fizioloģisko pH kā $pK_{aR-\text{COO}^-}=4,25 < 7,36$. Visās $\text{R}-\text{COO}^-$ grupās ir negatīvs lādiņš pie pH=7.36. Protonētiem amīniem pK_a konstante ir lielāka par pH 7,36. Piemēram glutamātā protonētam amīnam ir lielāks $pK_{a-\text{NH}_3^+}= 8.8 > 7.36$. Visām $\text{R}-\text{NH}_3^+$ grupām pozitīvs lādiņš pie pH=7.36.

Tabulā dotas 47 konstantes pK_a 20 aminoskābēm četru veidu protolītiskiem līdzsvāriem: skābe = bāze

Paralēlo protolītisko līdzsvaru vidējo konstanti pK_{a_mean} aprēķina summu dalot ar līdzsvaru skaitu NpK_a :

$$pK_{a_mean} = (\sum pK_{aR\text{ grupa}} + pK_{a-\text{NH}_3^+} + pK_{a-\text{COOH}}) / NpK_a$$

Ostvalda atšķaidīšanas likums atraktoram pH=7.36 atbilst fizioloģiskās koncentrācijas C logaritms:

1. $\text{R}-\text{COOH} = \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}^+$;
2. $\text{R}-\text{NH}_3^+ = \text{R}-\text{NH}_2 + \text{H}^+$;
3. Tyr-phenol- $\text{OH} = \text{Tyr-phenol-O}^- + \text{H}^+$;
4. Cys-SH = Cys-S $^- + \text{H}^+$

Atraktors $\text{pH} = \frac{pK_{a_mean} - \log C}{2} = 7.36$ fizioloģiskie apstākļi dzīvajos organismos.

Aminoskābju un olbaltumvielu izoelektriskā punkta vērtībā pH=IEP jona lādiņa summa ir nulle 0 — skābā vidē plus (+) — nulles lādiņš, „0” IEP — bāziskākā vidē mīnuss (-) —> 14 pH skala $-\text{COOH}$ & $-\text{NH}_3^+$ pozitīvs lādiņš $-\text{COO}^-$ & $-\text{NH}_2$ lādiņš ir negatīvs $-\text{COO}^-$ & $-\text{NH}_2$

[Igg1.pdb](#) ; [IMBO.pdb](#) ;

Amino Skābe	$pK_{a\text{COOH}}$	$pK_{a\text{NH}_3^+}$	$pK_{aR\text{group}}$
Izoleicīns	2.36	9.68	
Valīns	2.32	9.62	
Leicīns	2.36	9.60	
Fenilalanīns	1.83	9.13	
Cisteīns	1.96	10.28	8.18
Metionīns	2.28	9.21	
Alanīns	2.34	9.69	
Prolīns	1.99	10.96	
Glicīns	2.34	9.60	
Treonīns	2.11	9.62	
Serīns	2.21	9.15	
Triptofāns	2.38	9.39	
Tirozīns	2.20	9.11	10.07
Histidīns	1.82	9.17	6.00
Aspartāts	1.88	9.60	3.65
Glutamāts	2.19	9.67	4.25
Aspargīns	2.02	8.80	
Glutamīns	2.17	9.13	
Lizīns	2.18	8.95	10.53
Arginīns	2.17	9.04	12.48

Atraktors $\text{pH}=7,36 \pm 0.01$ fizioloģiskos apstākļos

Tabulā maksimālā $pK_{a-\text{COOH}^-}$ vērtība mazāka par 7,36:

$pK_{a-\text{COOH}^-}=4.25 < 7,36$ un

mazākā $pK_{a-\text{NH}_3^+}$ vērtība lielāka par 7,36 $< 8,80 = pK_{a-\text{NH}_3^+}$

Tabula 5.3 Reginald H. Garrett, Charles M. Grishman, **Biochemistry**, University of Virginia 1995

Mioglobīna $pK_{a_mean} = 7,3641$ atraktora koncentrācija $C = 10^{-7,3559}$ M

Albumīna molekulā 7,32=IEP ar 7 taukskābēm mazs (-) lādiņš un 7,40=IEP bez taukskābēm mazs (+) pozitīvs lādiņš pie pH=7.36, bet

gamma Globulīna molekulā ir pozitīvs (+) lādiņš,

jo ir lielāks $pK_{a_mean} = \text{IEP} = 7.91$ pie fizioloģiskās pH=7.36 vērtības.

Atraktora pH=7.36 fizioloģiskā koncentrācija ir $C = 10^{-6,80838}$ M.

Cilvēka genomā iekodētām 31078 ir konstatētas darbībā 23371 un nezināmas 7707 olbaltumvielas. Atraktora 7,36 pH koncentrācija ir robežās no $10^{-6,2}$ M līdz $10^{-7,4002}$ M un vidēji 10^{-7} M. Uz 20000 olbaltumvielām summārā koncentrācija ir $2 \cdot 10^{-3} = 0,002$ M. Summāri $=[\text{CO}_2\text{aqua}] + [\text{HCO}_3^-] = 0,023$ M nosaka fizioloģisko pH=7,36. 20 alfa L-aminoskābes nodrošina Atraktora pH=7,36 koncentrāciju visām olbaltumvielām organismos. Piemēram 18:

$$\text{pH} = \frac{pK_a - \log C}{2} = \frac{7,3198 - \log 10^{-7,4002}}{2} = 14,720/2 = 7,36 \text{ albumīna Atraktora koncentrācija ir } C = 10^{-7,4002} \text{ M.}$$

$$\text{pH} = \frac{pK_a - \log C}{2} = \frac{7,3641 - \log 10^{-7,3559}}{2} = 14,720/2 = 7,36 \text{ mioglobīna Atraktora koncentrācija ir } C = 10^{-7,3559} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,91162 - \log 10^{-6,80838}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ } \gamma\text{-globulīna Atraktora koncentrācija } C=10^{-6,80838} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{8,5228261 - \log 10^{-6,2}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ AQPna-0 Atraktora koncentrācija } C=10^{-6,2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,637963 - \log 10^{-7,082}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ AQPna-1 Atraktora koncentrācija } C=10^{-7,082} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,36988 - \log 10^{-7,3502}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ CA-2 Atraktora koncentrācija } C=10^{-7,3502} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,48983 - \log 10^{-7,23017}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ KATALĀZES Atraktora konc. } C=10^{-7,23017} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,9782 - \log 10^{-6,7418}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ PCTP Atraktora konc. } C=10^{-6,7418} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,3515556 - \log 10^{-7,368444}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ CERT Atraktora konc. } C=10^{-7,3684} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,8124638 - \log 10^{-6,9075362}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ CPTP Atraktora konc. } C=10^{-6,9075} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,6758065 - \log 10^{-7,0441935}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ ACD11 Atraktora konc. } C=10^{-7,04419} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,5906111 - \log 10^{-7,1293889}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ GAP ASAP1 Atraktora konc. } C=10^{-7,12939} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,6496 - \log 10^{-7,0704}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ STARD4 Atraktora konc. } C=10^{-7,0704} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{8,0456818 - \log 10^{-6,6743182}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ human STARD1 Atraktora konc. } C=10^{-6,6743} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,4338926 - \log 10^{-7,2861074}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ KES1_YEAST Atraktora konc. } C=10^{-7,286} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{8,1354167 - \log 10^{-6,5845833}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ NLTP1_WHEAT Atraktora konc. } C=10^{-6,5845833} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,8727 - \log 10^{-6,8473}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ COX-2 cilvēka 1DIY.pdb Atraktora konc. } C=10^{-6,8473} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,6666087 - \log 10^{-7,0533913}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ ADH IV cilvēka Atraktora konc. } C=10^{-7,0534} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2} = \frac{7,7505286 - \log 10^{-6,96947}}{2} = \mathbf{14,720/2=7,36} \text{ AR TES cilvēka Atraktora konc. } C=10^{-6,96947} \text{ M}$$

3)) pH=7,36 otrā dominējošā ir fosfāta bufera sistēma. Hendersona Haselbalha studijās **sistēmas** vidus punktā $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]=[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ pH ir vienāds ar konstantes vērtību $\text{pH}=\text{pK}_a=7,199$.

$$7.199 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} ; \text{jo } \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \log 1 = 0$$

Aprēķinot attiecību $[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ šķīdumam ar **atraktora** $\text{pH} = 7,36$ vērtību!

$$\text{Atraktors } 7.36 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} ; \text{ratio } \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{7.36-7.199} = 10^{0.161} = 1.45 \text{ attiecība } 3/1.$$

Sāls $[\text{HPO}_4^{2-}]$ pārkums virs vājās skābes formas $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ir reizes 1.45 kā attiecība 3/1.

Bufera kapacitāte β buferšķīduma vidus punkta ir draudzīga atraktoram 7.36.

1 Bufera šķīduma atšķaidīšana neizmaina pH vērtību, jo $n_{\text{sāls}}/n_{\text{skāb}}$ attiecība ir konstanta.

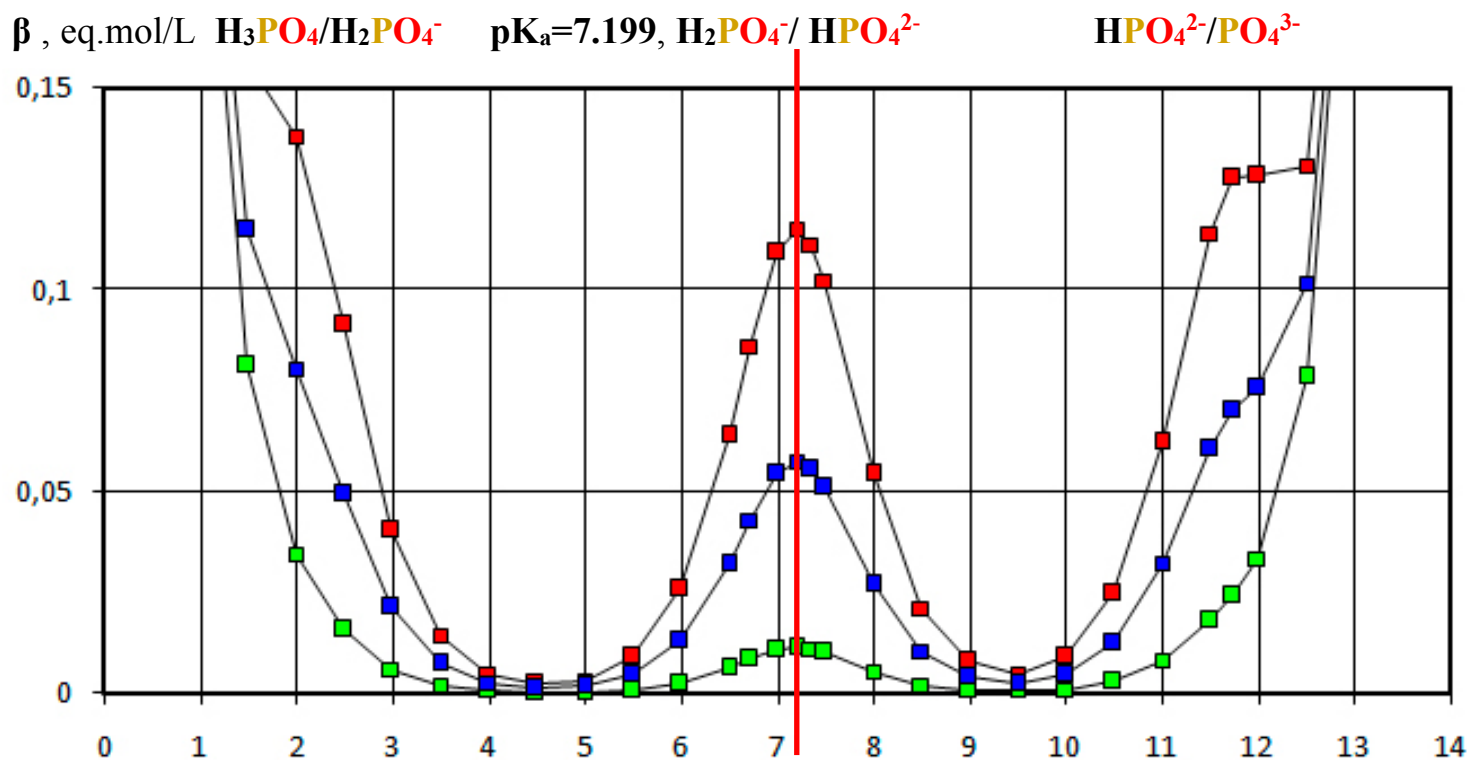
Tāda pati desmit reizes atšķaidītā buferī un attiecības logaritms ir nulle $\log(1)=0!$

1.a Ūdens dzeršana cilvēka organisma fizioloģisko $\text{pH}=7,36$ lielumu neizmaina!.....

2. Bufera kapacitāte ir proporcionāla koncentrācijai $\beta \sim C$!

3. Bufera šķīduma **vidus punktā** $\text{pH}=\text{pK}_a$. bufera kapacitātei ir maksimāla vērtība β_{max} !

Atzīmēt grafikā !



Bufera šķīduma koncentrācija $C_{\text{buffer}}=0,2 \text{ M}$ — ■ — sarkans

pH
Bufera šķīduma koncentrācija $C_{\text{buffer}}=0,1 \text{ M}$ — ■ — zils

Bufera šķīduma koncentrācija $C_{\text{buffer}}=0,02 \text{ M}$ — ■ — zaļš

4. Bufera kapacitāte **viduspunktā** ir $\beta_{\text{max}} = 0,55 \cdot C$ jo $\beta = 0,55 \cdot 0,2 = 0.11$ekv.mol/L

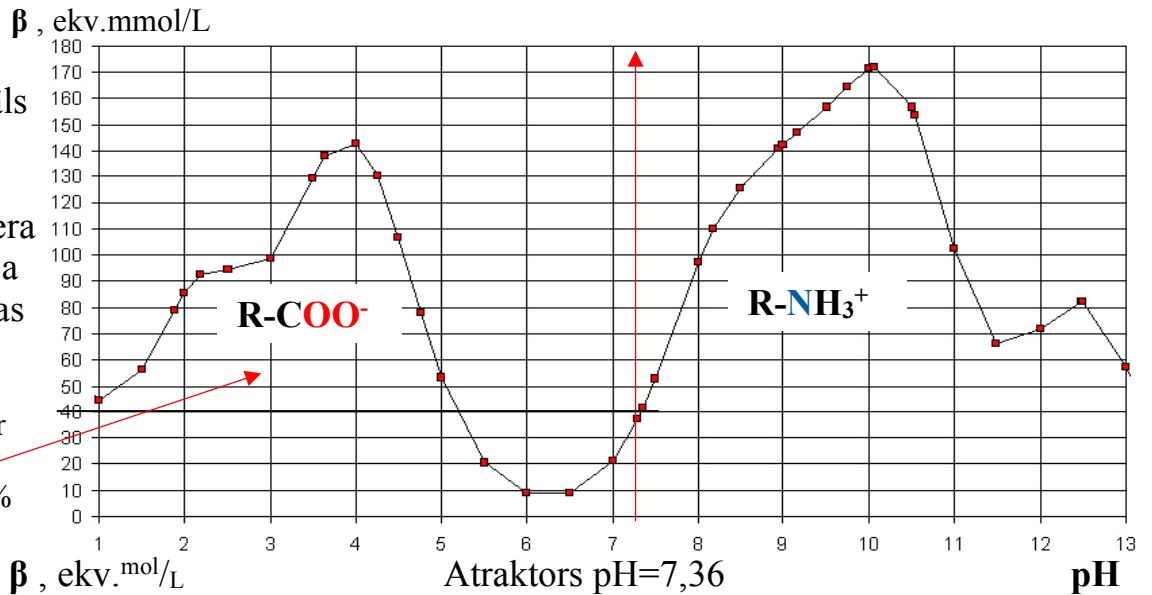
un

$$\beta' = 0,55 \cdot 0,02 = 0.011$$
.....ekv.mol/L !

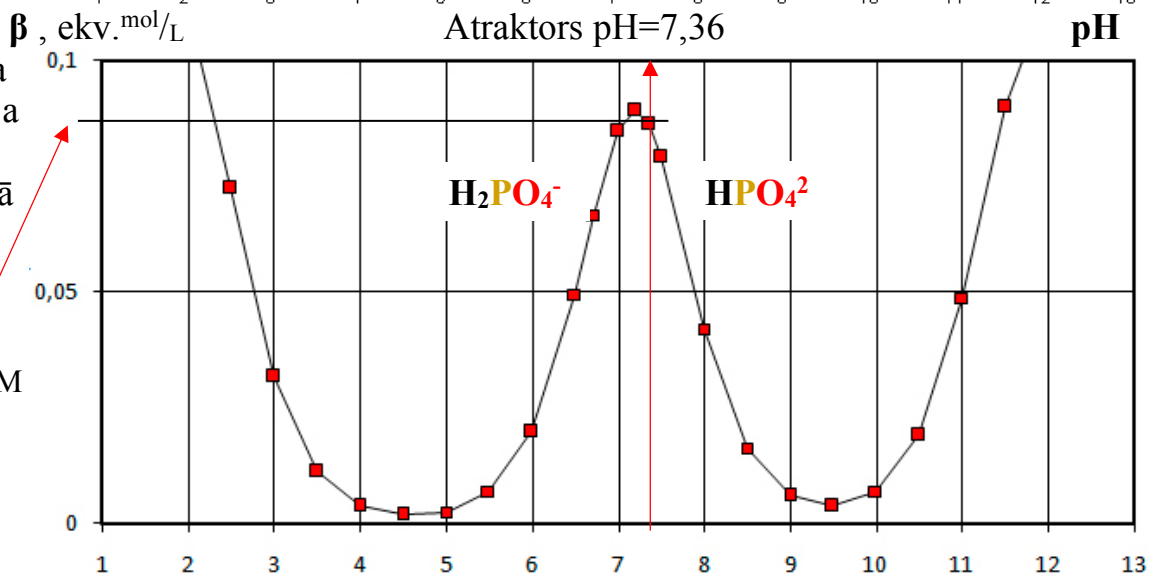
5. Bufer šķīdumam **viduspunktā** kapacitāte pret skābi un bāzi

ir simetriski vienādas $\beta_{\text{ac}} = 0,11$ekv.mol/L = β_{b} , ; $\beta'_{\text{ac}} = 0,011$ekv.mol/L = β'_{b} !

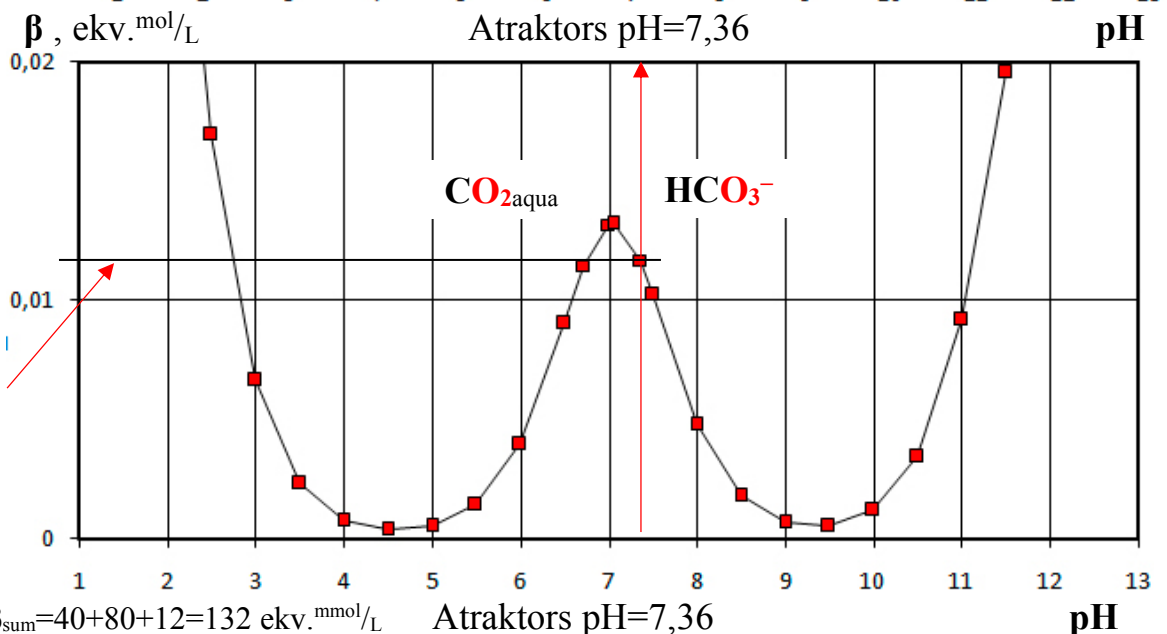
Olbaltumvielu bufera klusais intervāls no $\text{pH}=6$ līdz $7,36$. 23 tūkstoš dažādu molekulu kopējā bufera šķīduma koncentrācija $C_{\text{buffer}}=135 \text{ mM}$ grupas 3 mM muskuļos. Buferkapacitāte fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$ ir $\beta = 40 \text{ mM}$
 $30,3 \% = 40/132 * 100 \%$



Kopējā fosfātu bufera sistēmas koncentrācija $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$ muskuļa šūnu citosolā ir $C_{\text{buffer}}=0,155 \text{ M}$. Buferkapacitāte fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$ ir $\beta = 80 \text{ mM}$
 $66,6 \% = 80/132 * 100\%$



Kopējā bikarbonāta bufera sistēmas koncentrācija $[\text{CO}_{2\text{aqua}}] + [\text{HCO}_3^-]$ asins plazmā ir $C_{\text{buffer}}=0,023 \text{ M}$. Buferkapacitāte fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$ ir $\beta = 12 \text{ mM}$
 $9,1 \% = 12/132 * 100\%$
 Summārā



buferkapacitāte $\beta_{\text{sum}}=40+80+12=132 \text{ ekv. mmol/L}$ Atraktors $\text{pH}=7,36$

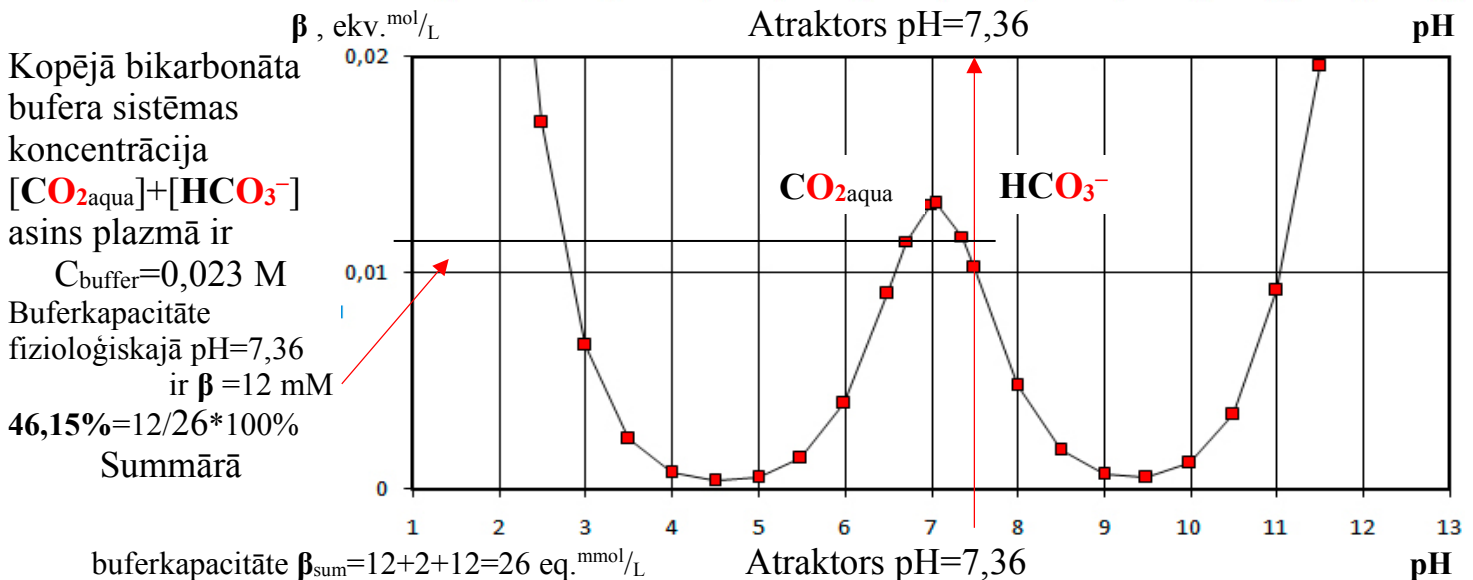
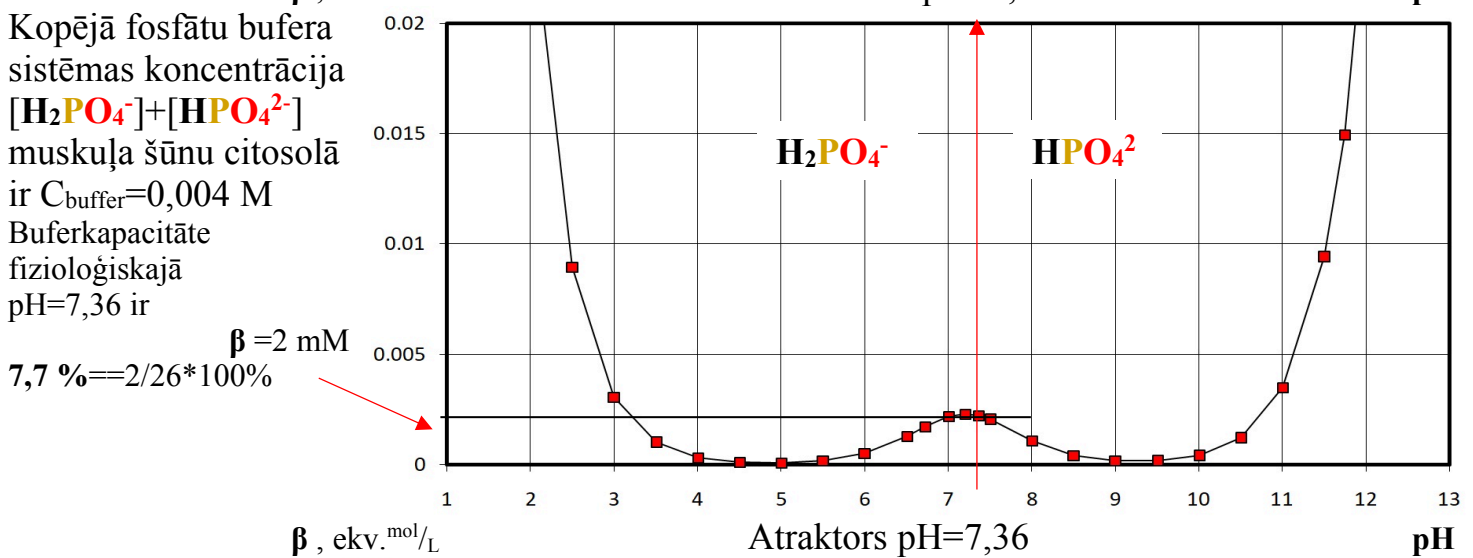
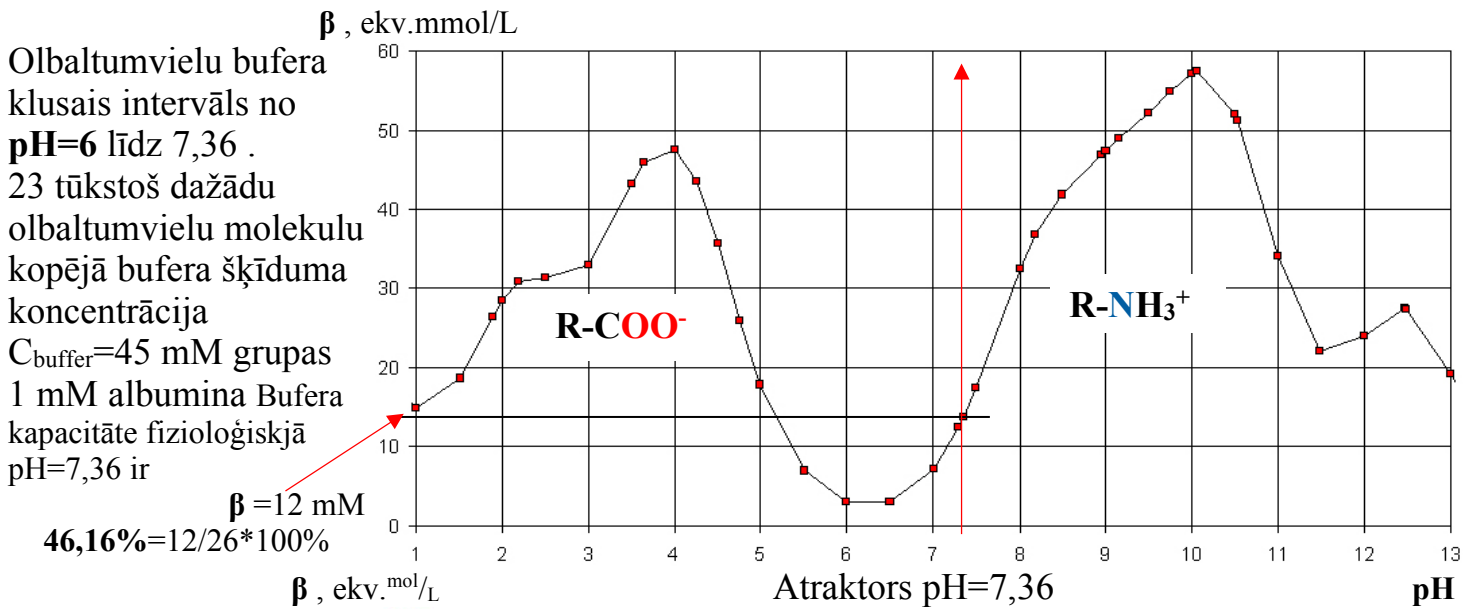
Zīmējums 3. Muskuļu šūnu citosolā. Bufera kapacitāte pie pH vērtībām no 1 līdz 13. Bufera kapacitāte pie Atraktora $\text{pH}=7,36$ vērtības divām dominējošām fosfāta, bikarbonāta, kopējā olbaltumu bufera kapacitāte.

Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā olbaltumi + fosfāti + bikarbonāts:
 pie $\text{pH}=7,36$ olbaltumi + $([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]) + ([\text{CO}_{2\text{aqua}}] + [\text{HCO}_3^-])$,

kopējā bufera kapacitāte: $100\% = 30,3\% + 66,6\% + 9,1\%$.

Buferkapacitāte skābes Δn_{sk} vai bāzes Δn_{b} ekvivalent moli / vienā Litrā izmainot par vienu vienību $\Delta \text{pH} = \pm 1$

Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā summā stabils $\text{pH}=7,36$ atraktors veido muskuļu šūnu citosolā molekulu funkcionālo aktivitāti, lādētas grupas R-COO^- , R-NH_3^+ , HPO_4^{2-} , R-PO_4^{2-} , HCO_3^- .



Zīmējums 4. Ekstra celulārā telpā asins plazmā. Bufera kapacitāte pie pH vērtībām no 1 līdz 13. Bufera kapacitāte pie Atraktora $\text{pH}=7,36$ vērtības divām dominējošām fosfāta, bikarbonāta, olbaltumu bufera kapacitāte.

Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā kopējā bufera kapacitāte $\text{pH}=7,36$ kopējā bufera kapacitāte: 100% = 46,15% + 7,7% + 46,15%.

Buferkapacitāte skābes Δn_{sk} vai bāzes Δn_{b} ekvivalentmoli / vienā Litrā izmainot par vienu vienību $\Delta \text{pH} = \pm 1$. Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā stabils daudzfunkcionāls atraktors $\text{pH}=7,36$ veido ekstra celulārāi, asins plazmā funkcionālo aktivitāti, ladētas grupas R-COO^- , R-NH_3^+ , HPO_4^{2-} , R-PO_4^{2-} , HCO_3^- olbaltumvielu, aminoskābju, nukleīnskābju, ogļhidratu, vitamīno, koenzīmu molekulās ar apzīmējumu **R**.