

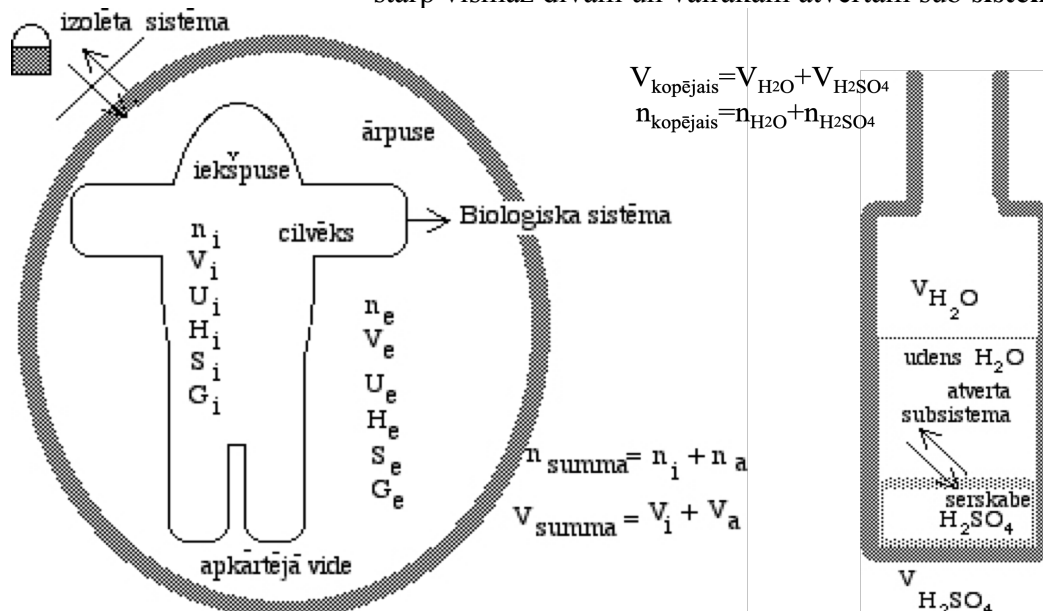
Termodinamika – līdzsvars – homeostāze

Studiju metode enerģijas un masas pārvērtībām dabā, cilvēkā un šūnās.

Nozīme tulkojumā: **termodinamika**: grieķu, latīņu – **siltuma kustība** : – latviešu valodā

Homeostāze: grieķu- – **līdzās stāvēt** : - latviešu valodā

Izolētā **sistēmā** ($n=\text{const}$, $V=\text{const}$, $U=\text{const}$, $H=\text{const}$, $S=\text{const}$, $G=\text{const}$) studē mijiedarbības ar pārvērtībām starp vismaz divām un vairākām atvērtām sub **sistēmām**.



Divu veidu sub **sistēmas**: homogēnas un heterogēnas

Bioloģiskās sub **sistēmas** (cilvēki) ir organiski regulētas atvērtas sub **sistēmas** apkārtējā vidē masas un enerģijas apmaiņai, ieelpojot un osmozē O_2 , H_2O , barību: ogļhidrāti, olbaltumi, tauki (biomaterālus) un izvadot homeostāzes vielmaiņas gala produktus nulles brīvās enerģijas vērtībā $G_{H_2O} = G_{CO_2\text{gas}} = 0 \text{ kJ/mol}$.

Entalpija $H = U + p \cdot V$ siltuma saturs sistēmā

Apkārtējās vides siltums Q palielina siltuma saturu ΔH bioloģiskajā sub sistēmā:

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = U_2 + pV_2 - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Ja apkārtēja vide sub sistēma pievada siltumu Q bioloģiskai sub sistēmai, tad siltums Q izlietojas summā:

- 1.) iekšējās enerģijas ΔU palielināšanai;
- 2.) un darba A veikšanai pret apkārtējo vidi:

$$Q = \Delta U + W$$

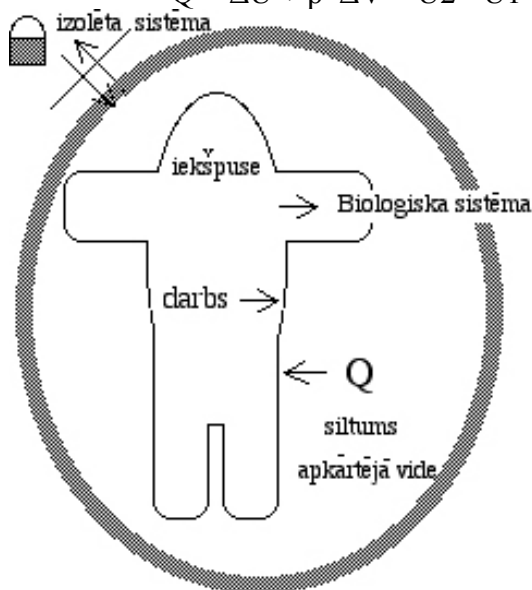
kur summārais Q ir siltuma daudzums no vides kā darbs izmainot tilpumu $W = p \cdot \Delta V$, ko veic bioloģiskā sub sistēma, un

ΔU iekšējās enerģijas izmaiņas summa bioloģiskajā sub sistēmā.

Bioķīmija Termodinamika

Dzīvās šūnas un organismi veic **darbu** W , lai dzīvotu, augtu, un reproducētos. Termodinamika aprēķina akumulēto un izkliedēto enerģiju G bioķīmisko procesu darbības produktos. Tā ir dzīvo organismu fundamentāla īpašība akumulēt un izkliedēt.

Iļja Prigožins 1977. deklarē **atraktor** kvantitatīvām studijām uz ko tiecas virzīta neatgriezeniska brīvās enerģijas G pārnese.



Organismi ir nodalīti komplekso reakciju klāsteru vielu maisījumā, dissipatīvas struktūras saturoši neatgriezeniski darbojas tiecoties uz brīvās enerģijas izmaiņas minimumu, ar noteiktiem **atraktoriem** virzīti molekulāro mašīnu dzinēji, evolūcijas un izdzīvošanas nelīdzsvarā esoši homeostāzes instrumenti.

Degvielas ķīmiskā enerģija G veido koncentrācijas C gradientus, elektriskos E gradientus, **mehānisko kustību** darbu W un **siltumu** H . Dažos organismos kā jāņtārpiņi vai dziļjūras zivis, **gaismā** $\sim hv$. Foto sintezējošie organismi pārvērš fotonu enerģiju $\sim hv$ resursos $C_6H_{12}O_6 + 6O_{2\text{aqua}} + 6H_2O$ ar brīvās enerģijas $\Delta G_{\text{Lehninger}} = 2840 \text{ kJ/mol}$ saturu 6. lapas puse un reducēšanas potenciālā $E^\circ_{C_6H_{12}O_6} = 0,157 \text{ V}$. 1. [lapas puse](#):

Hesa likums un brīvās enerģijas izmaiņas minimizācija Prigožina atraktors reakcijā

Hesa likums ΔH_{Hess} , ΔS_{Hess} , ΔG_{Hess} rašanās standarta produkti mīnus izejvielas .

Standarta entalpija ΔH° , entropija ΔS° un brīvā enerģija ΔG° vielas molekulai ir izmaiņa reakcijā, kurā viens mols vielas izveidojas no vienkāršām vielām standarta apstākļos $I=0,25 \text{ M}$, $T=298 \text{ K}$, $p=101.3 \text{ kPa}$

Hesa Entalpijas standarta izmaiņa reakcijā ir: $\Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$;

Hesa Entropijas standarta izmaiņa reakcijā ir $\Delta S_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}$;

Hesa Brīvās enerģijas standarta izmaiņa reakcijā ir $\Delta G_{\text{Hess}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{izejvielas}}$;

Izmaiņa produkti mīnus izejvielas reakcijā ir vienādā paritātē - ekvivalentos daudzumos

Piezīme: Cilvēkā vielmaiņa dienā uzņem 15,6 mol O_2 , 2 litri H_2O , ogļhidrātus, olbaltumus, taukus un vienādi organizēti izvada 15,6 mol CO_2 , 2 litri H_2O , metabolisma atkritumus produktos.

Sadedzšanas siltums ir vielas entalpijas maiņa reakcijā, kurā 1 mols vielas sadedzināts līdz gala

produktiem CO_2 un H_2O . $\Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H_{\text{izejvielas}}^{\text{sadedzšanas}} - \sum \Delta H_{\text{produkti}}^{\text{sadedzšanas}}$

ΔG_{Hess} brīvās enerģijas izmaiņa kā produkti mīnus izejvielas reakcijā $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ minimizējas

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

Minimums $|\Delta G_{\text{eq}} = \Delta G_{\text{min}}|$ ir Prigožina atraktors $|\Delta G_{\text{Hess}}| > |\Delta G_{\text{eq}} = \Delta G_{\text{min}}|$ uz ko tiecas reakcija.

Ūdens protolīzes - jonizācijas un neutralizācijas inversie atraktori apgriezeniskām reakcijām:

Enerģijas minimums brīvās enerģijas izmaiņai $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}}$

1. līdzsvars $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q} + \Delta G \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$; 2. līdzsvars $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q} + \Delta G$

Brīvās enerģijas izmaiņa Hesa likumā 1. un 2. reakcijai ir pozitīva un negatīva nelabvēlīga un labvēlīga, endoerģiska un eksoerģiska, reakcijā un pretreakcijā:

$\Delta G_{\text{HesaProtolīze}} = \Delta H_{\text{HesaProtolīze}} - T \Delta S_{\text{HesaProtolīze}} = +101,9 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T \Delta S_{\text{H}} = 55,89 + 298,15 \cdot 0,154305 = 101,9 \text{ kJ/mol}$ **endoerģiska**.

$\Delta G_{\text{neutralizācijaHess}} = \Delta H_{\text{neutralizācijaHess}} - T \Delta S_{\text{neutralizācijaHess}} = -101,9 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T \Delta S_{\text{H}} = -55,89 - 298,15 \cdot 0,154305 = -101,9 \text{ kJ/mol}$ **eksoerģiska**.

Sasniedzot maisījumā 1 un 2. līdzsvara konstanšu vērtības ir inversas:

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

$\Delta G_{\text{eq1}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq1}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(3,26 \cdot 10^{-18}) = +99,8 \text{ kJ/mol}$,

$\Delta G_{\text{eq2}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq2}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(3,068 \cdot 10^{17}) = -99,8 \text{ kJ/mol}$,

Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} ir lielāka, bet minimizējas sasniedzot

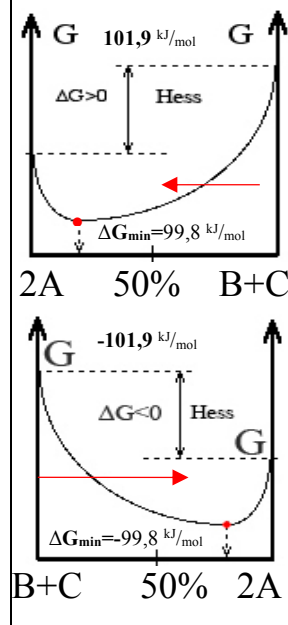
līdzsvaru vielu maisījumā $|\Delta G_{\text{eq}}| = 99,8 \text{ kJ/mol} < 101,9 \text{ kJ/mol} = |\Delta G_{\text{Hess}}|$.

Ūdens protolīzē pieaug brīvās enerģijas saturs ūdens molekulām $2\text{H}_2\text{O}$

no nulles 0 uz $99,8 \text{ kJ/mol}$ protolīzes produktos $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, ko zaudē neutralizācijas reakcijā.

Visas reakcija tiecas uz Prigožina atraktoru brīvās enerģijas izmaiņas minimumu $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}}$ līdzsvara maisījumā ar inversām konstantēm $K_{\text{eq1}} = \frac{1}{K_{\text{eq2}}}$. Ilja Prigožina 1977. gadā deklarētie

atraktori nosaka tieksmi uz perfektu kārtību visumā katram processam virzoties uz enerģijas izmaiņas minimumu reaģējošo vielu maisījumā.

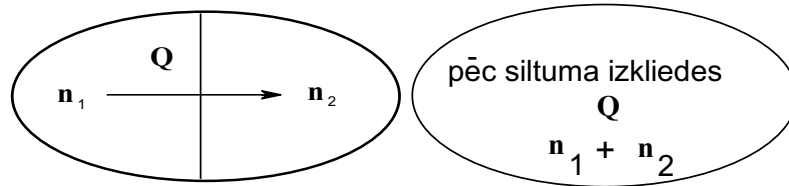


Skatīt 15. [lapas puse](#)

Termodinamikas II likums Izklīdētās enerģijas mērs vienam molam vielas uz vienu temperatūras T grāda vienību ir entropijas S summa no diviem: 1. Siltuma izklīdes un 2. no entropijas izmaiņas reakcijā.

1. Siltuma daudzums izklīdējas no siltāka ķermeņa n_1 uz aukstāko apkārtnes ķermeni.

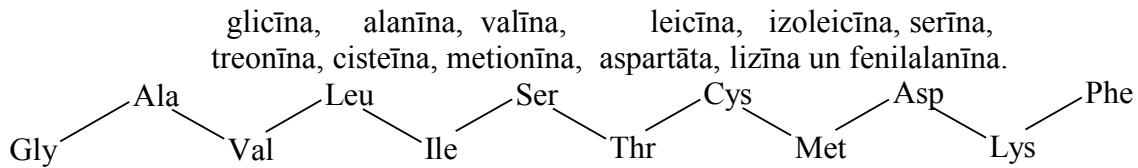
Sistēmas enerģija izklīdējas uz lielāku daļiņu skaitu summu $n_1 + n_2$.



$T_1 > T_2 \Rightarrow$ Enerģijas izklīde $\Rightarrow T_1 > T > T_2$

Siltuma izklīde $-\Delta H_{Hess}$ uz temperatūras T vienību ir **entropijas izmaiņa** izklīdējoties siltumam apkārtējā vidē $\Delta S_{izklīde} = -\Delta H_{Hess} / T$

2. Polipeptīda virkne molekulā ir vienota disipatīva sistēma no 12 aminoskābēm:



Hidrolīzes reakcija \Rightarrow sadala 12 mazās molekulās ar 12 siltuma saturiem:

H1 H2 H3 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10 H11 H12:

Gly + Ala + Val + Leu + Ile + Ser + Thr + Cys + Met + Asp + Lys + Phe

Enerģijas dispersija uz grāda T vienību ir disipatīvas sistēmas sadalīšanās. Hess aprēķina entropijas pieaugumu pozitīvu polipeptīda disipācijai 12 atsevišķu aminoskābju summā $\Sigma \Delta S^\circ_{\text{aminoskābes}_{12}}$:

$$\Delta S_{Hess} = \Sigma \Delta S_{\text{produkti}} - \Sigma \Delta S_{\text{izejvielas}} = \Sigma \Delta S^\circ_{\text{aminoskābes}_{12}} - \Delta S^\circ_{\text{Polypeptide}} > 0.$$

Enerģijas izklīdēšanās kopējā entropijas izmaiņu hidrolīzes reakcijā ir pozitīva izklīdējot disipatīvas struktūras un izdalot siltumu: $\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{izklīde}} + \Delta S_{Hess} > 0$ pozitīva.

Piezīme: pretēja sintēzes reakcija viena pati nav iespējama $\Delta S_{\text{kopēja}} < 0$, jo haoss samazinās polimērā un akumulējas enerģija no disipētiem reaktantiem, monomēriem: mono saharīdi, aminoskābes, nukleīnskābes utt.

II termodinamikas likums patvaļīgas (spontānas) enerģijas izklīdes likums

Iekšējā enerģija U vai entalpija H sistēmā satur divas saskaitāmas daļas:

$$U = F + S \cdot T; V = \text{const} - \text{konstantā tilpumā}$$

$$H = G + S \cdot T; \text{konstantā spiedienā } p = 101,3 \text{ kPa jūras līmenī.}$$

1. brīvo enerģiju F (Helmholca enerģiju) vai G (Gibsa brīvo enerģiju) un

2. izklīdēto (zaudēto, "saistīto apkārtējā vidē") enerģiju $S_{\text{kopēja}} \cdot T$,

kur $S_{\text{kopēja}}$ entropija izklīdētā (zaudētā) enerģija uz T grāda vienību reizināta ar T temperatūru Kelvina grādos ir "saistītā" apkārtējā vidē izklīdētā (zaudētā) enerģija:

1. G brīvā Gibsa enerģija konstantā spiedienā ir piemērota, jo procesi dabā un bioloģiskajā vidē uz Zemes notiek dzīvībai pieņemamā konstantā spiedienā $p = 101,3 \text{ kPa}$ (jūras līmenī).

Izolētā sistēmā, kurā U un H ir konstanti, nemainīgi. Tas nozīmē entalpijas izmaiņa $\Delta H_{Hess} = 0$ ir nulle kā konstantam H : $\Delta H_{Hess} = \Delta G_{Hess} + \Delta S_{\text{kopēja}} \cdot T = 0$.

Patvaļīgi procesi vienmēr notiek un brīvā enerģija $\Delta G_{Hess} < 0$ samazinās, kas sadarbojas ar entropijas pieaugumu $\Delta S_{\text{kopēja}} > 0$, Tā kā negatīvo izmaiņu brīvai enerģijai kompensē saistītās enerģijas palielinājums. Patvaļīgā procesā pieaugums entropijai $\Delta S_{\text{kopēja}} > 0$ saistītajā enerģijā $\Delta S_{\text{kopēja}} \cdot T > 0$ ir kompensēts ar brīvās enerģijas $\Delta G_{Hess} < 0$ samazināšanos un summā ir nulle: $0 = \Delta G_{Hess} + \Delta S_{\text{kopēja}} \cdot T$.

Patvaļīgā procesā brīvā enerģija pāriet "saistītā" enerģijā apkārtējā vidē (produktos) $G_{Hess} \downarrow \Rightarrow \uparrow S_{\text{kopēja}} \cdot T$ un izklīde apkārtņē tā pat kā brīvās enerģijas $\Delta G_{Hess} < 0$ zaudēšana - izmaiņa ir negatīva vērtība un pievienojas apkārtējās vides saistītai enerģijai, $\Delta S_{\text{kopēja}} \cdot T > 0$, konstantā spiedienā $p = \text{const}$. Siltuma satura ΔH izmaiņas vērtību nosaka reakcijas raksturs: eksotermisks $\Delta H_{Hess} < 0$ vai endotermisks $\Delta H_{Hess} > 0$ $\Delta G_{Hess} = \Delta H_{Hess} - \Delta S_{Hess} \cdot T$

Secinājumi:

Eksoerģisks process patvaļīgs, labvēlīgs, spontāns, ja brīvā enerģija ir negatīva $\Delta G_{Hess} = \Delta H_{Hess} - \Delta S_{Hess} \cdot T < 0$ vai Endoerģisks process nelabvēlīgs, termodinamiski aizliegts ja ir pozitīva vērtība $\Delta G_{Hess} = \Delta H_{Hess} - \Delta S_{Hess} \cdot T > 0$.

Ķīmisko mehānismu kas pamato enerģijas **G** pārnese => ir fascinējoši un izaicinājoši zinātnieki gadu simtiem. **Antuāns Lavuazjē** (1743-1794), pirms viņš zaudēja savu galvu Franču revolūcijā, saredzēja, ka dzīvnieki kaut kā transformē ķīmisko degvielu (barību) siltumā **H** un ka šis elpošanas process ir **dzīvībai neaizstājams**. Viņš novēroja ka vispārīgi, **O₂** elpošanā nav liesmas, bet lēna oglekļa **C** un ūdeņraža **H** **sadedzināšana**, kura līdzīgi notiek degot lampai vai svecei. Tas izskaidro redzamo faktu, ka



dzīvnieku elpojošie organismi ir patiesi **dedzinātāju** ķermeņi, kas paši **dedzina** un patērē. ...Var teikt, ka šī analogija starp **sadegšanu** un **elpošanu** nav atbrīvojusies pēc poētu un antīko filozofu atziņām, vai drīzāk no atziņām, un kas tos ir izskaidrojis un interpretējis. Šī uguns ir nozagta no debesīm, tā Prometeja uguns, tā vienīgā nepārstāv ģeniālās un poētiskās esejas, tas ir ticams attēlojums **dabas** nano mašīnērijai, vismaz dzīvniekiem kas elpo **O₂**; var tā dēļ teikt, kopā ar senčiem, ka dzīvības uguns gaisma pati tanī brīdī kad piedzimušais ieelpo pirmajā brīdī, un tas nekad neizdziest pats no sevis, izņemot nāves gadījumā.

Bioķīmijas studijas ir atklājušas daudz no ķīmijas pamatojumiem par 'dzīvības uguni'.

Bioloģiskās enerģijas G pārnesei => piemīt tie paši **fizikas likumi**, kas virza visus citus dabas procesus.

Tomēr **Bioloģijā** trūkst datu Hesa likuma un Prigožina atraktoru aprēķiniem, ko nodrošina **bioķīmija**.

To ir nepieciešams bio-medicīnas-zinātnes studentiem saprast. Šie **bioķīmijas** likumi (Hesa likumi un Prigožina atraktori) un kā tos pielietot **enerģijas G** plūsmai => biosfērā. Termodinamikā mēs vispirms pārskatīsim likumus un daudzumu attiecības starp brīvo **enerģiju G**, **entalpiju H** (**siltuma saturu** vielā), **saišu enerģijām T•S** (**temperatūru** un **entropiju** reizinājumā) un Prigožina atraktorus. Kāda loma **ATP bioķīmisko enerģiju G** pārvērtībām ir atraktoriem: bioķīmiskās vides veidojošiem ātriem līdzsvariem, kuri virza **dzīvības** procesus ar molekulu funkcionālās aktivitātes atraktoriem: ūdens koncentrāciju [H₂O]=55.3457 M, ģenerētiem koncentrācijas gradientiem, gaisa 20.95% [O₂], osmolāro koncentrāciju 0,305 M, jonu spēku 0,2 M, pH=7,36 hidroksonija katjonu koncentrāciju [H₃O⁺]=10^{-7.36} M, temperatūra 310,15 K grādi.

Beigās, mēs apspriedīsim **oksidēšanās-reducēšanās** brīvās enerģijas samazināšanās minimizācijas virzītās **reakcijas** šūnās homeostāzē, **elektronu e⁻ pārnese** termodinamiku reakcijās, un ūdenī šķīstošo **elektronu e⁻ pārnesejus** kopīgi lietotos kofaktorus enzīmiem, kuri katalizē šīs **reakcijas**.

*Piemiņā par Armandu Seguīnu un Antuānu Lavuazjē,

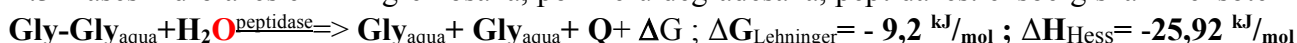
datēts 1789, citēts Lavuazjē, A. (1862) Lavuazjē darbi, Imprimerie Imperiale, Paris.

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

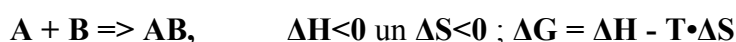


Var redzēt, ka pirmā komponente ΔH ir negatīva. ΔS ir pozitīvs, bet ar mīnusa zīmi pirms saskaitāmā, otrā komponente $-T \cdot \Delta S$ arī ir negatīva. Tas nozīmē, ka ΔG vienmēr ir negatīvs šī veida reakcijās.

Secinājums: Eksotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga jebkuros apstākļos.

2. EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJA

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 otrs negatīva, rezultāts ΔG ir negatīvs, ja negatīvā komponenta ΔH absolūtā vērtība ir lielāks par pozitīvo komponentu ($-T \cdot \Delta S$):

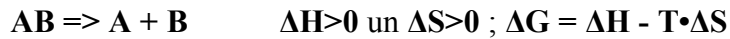
$$|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$$

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

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 Iļjas Prigožina definētajās dissipatīvas struktūras saturošās, kompleksās sistēmās.

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

Enzīmi un to kompleksi .

Bioķīmiskās enerģijas pārnese ar neatgriezenisko izkliedi (Prigožins)

Fiziķu un ķīmiķu kvantitatīvie novērojumi par enerģijas pārvērtībām un pārnesei dažādās formās deviņpadsmitā 19. gadsimtā noveda pie diviem fundamentāliem **likumiem** termodinamikā. Pirmais 1. likums ir enerģijas un masas pārvēršanās princips: *katrā fizikālā vai ķīmiskā pārvērtībā, kopējais enerģijas daudzums $U = \text{const}$ (iekšējā enerģija) izolētā sistēmā paliek nemainīga- konstanta*, Sadaloties subsistēmā *enerģija var mainīt formu vai tā var tikt transportēta starp šiem reģioniem (atvērtām sub sistēmām kopīgi veidojot izolētu sistēmu)*, bet enerģija nevar rasties vai izzust (jo **sistēma** kopumā ir **izolēta**).

Otrais 2. termodinamikas likums nosaka patvaļīgu, labvēlīgu (spontānu) enerģijas izkliedi. **Izolētā sistēmā** vienmēr izmanto savu **brīvās enerģijas G saturu** lai palielinātu **saistīto enerģiju $T \cdot S$** :

Visos dabas procesos kopējā entropija S palielinās.

Dzīvajos organismos molekulas sintezējas ar augstu kārtību no šķietami Prigožina haosa maisījuma tiecoties uz atraktoru rodas perfekta kārtība kā polimēri vai kompzīti materiāli-klasteri ūdenī šķīstoši un ūdenī nešķīstoši veidojumi membrānas. Veidotās konstrukcijas organisma uzturēšanai un uzbūvei producē perfektu kārtību bioķīmijā, zinātnēs un visumā. Prigožina disipatīvo struktūru termodinamika kā haosa teorija perfektai kārtībai. Organismi ir nodalīti komplekso 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.

Otrais **2. likums** darbojas ciešā mijiedarbībā ar **apkārtējo vidi (environment)**. **Reaģējošā sistēma** un tās **apkārtne** nodalītu komplekso reakciju kopu vielu maisījumi ir neatgriezeniski enerģijas U , H , G izkļiedējošas nelīdzsvara sistēmas **apkārtēja vidē**, tiecoties sasniegt brīvās enerģijas izmaiņas minimumu līdzsvara maisījumā.

Tie pārvērš degvielas ķīmisko enerģiju G koncentrācijas C gradientā, elektriskajā E gradientā un mehāniskā kustībā darbā **W** un siltumā H. Dažos organismos kā jāņtārpiņi vai dziļjūras zivis, gaismā ~hv. Foto sintezējošie organismi pārvērš gaismas enerģiju ~hv dzīvības resursos $C_6H_{12}O_6 + 6O_{2(aqua)} + 6H_2O$ brīvās enerģijas $\Delta G_{Lehninger} = 2840 \text{ kJ/mol}$ saturā 6. lapas pusē. 1. Lapaspusē:

Definēti trīs 3 termodinamiskie lielumi, kas apraksta enerģijas izmaiņu ΔG , ΔH , un $\Delta S \cdot T$ ķīmiskajā reakcijā. **Gibsa brīvā enerģija G** uzrāda enerģijas daudzumu spējīgu veikt darbu **W** reakcijas laikā standarta apstākļos: konstantā temperatūrā **T**, pH=7,36, osmolārā koncentrācijā $C_{osm}=0,305 \text{ M}$, jonu spēkā $I=0,2 \text{ M}$ un spiedienā **p**. Notiekot reakcijai no **1** => uz **2** stāvokli ar **brīvās enerģijas ΔG atbrīvošanu** (t.i., kad sistēmas pārvērtībās samazinās **brīvās enerģija G_2 izmaiņu starpība** kļūst negatīva $\Delta G = G_2 - G_1$), **brīvā enerģijas izmaiņai $\Delta G < 0$** ir negatīva vērtība un reakciju apzīmē par **eksoergisku**. **Endoergiskā** reakcijā sistēma iegūst **brīvo enerģiju** un $\Delta G > 0$ ir pozitīvs. **Entalpija H** ir reaģentu sistēmas siltuma saturs. Tas atspoguļo ķīmisko saišu skaitu un veidus **reaģentos** un **produktos**. Kad ķīmiskajā reakcijā izdalās **siltums $\Delta H < 0$** , tā ir **eksotermiska**; **siltuma saturs produktos** ir mazāks kā **reaģentos** un $\Delta H = H_2 - H_1$ ir aprēķināms negatīvām vērtībām. **Reaģējošā sistēma**, kas uzņem siltumu $\Delta H > 0$ no **apkārtnes produktos**, ir **endotermiska** un ir ar $\Delta H = H_2 - H_1$ pozitīvu vērtību. Entropija **S** ir kvantitatīvs aprēķins **brīvās enerģijas zaudējumam-dispersijai $\Delta G < 0$** sistēmas produktos. Kad daudz komplicētākiem **reaģentiem** sadalīšanas (dekompozīcijas) procesā **produktos brīvā enerģija** tiek izkliedēta vai dissipatēta (Prigožins), tad notiek **saistītās enerģijas $T \cdot \Delta S$ palielināšanās**, jo pieaug entropija $\Delta S > 0$ produktos. ΔG un ΔH mērvienības ir džouli/molū vai **kalorijas/molū** (zināms ka **1 cal** atbilst **4.184 J** un **entropija** ir džouli/molū/Kelvinu ($J/mol/K$)).

Uz Zemes virsmas jūras līmeņa apstākļos (iekļaujoties standarta apstākļos) izmaiņas **brīvai enerģijai ΔG** , **entalpijai ΔH** un **entropijai ΔS** ir savstarpēji saistītas kvantitatīvā sakarībā ar Hesa likumu:

$$\Delta G_{Hess} = \Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess} \quad (1-1)$$

kurā $\Delta G_{Hess} = G_2 - G_1$ ir **Gibsa brīvās enerģijas izmaiņa reaģējošā sistēmā**, $\Delta H_{Hess} = H_2 - H_1$ ir **entalpijas izmaiņa sistēmā**, **T** ir absolūtā temperatūra, un $\Delta S_{Hess} = S_2 - S_1$ ir **entropijas izmaiņa sistēmā**. $\Delta S > 0$ ir pozitīvā (+) zīmē, kad **entropija S** pieaug. $\Delta H < 0$ ir negatīvā (-) zīmē, kad **siltums** izdalās **sistēmā** uz **apkārtējo vidi** tā kā **sistēma** zaudē **siltuma saturu H**. Vienmēr šie nosacījumi, kuri tipiski **patvaļīgiem** procesiem, nosaka negatīvas izmaiņas $\Delta G < 0$ vērtībai. Patvaļīgas ir spontāni reaģējošas sistēmas vienmēr ar negatīvu $\Delta G < 0$ vērtību.

Tabula 1-1. Fizikālas konstantes un mērvienības lietotas termodinamikā

Bolcmaņa konstante,	$k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Avogadro skaitlis,	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Faradeja konstante, $F = 96\,485 \text{ J/V/mol}$
Universālā gāzu konstante,	$R = 8.3144 \text{ J/mol/K}$ (= 1.987 cal/mol/K)
Mērvienības	ΔG un ΔH ir kJ/mol (vai kcal/mol)
Mērvienības	ΔS ir J/mol/K (vai cal/mol/K); 1 cal = 4.184 J
Absolūtā temperatūra,	T , ir Kelvins, K ; 25 °C => 298,15 K ; 37 °C => 310,15 K ;
Jonu spēks,	I , $\text{mol/L} = \text{M}$ (molaritāte); standarta apstākļi cilvēkā I=0,2 M , augos I=0,1 M .

Koncentracijas: ūdens $[H_2O] = 55.3457 \text{ M}$, hidroksionija $[H_3O^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ pH=7,36, $C_{osmolārā} = 0,305 \text{ M}$ asinis .

Otrais 2. termodinamikas likums nosaka, ka **saistītā enerģija $T \cdot \Delta S$** un **entropija izolētā sistēmā** palielinās ķīmisko un fizikālo procesu gaitā, pateicoties brīvās enerģijas **G** samazinājumam, bet tas nepieprasa, lai **entropija** noteikti pieaugtu **reaģējošā sistēmā** pašā kā **sub-sistēmas dalībniekam** iekļaujoties **izolētajā sistēmā**. Šūnā **sintezētie** produkti augšanas un dalīšanās **brīvās enerģijas saturs $\Delta G > 0$** palielinās, bet daudz vairāk tā kompensējas ar sadalīšanās (dekompozīcijas) atbrīvoto **brīvo enerģiju zaudējot $\Delta G < 0$ apkārtējā vidē**. Dzīvos organismos iekšējās **brīvās enerģijas $\Delta G > 0$** palielināšanās uzkrāšanas procesos akumulējot **brīvo enerģiju $\Delta G < 0$** no **apkārtējās vides**, kura tiek zaudētas kā bagātīgas uzturvielu **brīva enerģija G_u** vai saules gaismas **brīvā enerģija ~hv = G**, un atgriežot **apkārtējai videi** kā vielmaiņas produktus vienādu daudzumu **siltumu H** un **entropiju S**.

Entropija: enerģijas izkliedes mērs uz vienu molu, Kelvina grāda vienību

Entropija S no grieķu valodas "**izmaiņas iekšpusē**" (*grieķu en* - iekšā, **tropos** - pagrieziens) pirmo reizi lietojis Rūdolfs Klauzius 1851. gadā, viens no termodinamikas otra **2. likuma** formulētājiem. Kopumā **entropijas S** kvantitatīvā definīcija ietver stāvokļa varbūtības statistikas jēdzienu. Tomēr dabā var ilustrēt kvalitatīvi trijos **3** paraugu piemēros lietojot **saistīto** enerģiju **T•S**, kur katra demonstrē divkārošo **entropijas S** aspektu. **Entropija S** ir enerģijas siltuma kustības *nejaušas fluktuācijas* un *izkļiedēšanās rezultāts*, izpaužoties divos veidos (reakcijā un siltuma izkļiedē) uz vienu Kelvina grāda temperatūras vienību.

Lieta Nr 1 – Tējas katliņš un siltuma entropija dispersijā pieaug kā entalpijas palielināšanās. Tvaiks ģenerēts vāroties ūdenim var veikt darbu **W**. Degli atslēdz zem tējas katla pilnu ar ūdeni ar 100 °C ("sistēmai") virtuvē ("apkārtējā vidē") un ļauj tējas katlam atdzist. Atdzišanā darba nav, bet siltums no tējas katla izkļiedējas apkārtējā vidē, paaugstinot temperatūru **T apkārtējā vidē virtuvē** līdz bezgalīgi mazam daudzumam un sasniedz līdzsvara iestāšanos. Šinī stāvoklī visas daļas tējas katlā un virtuvē ir precīzi tādā pašā temperatūrā **T**. **Siltuma** enerģijas izkļiedēšanās $-\Delta H_{\text{tea}}$, kura reiz bija koncentrēta tējas katlā vienīgi karstajā ūdens 100 °C molu skaitam n_{tea} , *potenciāli* spējīgam veikt darbu **W**, ir zaudēta kā izkļiedēta starp kopējo molu skaitu $n_{\text{tea}} + n_{\text{kitch}}$ iekļaujoties no apkārtējās vides. Tā ekvivalents **siltuma** enerģija ir arvien klāt kopīgi tējas katlam + virtuvei (t.i. **'izolētā sistēmā'**) bet izveidojusies pilnīgi nejauši vis cauri. Šī enerģija nav ilgāk pieejama darba veikšanai $=x=>W$, jo tur vairs nav temperatūras atšķirības virtuvē un tējas katlā. Tur klāt, tējas katla + virtuves (izolēta sistēmas) entropijas pieaugums $\Delta S_{\text{dispersija}}$ un **saistītā** enerģija $T \cdot \Delta S_{\text{dispersija}}$ ir neatgriezeniska, jo **siltums** $-\Delta H_{\text{tea}}$ izkļiedējas dissipatīvi starp visu dalībnieku kopējo molu skaitu $n_{\text{tes}} + n_{\text{kitch}}$. Ikdienas pieredze par siltuma izplatīšanos rāda, ka **siltums** $-\Delta H_{\text{tea}} = T \cdot \Delta S_{\text{dispersija}}$ patvaļīgi, spontāni nevar no virtuves atgriezties atpakaļ tējas katlā palielinot temperatūru **T ūdenim** līdz **100 °C**, jo **saistīta** enerģija $T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}}$ ir neatgriezeniski

zaudēta **siltuma** enerģijai izkļiedējoties dissipatīvi. Siltuma saturs zaudēts ir negatīva entalpijas izmaiņa $-\Delta H_{\text{tea}}$.

Lieta Nr 2: Glikozes dekompozīcija oksidējot glikozi. Entropija $\Delta S_{\text{kopēja}}$ ir summa diviem procesiem **saistītā** **siltuma** enerģija $T \cdot \Delta S_{\text{dispersija}}$ un **vielas ķīmiskās reakcijas** radītās izmaiņas izkļiedētai enerģijai $T \cdot \Delta S_{\text{reakc.}}$.

Aerobie (hetero-tropie) organismi ekstrahē **brīvo** enerģiju ΔG_{reakc} no **glikozes**, uzņemtu vielmaiņā no **apkārtējās vides**. **Oksidējot glikozi** ar molekulāru **skābekli $O_{2\text{aqua}}$** ūdens šķīdumā, ieelpotu no gaisa **apkārtējā vidē**. Šī **oksidatīvā** **metabolisma** gala produkti **$CO_{2\text{aqua}}$** un **H_2O** , tiek izdalīti apkārtējā vidē. Šinī procesā **apkārtējā vidē** notiek **saistītās** enerģijas $T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}}$ un entropijas $\Delta S_{\text{kopēja}}$ palielināšanās, turklāt organisms pats paliek un atrodas homeostāzē (bez izmaiņām) tā iekšējā stāvoklī **G_{in} , H_{in} , un $T \cdot S_{\text{in}}$** . **Oksidatīvā dekompozīcijas** reakcija attēlota ar **glikozes oksidēšanas** vienādojumu. Bioķīmiskais glikozes brīvās enerģijas saturs un reducēšanas potenciāls šūnās ir $G_{C_6H_{12}O_6} = 1857.7 \text{ kJ/mol}$ un $E^\circ_{C_6H_{12}O_6} = 0,157 \text{ V}$; 1. [lapas puse](#):



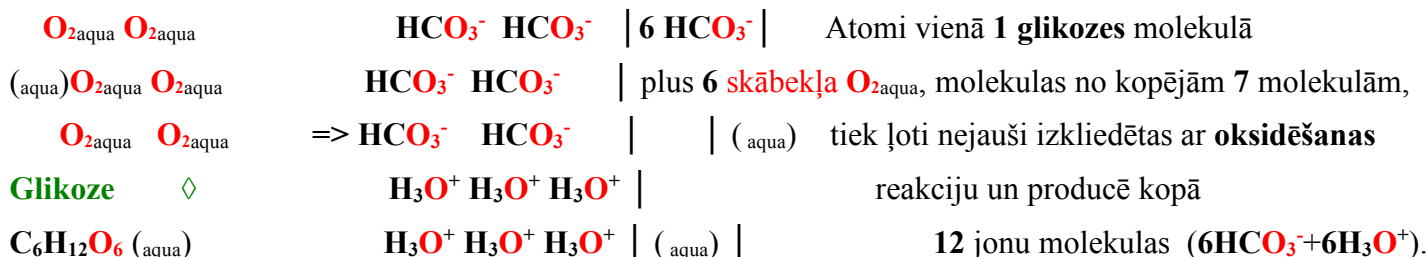
Glikoze $\Delta S_{\text{Hess}} = 3194,1 \text{ J/mol/K}$ **eksoergiska** **eksotermiska**

$$\Delta H_{\text{Hess}}/T = \Delta S_{\text{dispersija}} = 9433,5 \text{ J/mol/K}; \Delta G_{\text{saistīta}} = T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = 298.15 * 12,6276 = -3764,9 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{dispersija}} + \Delta S_{\text{Hess}} = 9433,5 \text{ J/mol/K} + 3194,1 \text{ J/mol/K} = 12627,6 \text{ J/mol/K}$$

Attēlojot [shematiski](#) kā

7 molekulas un 12 jonu molekulas produktos ūdens vidē (aqua)



Kad ķīmiskā reakcija noslēdzas molekulu molu skaita **n** palielinājumā vai kad cieta viela pārvēršas šķidrā vai gāzveida produktos, kuri atļauj lielāku brīvību molekulu kustībai un ieņem lielāku tilpumu, tad cietu vielu sadalīšanās reakcija, un to **saistītā** enerģija $T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}}$ tā pat entropija H_{esa} reakcijā $\Delta S_{\text{Hess}} = 3194,1 \text{ J/mol/K}$ un siltuma izkļiede $\Delta S_{\text{dispersija}} = 9433,5 \text{ J/mol/K}$ palielinās.

Lieta Nr 3- Informācija un entropija Sekojošā īsā Jūlija Cēzara lasījumā, Akts IV, 3. ainā, tiek runāts ar Brutu, par vajadzību stāties pretī Marka Antonija armijai. Tā ir informāciju-pildīta no sakārtotiem **129** burtiem vai **163** rakstu zīmēm ieskaitot **28** atstarpes un **6** pieturas zīmes angļu alfabētā: **163-28-6**

There is a tide in the affairs of men,
Which, taken at the flood, leads on to fortune;
Omitted, all the voyage of their life
Is bound in shallows un in miseries.

voy inThie tide irs affof meoes.dlin, lem
bou aWis ch, takat t ahe fl ono, isads
ted, all t shalhe theenage ofir d infe tone;
Is nherd inlowOmi thets a fortun eri

Papildus kas šajā lasījumā pateikts atklāti, tas satur daudz apslēptas nozīmes. Tas neatspoguļo tikai komplekso notikumu secību spēlē, tas atbalsojas arī spēles idejās par konfliktu, ambīcijām, un līdera vadības prasībām. Ar Šekspīra atļauju saprotama cilvēka daba, tā ir ļoti bagāta ar informāciju.

Tomēr ja **129** burtus izkārto pilnīgi nejauši haotiskā rakstā, ko attēlo sekojošā četrinde, tai nav jebkādas nozīmes un jēgas. Šinī formā **129** burti satur nelielu vai nav **informācijas**, bet tā ir ļoti bagāta ar entropiju S , jo nejauši izklaidēta. Šāda pieeja noved pie secinājuma, ka **informācijas** nesēji **burti** vai **molekulas** ir **brīvās enerģijas G akumulēšanas** forma. **Informācijas nesēji** satur "mazu **saistīto enerģiju $T \cdot S$** vai entropiju S ." Matemātikas nozare apzīmēta par informācijas teoriju, kura ir pamats kompjūteru programmēšanas loģikai, ir cieši saistīta termodinamika teorijā $T \cdot \Delta S + \Delta G = \Delta H \approx 0$. Dzīvie organismi ir tieši **sintezēti produkti**, precīzi un ļoti lielas **polimēru** struktūras, bagātas ar **informāciju** un **brīvo enerģiju ΔG**

un tā tad ar **saistīto enerģiju $T \cdot \Delta S$** vai entropiju-

nabadzīgas.

Šūnām nepieciešami brīvās enerģijas uzturvielas-izejvielas un protolītiska aktivācija ar ūdeni.

Šūnas ir **izotermiskas** sistēmas. -Tās funkcionē ar noteiktiem optimāliem atraktoriem temperatūrā $T = 310,15 \text{ K}$, ūdens koncentrācija $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3457 \text{ M}$, hidroksonija katjoniem $\text{pH} = 7,36$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$, $C_{\text{osmolārā}} = 0,305 \text{ M}$. **Siltums ΔQ** kompensē endotermisko protolītisko aktivāciju $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ no nulles $G_{\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ kJ/mol}$ līdz $G_{\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-} = 68,38 \text{ kJ/mol}$ un no nulles $G_{2\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ kJ/mol}$ līdz $G_{\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-} = 99,8 \text{ kJ/mol}$. Šūnas lieto **brīvo enerģijas** izmaiņu ΔG , kā **Gibsa brīvās enerģijas** satura izmaiņas reaktantos G_1 un produktos G_2 , kuri tiecas virzīt reakciju sasniegt līdzsvara stāvokli. Tūkstošiem protolītiskie līdzsvāri un bioķīmisko kvazi līdzsvāri ir studēti kā homeostāzes salikto komplekso reakciju kārtība. **Līdzsvara** pozīcija, un padarītā darba W daudzums tiek aprēķināts standarta apstākļos. Hetero-trofiskās šūnas uzņem **brīvo enerģiju ΔG** un siltumu ΔQ ar uzturu no molekulām, un foto sintētiskās šūnas uzņem to no absorbētās saules gaismas $\sim h\nu = \Delta G$ un siltuma starojuma ΔQ . Abu veidu šūnas transformē **brīvo enerģiju** par ATP^+ , NADH , FADH_2 u.c. **enerģiju-bagātas**, protolītiski aktivētas ūdenī šķīstoši brīvās enerģijas ΔG pārnēsēji darba $W = -\Delta G$ veikšanai standarta temperatūrā T .

Hesa standarta brīvās-enerģijas izmaiņa pilnīgi pārvēršoties produktos: $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$
Līdzsvara maisījuma izteiksmes konstante minimizē **brīvās enerģijas izmaiņu**: $-\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$;
Absolūtā vērtība vienmēr ir pozitīva un minimums ir ar samazinātu vērtību $|\Delta G_{\text{eq}}| < |\Delta G_{\text{Hess}}|$:

$|\Delta G_{\text{eq}}| = |-R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})| < |\Delta G_{\text{Hess}}| = |\Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}|$;

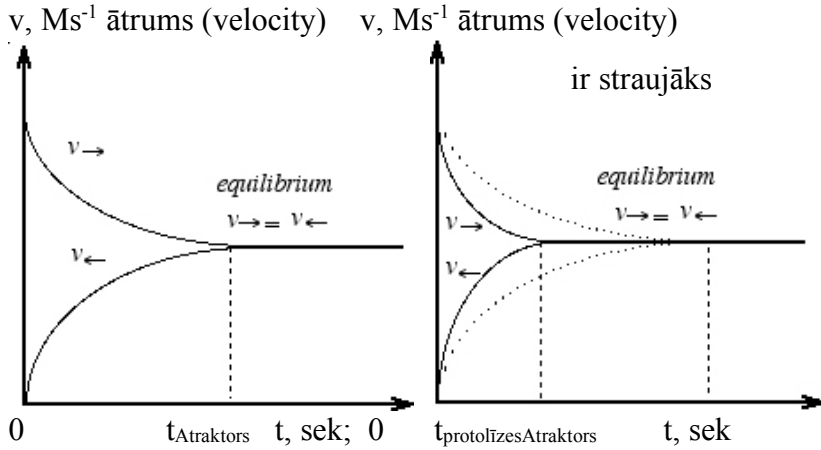
Enzimātiska **reaktantu** un **produktu** kompozītā kārtība homeostāzē tiecas sasniegt **līdzsvara** stāvokli, bet nesasniedz, jo ir nelīdzsvara stāvoklis (I. Prigožins 1977.). Izņēmums ir atraktora karbo anhidrāzes CA liela āruma protolīze, kura atrodas līdzsvarā. Ūdens protolīze aktivē molekulas un uztur atraktorus līdzsvara stāvoklī ar liela ātruma protolīzes mehānismu atbalstu, lai gan homeostāzes kompozītā kārtība turpinās.

Tūkstošiem bioķīmisko reakciju ir studētas kā līdzsvaru procesi dzīvajos organismos. Liela ātruma ūdens protolīze atbalsta molekulu aktivēšanu un saglabā atraktoru vērtības līdzsvara stāvoklī

konstantus, jo tiešās reakcijā ātrums strauji kļūst vienāds ar pret reakciju $v = v = v$:

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

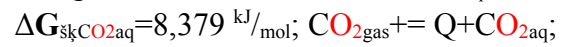
Darbīgo masu likums tiešā $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \Leftarrow$ pretreakcija $v = k \cdot C_C^c \cdot C_D^d$



Tiešās reakcijas ātrums samazinās un pretreakcijas ātrums palielinās.

Liela ātruma protolīze atraktoru sasniegšana ir straujāka mazākais tūkstošs reizes $t_{protolizesAtraktors} * 1000 = t_{Atraktors}$, jo homeostāzes reakcijas ir lēnākas.

Ogļskābās gāzes 0,04% no gaisa šķīdība endoerģiski akumulē vienā molā CO_{2aq} :



$$\text{ar koncentrāciju dēļ komstantes } K_{\text{šķ}H_2O} [CO_{2aq}] = K_{\text{šķ}H_2O} * [CO_{2air}] = 0,00075125 \text{ M.}$$

Karbo anhidrāze CA palielina brīvās enerģijas saturu no $G_{CO_2+2H_2O} = 0 \text{ kJ/mol}$ uz $G_{H_3O^++HCO_3^-} = 68,5 \text{ kJ/mol}$.

$$\text{Brīvās enerģijas saturs } G_{H_3O^++HCO_3^-} = \Delta G_{\text{šķ}CO_{2aq}} + \Delta G_{\text{eq}CO_{2aq}} = 8,379 + 60,14 = 68,52 \text{ kJ/mol.} [1,8,14]$$

Enzīms karbo anhidrāze CA (Carbonic Anhydrase) veic neatgriezenisku ūdenī izšķīdušas oglekļa dioksīda protolīzi ar divām ūdens molekulām: $CO_{2aq} + 2H_2O + Q \xleftarrow{CA} H_3O^+ + HCO_3^-$, palielinot aqua attiecību $[CO_{2aq} + HCO_3^-] / [CO_{2air}] = 30,6$ reizes par labu ūdenim: Kaļķakmens, dolomīta, krīta un marmora kalnu veidošanos veicina karbo anhidrāze $[CO_{2air}]$ protolīzē ar ūdeni.

Iznīknot karbo anhidrazei CA uz Zemes CO_2 asimilēšanas ātrums ūdens tilpnēs samazinās 30,6 reizes.

4. , 45. , 46. [lapaspusēs](#).

H_2O_{2aq} pārvēršana dzīvības resursos ir lēna $k_{\rightarrow} = 1.191 \cdot 10^{-8} \text{ Ms}^{-1}$, bet **KATALĀZE**

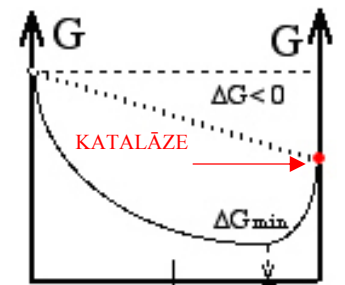
patērē H_2O_{2aq} trīsdesmit miljons reižu $30 \cdot 10^6$ ātrāk. Neatgriezeniska

KATALĀZES reaktivitāte ir Prigožina atraktors. Peroksisomās tā ir nepieciešama

ω -6, ω -3 taukskābju elongācijā par C20:4 ar dehidrogenāzi pārvēršot etil grupu

$-CH_2-CH_2-$ par cis $H > C = C < H$ divkārsšo saitī ar $\bullet 100\%$ iznākumu, dzēšot H_2O_{2aq}

$$\text{molekulas.: } K_{eq} = 10^{8,43} = \frac{[Fumarate^{2-}] \cdot [H_2O_2]}{[Succinate^{2-}] \cdot [O_2]} \xrightarrow{\text{KATALĀZE}}, 57. , 58. \text{ [lapaspusēs](#) .}$$



2A 50% 2B+C
2 H_2O_{2aq} izejviela
produkti
 $O_{2aq} + 2H_2O + Q$

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

KATALĀZE veicina reakcijas ātrumu peroksīda pārvēršanai bioloģiskos labumos $O_{2aq} + 2H_2O + Q$ **trīsdesmit miljons reižu** $30 \cdot 10^6$. **KATALĀZES** un enzīmu neatgriezeniska reaktivitāte homeostāzē ir nepieciešams

Brauna molekulārais dzinējs evolūcijai un izdzīvošanai.

Neatgriezeniskā enzīmu reaktivitāte sasniedzot enerģijas minimumu kā Lešateljē princips ir Ilja Prigožina deklarētie atraktori, kuri organisma kompozīto komplekso reakciju piecos veidos neaktīvas vielas pārvērš sekojošā labvēlīgā neatgriezeniskā procesā, kas darbojas kā

Brauna molekulārais dzinējs un darbina organismu evolūcijai, homeostāzei, izdzīvošanai.

Reakcijas maisījuma atraktors logaritms no līdzsvara konstantes izteiksmes attiecības produktu reizinājums dalīts ar izejvielām ir brīvās enerģijas izmaiņas minimuma vērtība:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD; K_{eq} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}; \Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right) = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = \Delta G_{min}$$

Homeostāzes kārtībā kompozīto komplekso reakciju bioķīmiju nosaka Prigožina termodinamikas līdzsvara stāvokļa atraktors ar liela ātruma protolīzes aktivētām molekulām ūdenī.

Atraktors atrodas līdzsvarā, kamēr homeostāze turpinās.

Nelīdzsvara brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{Homeostāze}$ bioķīmiskod procesos ir atkarīga no attiecības produkti pret izejvielu koncentrāciju reizinājuma $([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b) = K_{Homeostāze}$, kurš atšķiras no nulles $\Delta G_{Homeostāze} = 0$ līdzsvarā, jo atšķirīga ir nelīdzsvara attiecība no līdzsvara konstantes K_{eq} :

$$\Delta G_{Homeostāze} = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right) = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln(K_{Homeostāze}) \neq 0$$

Iestājoties līdzsvaram brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{Homeostāze}$ ir nulle, jo kļūst vienādi $K_{Homeostāze} = K_{eq}$:

$$0 = \Delta G_{Homeostāze} = 0 = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right) = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = 0 \text{ un}$$

aprēķina brīvās enerģijas izmaiņas minimumu $\Delta G_{eq} = \Delta G_{min}$ līdzsvara stāvoklim no konstantes K_{eq}

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

Pretstatā **Hesa likums 2. lapaspuse** piecu komplekso reakciju aprēķinu kārtību un standart starpību vērtības rodoties ΔH_{Hess} , ΔS_{Hess} , ΔG_{Hess} molekulām no izejvielām un no elementiem ir

tīri produkti ΔH°_{Hess} , ΔS°_{Hess} , ΔG°_{Hess} (molekulu rašanās no elementiem ΔH°_{Hess} , ΔS°_{Hess} , ΔG°_{Hess}) mīnus tīras izejvielas ΔH°_{Hess} , ΔS°_{Hess} , ΔG°_{Hess} (elementi priekš molekulām $\Delta H^{\circ}_{elementi}$, $\Delta S^{\circ}_{elementi}$, $\Delta G^{\circ}_{elementi}$):

Labvēlīgas un nelabvēlīgas reakcijas konstanti aprēķina ar eksponenti $K_{eq} = \exp(-\Delta G_{eq}/R/T) = e^{-\Delta G_{eq}/RT}$

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

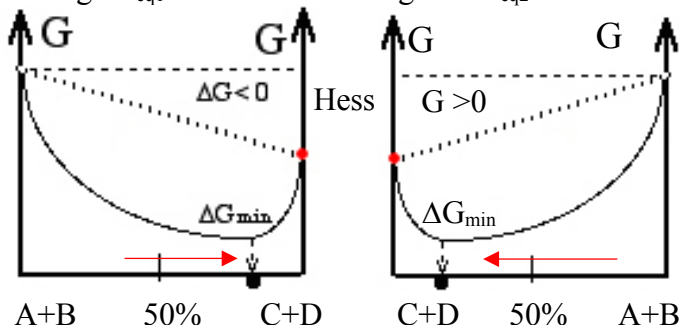
Nelabvēlīgu reakciju mazāku par vienu $0 < K_{eq} < 1$ veido pozitīva brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{eq} > 0$,

Līdzsvarā esošo vielu koncentrāciju konstante K_{eq} nav atkarīga no koncentrācijām.

Līdzsvara vielu maisījumam brīvās enerģijas $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = \Delta G_{min}$ izmaiņa ir minimizēta kā Prigožina atraktors pretstatā pilnīgai pārvērtībai tīros produktos pēc **Hesa likuma 2. lapaspuse** reakcijā:

$$|\Delta G_{eq}| = |\Delta G_{min}| < |\Delta G_{Hess}| \text{ Hesa likuma aprēķinu kārtībā lielāks par minimumu}$$

labvēlīgs $K_{eq1} > 1$ un nelabvēlīgs $0 < K_{eq2} < 1$



Inversas līdzsvara konstantes tiešai $K_{eq1} = 1 / K_{eq2}$ un pretreakcijai.

Pēc ķīmisko līdzsvaru izjaukšanas ar izejvielas vai produkta koncentrācijas izmaiņu vai siltuma pievadīšanu. Jaunu līdzsvaru sasniedz pēc Lešateljē principa dzēšot izdarīto izmaiņu apjomu.

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.

Ūdens atraktori protolīzes un neitralizācijas inversās līdzsvarā:

1. līdzsvars $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q} + \Delta G \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$; 2. līdzsvars $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q} + \Delta G$

Brīvās enerģijas standarta izmaiņa Hesa likumā 1. un 2. Reakcijai ir pozitīva un negatīva nelabvēlīga un labvēlīga, endoerģiska un eksoerģiska, reakcijā un pretreakcijā:

$$\Delta G_{\text{HesaProtolīze}} = \Delta H_{\text{HesaProtolīze}} - T\Delta S_{\text{HesaProtolīze}} = +101,9 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T\Delta S_{\text{H}} = 55,89 + 298,15 \cdot 0,154305 = 101,9 \dots \text{kJ/mol endoerģiska} \dots$$

$$\Delta G_{\text{neitralizācijaHess}} = \Delta H_{\text{neitralizācijaHess}} - T\Delta S_{\text{neitralizācijaHess}} = -101,9 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T\Delta S_{\text{H}} = -55,89 - 298,15 \cdot 0,154305 = -101,9 \dots \text{kJ/mol eksoerģiska} \dots$$

sasniegtās maisījumā 1. un 2. līdzsvara konstanšu vērtības ir inversas:

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

$$\Delta G_{\text{eq1}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq1}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(3,26 \cdot 10^{-18}) = +99,8 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta G_{\text{eq2}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq2}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(3,068 \cdot 10^{17}) = -99,8 \text{ kJ/mol},$$

Tīru vielu brīvās enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} Hesa likumā ir lielāka ka

līdzsvara vielu maisījumā brīvās enerģijas izmaiņa ΔG_{eq} minimizējas:

$$|\Delta G_{\text{eq}}| = 99,8 \text{ kJ/mol} < 101,9 \text{ kJ/mol} = |\Delta G_{\text{Hess}}|.$$

Visas reakcija tiecas uz Prigožina atraktoru brīvās enerģijas izmaiņas minimumu

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} \text{ vielu līdzsvara maisījumā ar inversām konstantēm } K_{\text{eq1}} = \frac{1}{K_{\text{eq2}}}.$$

Iļja Prigožina 1977. gadā deklarētie atraktori rada kārtību šķietamā visuma haosā.

Tie nosaka, ka visums ir perfekts un precīzi parāda, ka katrs process tiecas uz Prigožina atraktoru - enerģijas izmaiņas minimumu reaģējošo vielu maisījumā.

15. un 14. [lapaspusē](#).

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

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

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

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

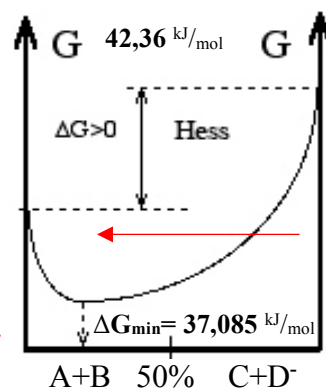
Endotermiskas un endoerģiskas etiķskābes protolīzes reakcijas brīvā

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

minimizējas vielu maisījumā $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 37,085 \text{ kJ/mol}$ sasniedzot

līdzsvaru : $K_{\text{eq}} = 10^{-6,497}$ vielu maisījumā

izejvielas $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ produkti $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$



Reakcijas tiecsmi uz Prigožina atraktoru virza brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min} .

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars vielu maisījumā.

Jonu kristālu $\text{Na}^+\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ šķīdības līdzsvara konstante, elektrolīta ūdens šķīdums

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

Līdzsvars sasniegts brīvās enerģijas izmaiņas minimums šķīdībai koncentrāciju reizinājums maisījumā:

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

$$\Delta G_{\text{šk}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{šk}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(12,44) = -6,25 \text{ kJ/mol,}$$

Fizioloģiskā šķīdumā 0,9 % $K_{0,9\%} = K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Na}^+_{\text{aq}}] \cdot [\text{Cl}^-_{\text{aq}}]}{[\text{NaCl}_{\text{aq}}]} = 8,46$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(8,46) = -5,294 \text{ kJ/mol,}$$

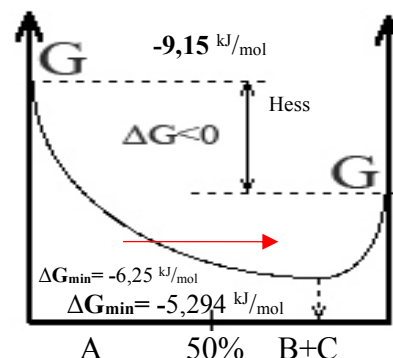
Endotermiska un eksoergiska kristaliska NaCl Hesa disociācija $\Delta G_{\text{disociācija}}$ negatīva -9,15 kJ/mol, bet minimizējas līdz

$$\Delta G_{\text{sp}} = -6,25 \text{ kJ/mol un } \Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{0,9\%} = -5,294 \text{ kJ/mol}$$

maisījumā sasniedzot līdzsvaru $K_{\text{šk}} = K_{\text{eq}} = 12,44$ un $K_{0,9\%} = K_{\text{eq}} = 8,46$.

Lešateljē princips ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums $\Delta G_{\text{šk}}$ kristaliska nātrija hlorīda NaCl šķīdībai un fizioloģiskā šķīdumā 0,9 %.

Sasniedzot brīvās enerģijas izmaiņas minimumu vielu maisījumā iestājas līdzsvars.



9. NaCl, 12. CH_3COONa , 53. O_2 lapas pusēs.

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

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

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielas sastāvam $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 5,1493 \text{ mol/L}$ šķīdības konstantes komponentu reizinājuma izteiksmē:

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

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

Eksotermiskas un eksoergiskas $\text{CH}_3\text{COONa}_s$ disociācijas reakcijas brīvā enerģija $\Delta G_{\text{disociācija}}$ negatīva -23,65 kJ/mol jo labvēlīga

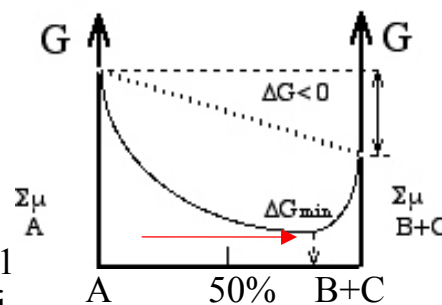
reakcija, bet minimizējas līdz $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -8,125 \text{ kJ/mol}$

maisījumā sasniedzot līdzsvaru $K_{\text{eq}} = 26,515$.

Izejvielas (A) kristaliska $\text{CH}_3\text{COONa}_s$ mola daļa ir $[\text{CH}_3\text{COONa}_s] = 1$ un $\text{Na}^+_{\text{aqua}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aqua}}$ B+C ir produkti.

Reakcijas tieksmi uz Prigožina atraktoru virza brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min}

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars vielu maisījumā.



$\text{O}_2 \uparrow_{\text{gas}}$ skābekļa šķīdības līdzsvars $\text{O}_2 \uparrow_{\text{gas GAISS}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Akvporni}} \text{H}_2\text{O}_{\text{Asinis}} + \text{O}_{2\text{aqua-Asinis}}$;

$$\Delta G_{\text{disociācija}} = \Delta H_{\text{disociācija}} - T\Delta S_{\text{disociācija}} = 77,55 \text{ kJ/mol nelabvēlīga reakcija.}$$

ELSEVIER, Rotating Electrode Method un Oxygen reduction Electrocatalysts, 2014, p.1-31,

1. WeiXingaMinYinbQingLvYangHubChangpengLiubJiujunZhange. Tīras vielas mola daļa ir viens $[\text{O}_{2\text{gas}}] = 1$.

Šķīdība 25° C 298,15 K ir attiecība $K_{\text{O}_2} = \frac{[\text{O}_{2\text{aqua}}]}{[\text{O}_{2\text{gas}}]} = \frac{[\text{O}_{2\text{aqua}}]}{0,2095} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ kā sadalījuma konstante starp gāzi un ūdeni. Šķīdība no GAISA 20,95% $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2095 = 2,556 \cdot 10^{-4} \text{ M}$:

Prigožina atraktors līdzsvara konstante $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{O}_{2\text{aqua}}]}{[\text{O}_{2\text{gas}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{O}_2} / [\text{H}_2\text{O}] = 1,22 \cdot 10^{-3} / 55,333 = 2,205 \cdot 10^{-5}$;

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(2,205 \cdot 10^{-5}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot 6,414 = 26,58 \text{ kJ/mol}$$

Prigožina atraktors nelabvēlīgā līdzsvarā Hesa likuma atrisinājumā ir eksotermisks

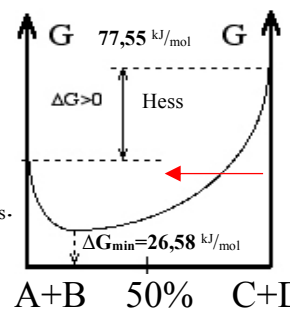
un endoergisks pozitīvs brīvās enerģijas izmaiņā $\Delta G_{\text{šķīdība}} = 77,55 \text{ kJ/mol}$, bet

minimizējas atraktorā nelabvēlīgā līdzsvara konstantē brīvās enerģijas izmaiņas

minimuma vērtībā $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 26,58 \text{ kJ/mol}$ sasniedzot līdzsvara

maisījumu $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{O}_{2\text{aqua}}]}{[\text{O}_{2\text{gas}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 2,205 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,66}$.

Izejvielas $\text{O}_2 \uparrow_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{O}$ A+B un C+D produkti $\text{H}_2\text{O}_{\text{Asinis}} + \text{O}_{2\text{aqua-Asinis}}$.



Reakcijas tieksmi uz Prigožina atraktoru virza brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min}

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars vielu maisījumā.



elektrolīta disociācijas procesa līdzsvars

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

Līdzsvarā sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam:

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

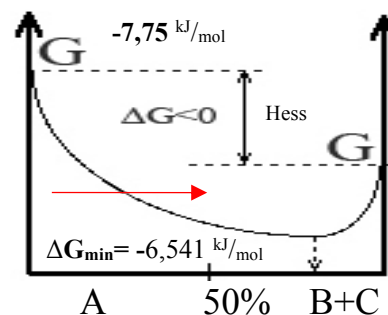
$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(13,9935) = -6,541 \text{ kJ/mol}$$

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

brīvā enerģija $\Delta G_{\text{disociācija}}$ negatīva $-7,75 \text{ kJ/mol}$ jo labvēlīga

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

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

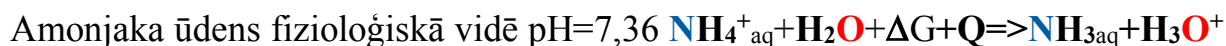


Izejviela ir nedisociētais $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}_{\text{aqua}}$ amonija hlorīds $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aqua}}$ (A) un produkti ir $\text{NH}_4^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}}$ (B+C).

Reakcijas tieksmi uz Prigožina atraktoru virza brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min}

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars vielu maisījumā.

13. NH_4Cl šķīdība 16. NH_4^+ protolīze [lapas pusēs](#).



Kā vājas skābes $\text{NH}_4^+_{\text{aq}}$ protolīzes-disociācijas termodinamika

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

līdzsvarā sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam:

$$K_{\text{eq3}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,014 \cdot 10^{-11}; K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{NH}_3]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4^+]} = [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{eq3}} = 10^{-9,25} = 10^{\text{pKa}}; \text{Klasiskā } \text{pK}_a = 9,25$$

$$\text{skābes disociācijas konstante } K_a = 55,34 \cdot 1,014 \cdot 10^{-11} = 5,61176 \cdot 10^{-10} = 10^{-9,25} = 10^{\text{pKa}}$$

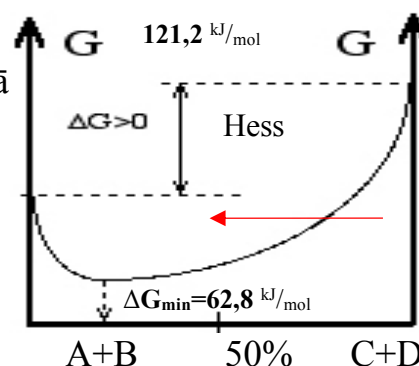
$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_a) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,014 \cdot 10^{-11}) = 62,76 \text{ kJ/mol}$$

Endotermiskas un endoergiskas $\text{NH}_4^+_{\text{aq}}$ protolīzes reakcijas brīvā

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

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

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



Maisījumā izejvielas ir $\text{NH}_4^+_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$ (A+B) un produkti ir $\text{NH}_3_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+$ (C+D).

Reakcijas tieksmi uz Prigožina atraktoru virza brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min} .

Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars vielu maisījumā.

Ķīmiskais potenciāls μ

Profesors Ilja Prigožins vielas **A** ķīmisko potenciālu μ rāda cik lielu brīvās enerģijas ΔG_A izmaiņu ienes viens **1 mols** šīs vielas **A** mūs interesējošā sistēmā citu vielu maisījumā.

Faktiski cik lielu brīvās enerģijas daudzums piemīt vienam **1 molam** citu vielu maisījumā.

Hesa brīvo enerģiju ΔG°_A satur tīras vielas **A** viens **1 mols**, jo nav vielu maisījums.

Vielas **A** ķīmiskais potenciāls μ_A ir viens mols vielas **A** $\Delta n_A = 1$ mol kurš iekļaujas citu vielu maisījumā:

$$\mu_A = \frac{\Delta G_A}{\Delta n_A}; \mu_A = \Delta G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln(X_A), \text{ kur } X_A \text{ ir vielas } A \text{ moldaļa } X_A = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} \text{ (5) bez mērvienībām.}$$

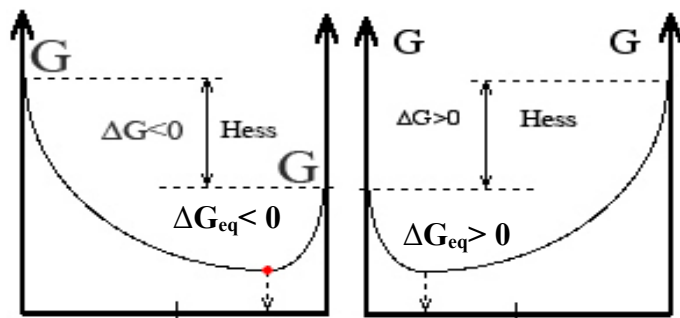
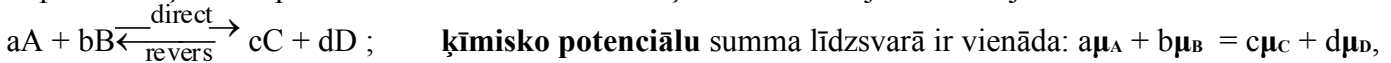
Tīras vielas **A**, kad $n_A = n_{\text{kopējais}}$, moldaļa ir $X_A = 1$ tad $\ln(1) = 0$ un $\mu = \Delta G^\circ_A$ ir **standarta brīvā enerģija** veidojoties vienam **1 molam** tīras vielas **A** no elementiem. Pretruna jēdzienu konflikts: tīras vielas absolūtā $|\Delta G^\circ_A|$ ir lielāka kā maisījuma lielums vienam molam $|\mu_A| < |\Delta G^\circ_A|$.

Minimizācija maisījumā I. Prigogine, R. Defey. "Chemical Thermodynamics". 1954, Longmans Green & co ©.

Līdzsvara stāvokļa enerģijas minimums ir atraktors nelīdzsvara stāvoklim

Tīru reakcijas produktu un izejvielu standarta brīvās enerģijas starpība-izmaiņa ΔG_{Hess} ir procesa virziena kritērijs patvaļīgs virzienā uz tīriem produktiem 100% (negatīvs $\Delta G_{\text{Hess}} < 0$) vai termodinamiski aizliegta reakcija, jo produkti nerodas 0%, bet izejvielas ir tīras 100% (pozitīvs $\Delta G_{\text{Hess}} > 0$).

Iestājoties līdzsvaram produktu un izejvielu maisījumā ķīmisko potenciālu summa izejvielām ir vienāda ar produktu ķīmisko potenciālu summu – atbilstoši ķīmiskās reakcijas vienādojumam::



Koncentrācijas **X** izejvielām un produktiem līdzsvara maisījumā definē līdzsvara konstante K_{eq} . Ķīmisko potenciālu summa izejvielām $\sum \mu_{\text{izejvielas}}$ un produktiem $\sum \mu_{\text{produkti}}$ līdzsvarā ir vienādas: $\sum \mu_{\text{izejvielas}} = \sum \mu_{\text{produkti}}$ un ķīmiskā potenciāla izmaiņa līdzsvarā ir nulle: $0 = \Delta G_{\mu} = \sum \mu_{\text{produkti}} - \sum \mu_{\text{izejvielas}}$, jo maisījumā ir enerģijas minimums. Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ir lielāka par: $|\Delta G_{\text{Hess}}| > |\Delta G_{\text{eq}}| = |\Delta G_{\text{min}}|$ Prigožina atraktoru ΔG_{eq} .

Stiprs elektrolīts vāja skābe un elektrolīts

Maisījuma enerģijas minimumu ΔG_{eq} aprēķina no ķīmisko potenciālu summu vienādības $a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$; $a \cdot (\Delta G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln(X_A)) + b \cdot (\Delta G^\circ_B + R \cdot T \cdot \ln(X_B)) = c \cdot (\Delta G^\circ_C + R \cdot T \cdot \ln(X_C)) + d \cdot (\Delta G^\circ_D + R \cdot T \cdot \ln(X_D))$.

Pretstatā ne līdzsvara homeostāze ir bioķīmijas reakciju apstākļi:

$$\Delta G_{\text{Homeostāze}} = -\Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) \neq 0 \quad (1-4)$$

Līdzsvarā ķīmiskā potenciāla izmaiņa ir nulle $\Delta G_{\mu} = -\Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) = 0$ un aprēķina ΔG_{eq}

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}); \quad K_{\text{eq}} = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \quad (1-3)$$

Summējot vērtības a, b, c, un d ir skaits molekulām A, B, C, un D darbīgo masu likumā **līdzsvara konstantes** izteiksmē (1-3), kur X_A, X_B, X_C , un X_D ir **molu frakcijas** komponentu koncentrācijas izejvielu un produktu maisījumam **līdzsvara** punktā.

Kad **līdzsvars** ir izjaukts, tad sāk darboties Lešateljē princips, Prigožina atraktora **līdzsvara** sasniegšanas virzienā, **brīvās** enerģijas-izmaiņas minimuma punkta ΔG_{min} virzienā. **Standarta apstākļos** (298.15 K, 25 °C), kad izejvielu un produktu esošās **molu daļas** koncentrācijas kopējā parciālo spiedienu summā kopējā spiedienā $p_{\text{kopējā}} = 101.3$ kilo-Paskālos (kPa), sistēmu virzošie spēki līdzsvara virzienā tiek definēti kā Prigožina atraktors **brīvās**-enerģijas izmaiņas minimuma punkts ΔG_{eq} . Ar šo definīciju **atraktora stāvoklis** reakcijai uztur līdzsvara konstantes vērtību izteiksmē $(X_C^c \cdot X_D^d) / (X_A^a \cdot X_B^b) = K_{\text{eq}}$. Liela ātruma protolīzes līdzsvarā prtonētas ūdens molekulas ir ūdeņraža joni $X_{\text{H}_3\text{O}^+}$ kā **pH** ar koncentrāciju ūdenim kā Prigožina atraktoru vērtības **pH=7,36** un $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3$ M. Abas **pH** un ūdens koncentrācija $[\text{H}_2\text{O}]$ ir termodinamiskos aprēķinos iekļaujami līdzsvarotas atraktoru vērtības, kamēr homeostāze kā nelīdzsvara stāvoklis turpinās.

Klasiskā bioķīmija **standarta stāvokļa** aprēķinos ūdens $[\text{H}_2\text{O}]$ un hidroksionija $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.36}$ M

(pH = 7.36) koncentrācijas nelieta, iekļaujot līdzsvara konstantes vērtībā kā Lehnigera līdzsvara konstantes bet termodinamikā ΔG_{eq} , K_{eq} , E_{RedOx} aprēķinos iekļauj atraktoru $[H_2O]$ un $[H_3O^+]$ vērtības izteiksmēs.

$$\Delta G_{eqLehniger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eqLehniger}) \text{ un } K_{eqLehniger} = K_{eq} / [H_2O] \text{ vai } K_{eqLehniger} = K_{eq} \cdot [H_2O]$$

Reakcijās ar Mg^{2+} iesaistīšanos (ieskaitot daudz reakcijas kurās ATF ir substrāts), tā koncentrācija šķīdumā tiek parasti ņemta būt konstanta 1 mM. Līdzsvara konstantes lielumu aprēķina kā tiešās un pretreakcijas reakcijas

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

Ķīmiķu un bioķīmiķu starptautiskā komiteja rekomendē, ka līdzsvara brīvās enerģijas ΔG_{eq} izmaiņa ir Prigožina atraktors sasniedzot līdzsvaru. Atbilstoši Lehnigera bioķīmijai H_2O , H_3O^+ (Mg^{2+} kā katalizators tiešās reakcijas ātruma konstanti k_{\rightarrow} palielinot) ir izejvielas vai produkti, kuru koncentrācijas kā konstantas tiek iekļautas jaunajā konstantē $K_{eqLehniger}$, tā integrējot, inkorporējot Lehnigera konstantēs.

K_{eq} ir termodinamiska konstante līdzsvaram, Tā pat kā ΔG_{eq} arī ir termodinamiska konstante. Kā ir noteikts Vispārīgās ķīmijas kursā standarta brīvās-enerģijas ΔG_{Hess} izmaiņa reakcijā ir lielāka pēc absolūtās vērtības kā ΔG_{eq} minimizētā līdzsvarā ar konstanti K_{eq} . $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$.

Ja līdzsvara konstante ķīmiskai reakcijai ir $K_{eq} = 1.0$, tad Prigožina atraktora minimizētā enerģija sakrīt ar nulli $0 = \Delta G_{eq} = \Delta G_{Hess}$ un Hesa standarta brīvo-enerģijas izmaiņu nulle šinī reakcijā.

Ja reakcijā K_{eq} ir lielāka par >1.0 un $\Delta G_{Hess} < \Delta G_{eq} < 0$ ir negatīva.

Ja K_{eq} ir mazāka par <1.0 , $0 < \Delta G_{eq} < \Delta G_{Hess}$ ir pozitīva.

Prigožina atraktors ir brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšana vielu līdzsvara maisījumā.

Hesa standarta brīvā-enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} aprēķināma kā starpība no tūriem 100% produktiem atņemot tūras 100% izejvielas standarta apstākļos: $\Delta G_{Hess} = \sum \Delta G^{\circ}_{product} - \sum \Delta G^{\circ}_{reactant}$ (1-3a)

Kad $\Delta G_{Homeostāzes} ? \Delta G_{Hess} < \Delta G_{eq} < 0$ ir negatīvs, bet līdzsvara punktā ķīmisko potenciālu maisījuma izteiksmes logaritmiskā vērtība parāda mazāku pēc absolūtās vērtības bet tā pat negatīvu vērtību $\Delta G_{eq} < 0$. Visas ķīmiskās reakcijas tiecas pārvērsties virzienā, kas rezultējas sistēmas brīvās enerģijas samazinājumā. Pozitīvs $0 < \Delta G_{eq} < \Delta G_{Hess}$ lielums nozīmē, ka reakcijas produkti satur vairāk brīvo enerģiju nekā izejvielas un šāda reakcija tieksies sasniegt līdzsvara minimumu pārvērtībās pretreakcijas virzienā $\xleftarrow{\text{reverse}}$.

Brīvās-enerģijas izmaiņa ΔG ir aditīva - summējama

Divu 2 virknes ķīmisko reakciju gadījumā $A \rightleftharpoons B$ un $B \rightleftharpoons C$, katrai reakcijai piemīt sava līdzsvara konstante K_{eq1} , K_{eq2} , kā arī katrai ir raksturīga līdzsvara brīvās-enerģijas izmaiņa, ΔG_{eq1} un ΔG_{eq2} . Tā kā divas reakcijas ir virknē, B saīsinoties dod kopējo reakciju $A \rightleftharpoons C$, kurai ir sava līdzsvara konstante $K_{eq} = K_{eq1} \cdot K_{eq2}$ un tā tad sava līdzsvara brīvās-enerģijas izmaiņa, $\Delta G_{kopējā}$. Lielumi ΔG_{eq} virknes ķīmiskajās reakcijās ir aditīvi. Summārai reakcijai $A \rightleftharpoons C$ brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{eq_kopējā} = \Delta G_{eq1} + \Delta G_{eq2}$ ir algebriska summa no atsevišķu līdzsvaru brīvo-enerģiju izmaiņām ΔG_{eq1} , ΔG_{eq2} , un kopējā līdzsvara konstante

$K_{eq_kopējā} = K_{eq1} \cdot K_{eq2}$ ir reizinājums no atsevišķu līdzsvaru konstantēm K_{eq1} , K_{eq2} katrai no divām 2 atsevišķām virknes reakcijām.

Piemēram, aplūkojot skaitlisko standarta brīvās-enerģijas izmaiņu $0 < \Delta G_{eq} < \Delta G_{Hess}$ eksperimentu reakcijai fosfo-gliko-mutāzes (glikozes trīs burtu simbols ir Glc) enzīma katalīzi:

37., 38. lapas pusēs:

$Glc\ 1-P^{2-} \Rightarrow Glc6-P^{2-}; \Delta G_{totalHess} = \Delta G^{\circ}_{H66} + \Delta G^{\circ}_{H1} = 38,55 - 68,25 = -29,7\ \text{kJ/mol}$ eksoergiska..... kJ/mol

$\Delta G_{Lehniger} = 13,8\ \text{kJ/mol}; Glc + HPO_4^{2-} \Rightarrow Glc6P^{2-} + H_2O; pH=7,36; \Delta G_{H66} = 38,55\ \text{kJ/mol};$

$K_{Lehniger} = \text{EXP}(-13800/8,3144/298,15) = 0,0038223;$

$K_{a22} = K_{Lehniger} \cdot [H_2O] = 0,003822314 \cdot 55,3457339 = 0,211548774;$

$\Delta G_{a22} = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(0,211548774)/1000 = 3,850534\ \text{kJ/mol};$

$K_{eq} = [Glc6fosfāts]/[Glc1fosfāts] = 17\ \text{mM}/1\ \text{mM} = 17; \Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(17,54) = -7,02\ \text{kJ/mol};$

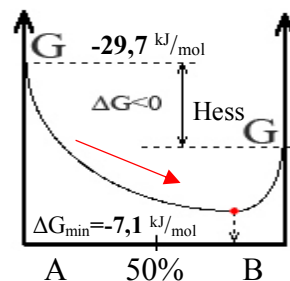
$\Delta G_{Lehniger} = -20,9\ \text{kJ/mol}; Glc1P^{2-} + H_2O \Rightarrow Glc + HPO_4^{2-}; pH=7,36; \Delta G_{H1} = -68,25\ \text{kJ/mol};$

$K_{Lehniger} = \text{EXP}(20900/8,3144/298,15) = 4587,215687;$

$K_{a2} = K_{Lehniger} / [H_2O] = 4587,215687/55,3457339 = 82,90153826;$

$\Delta G_{a2} = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(82,90153826) = -10,95\ \text{kJ/mol}; K_{eq} = K_{a22} \cdot K_{a2} = 0,211548774 \cdot 82,90153826 = 17,54;$

$\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(17,537719)/1000 = -7,1\ \text{kJ/mol}; \Delta G_{eq} = 3,85 - 10,95 = -7,1\ \text{kJ/mol}$ eksoergisks.



Pretreakcijā (pārvērsties par glikozes 1-fosfātu $\xleftarrow{\text{reverse}}$ no glikozes 6-fosfāta), Pārvērtība $+7,1\ \text{kJ/mol}$ ir tas pats skaitlis bet ar pretēju zīmi. Pretreakcija ir termodinamiski aizliegta. Aktuālo brīvās-enerģijas izmaiņu ietekmē izejvielu un produktu Homeostāzes koncentrācijas maisījumā.

Tabulā 1-1 Hesa **standarta brīvās-enerģijas** izmaiņas ΔG_{Hess} dažās dotajās ķīmiskajās reakcijās iegūtas Hesa likuma termodinamiskos aprēķinos. $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \Delta S_{\text{Hess}}$ (1-3b)

Piezīme: **hidrolīzes** reakcijas **esteros, amīdos, peptīdos un glikozīdos**, kā arī **pārvietošanā un atdalīšanā** brīvās-enerģijas izmaiņai ΔG_{Hess} , ir relatīvi mazas, lai gan **skābju anhidrīdu hidrolīzes** norisinās ar relatīvi lielu brīvās-enerģijas ΔG_{Hess} samazināšanās izmaiņu Pilnīga organisko vielu **oksidēšanās** tādu kā **glikoze** vai **palmitāts** par CO_2 un H_2O , kuras šūnās norisinās vairākās enzīmu vadītās kompleksi saistītās reakcijās pakāpeniski, rezultējas ļoti lielos brīvās enerģijas ΔG_{Hess} samazinājumos. Tomēr, brīvās-enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} kā Tabulā 1-1 uzrāda cik daudz brīvās enerģijas samazinās reakcijā **standarta apstākļos** uz vienu **1 molu** tīras vielas. Lai precīzi aprakstītu enerģijas samazināšanos reālu šūnu **homeostāzes** maisījuma **apstākļos** ir jāizmanto ķīmisko potenciāla izteiksme 1-4. Izteiksme **patiesai homeostāzes brīvās-enerģijas** izmaiņas ΔG_{eq} aprēķināšanai līdzsvara pozīcijā kā Prigožina atraktors minimums ir neaizstājama.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln(XD^d \cdot XC^c) / (XA^a \cdot XB^b) \neq 0; 0 = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) \quad \text{līdzsvarā nulle (1-4)}$$

Tabula 1-1. Standarta brīvās-enerģijas izmaiņa tīru vielu hidrolīzei ΔG_{Hess} **I=0,2 M (298.15 K)** temperatūrā

Hidrolīzes reakcijas (1-3b) brīvās enerģijas izmaiņa ΔG_{eq} līdzsvarā un Hesa aprēķina likumā	ΔG_{Hess}	kJ/mol
$\text{CH}_3\text{COOCCCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{COOH}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -91,1 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{Lehninger}} = 10^{15,96}$;	-97,4	pH<4,5
$\text{CH}_3\text{COOCCCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{eq}} = 0,0056732$; $\Delta G_{\text{eq}} = 12,82 \text{ kJ/mol}$	223	pH=7,36
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = 64,96 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{eq}2} = 1.143 \cdot 10^{-9}$; $\Delta G_{\text{eq}} = 51,04 \text{ kJ/mol}$;	70	pH=7,199
$\text{ATP}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{ADP}^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$; $K_{\text{bLehninger}} = 3984,1$; $\Delta G_{\text{bLehninger}} = -20,55 \text{ kJ/mol}$; bez pH=?	-37,854	pH=?
$\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{bLehninger}} = -30,5 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{bLehninger}} = 220500,2$;	-99,58	pH=7,36
$\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{AMP}^{3-} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -64,8 \text{ kJ/mol}$;	-	pH=7,36
$\text{ATP}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{AMP}^{1-} + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$; $K_{\text{mppL}} = K_{\text{mppLehninger}} / [\text{H}_2\text{O}] = 1760968$; $\Delta G_{\text{mppL}} = -35,65 \text{ kJ/mol}$;	-63,15	pH<6,72
$\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{AMP}^{2-} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{mppLehninger}} = 97462087$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -45,6 \text{ kJ/mol}$	-111,45	pH=7,36
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-$; $K_{\text{pp}} = K_{\text{Lehningerpp}} / [\text{H}_2\text{O}] = 41,748$; $\Delta G_{\text{ppL}} = -9,251 \text{ kJ/mol}$;	-70,94	pH=?
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{app}} = K_{\text{Lehningepp}} = 2310,57$; $\Delta G_{\text{Lehningepp}} = -19,2 \text{ kJ/mol}$;	-85,6	pH=7,36
$\text{UDPGlc}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{UMP}^{1-} + \text{Glc1P}^{1-}$; $K_{\text{Lehninger}} = 10^{7,75333}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -43$; $\Delta G_{\text{aLehninger}} = -33,05 \text{ kJ/mol}$;	-128,64	pH<7,199
Esteri ↓; $\text{UDPGlc}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{UMP}^{2-} + \text{Glc1P}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{eq}} = 10^{-12,4}$; $\Delta G_{\text{eq}} = 70,868 \text{ kJ/mol}$; 424 or	113	pH=7,36
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-OCCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOCCH}_3$; $K_{\text{L}} = 2715$; $\Delta G_{\text{L}} = -19,6$; $\Delta G_{\text{eL}} = -9,65 \text{ kJ/mol}$;	-19,745	pH<4,7 6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OOCCH}_3$; $K_{\text{eL}} = 49,07$; $K_{\text{ce}} = 10^{-7,41}$; $\Delta G_{\text{eL}} = 42,3 \text{ kJ/mol}$;	87,757	pH=7,3 6
$\text{Glc6P}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Glc} + \text{HPO}_4^{2-}$; $\Delta G_{\text{L}} = -13,8 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{a}2\text{L}} = 261,62$; $\Delta G_{\text{aL}} = -3,851 \text{ kJ/mol}$	-38,55	I=0,2 M
$\text{Glc1P}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Glc} + \text{HPO}_4^{2-}$; $\Delta G_{\text{L}} = -20,9 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{a}2\text{L}} = 48,07$;	-36,1	I=0,2 M
$\text{Glc} + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Glc6P}^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{a}2\text{b}} = 48,07$; $\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -9,6 \text{ kJ/mol}$	-25,2	pH=7,36
Amīdi un peptīdi		
$\text{Gln} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Glu}^- + \text{NH}_4^+$; $\Delta G_{\text{aLehninger}} = -14,2 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{aLehninger}} = 307,43$;	-183,65	7,36 ≥ pH
$\text{Glu}^- + \text{NH}_4^+ + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Gln} + \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{ab}} = 35,66 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{ab}} = 0,0000005657$	254,9	pH=7,36
$\text{GlyGly} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{Gly}$; $K_{0,2\text{Mhydrolyse}} = 1/K_{0,2\text{M}} = 1/0,07146 = 13,994$; $\Delta G_{0,2\text{M}} = -6,54 \text{ kJ/mol}$; I=0,2 M	-16,2	pH=7,3 6
Glikozīdi;		
$\text{Maltoze} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{glikoze}$; $K_{\text{eq}} = K_{\text{Lehninger}} = 519,4$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -15,5 \text{ kJ/mol}$;	-155	pH=7,3 6
$\text{Laktoze} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Glc} + \text{Gal}$; $K_{\text{eq}} = 610,35 = K_{\text{Lehninger}}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -15,9 \text{ kJ/mol}$;	-20,334	pH=7,36
Pārgrupēšanās (transferāzes)		
$\text{Glc1P}^{2-} \Rightarrow \text{Glc6P}^{2-}$; $K_{\text{eq}} = [\text{Glc6P}]/[\text{Glc1P}] = 17$; $\Delta G_{\text{eq}} = -RT \ln(K_{\text{eq}}) = -7,02 \text{ kJ/mol}$; BioThermodyn06	-7,04	I=0,2 M
$\text{Fruc6P}^{2-} \Rightarrow \text{Glc6P}^{2-}$; $K_{\text{Lehninger}} = 1,98531$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -1,7 \text{ kJ/mol}$	-3,173	pH=7,3 6
Ūdens H₂O izdalīšana		
$\text{Malāts} \Rightarrow \text{Fumarāts} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{Lehninge}} = \Delta G_{\text{eq}} = 3,1 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{eq}} = K_{\text{Lehninger}} = 0,28635$	3,6165	pH=7,36
Oksidēšana ar molekulāro skābekli O₂ ; $\text{Glikoze} + 6\text{O}_2 \Rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -2840 \text{ kJ/mol}$;	-	-
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2\text{aqua}} + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 6\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{Lehninger}} = 10^{497,55}$; $\Rightarrow 6\text{CO}_{2\text{aqua}} + 12\text{H}_2\text{O}$;	-2921,5	aqua
Palmitīn skābe + $23\text{O}_{2\text{aqua}} \Rightarrow 16\text{CO}_{2\text{aqua}} + 16\text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -9770 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{Lehninger}} = 10^{1711,6428}$;	-12020	aqua
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2 + 16\text{H}_2\text{O} + 23\text{O}_{2\text{aqua}} = 16\text{HCO}_3^- + 16\text{H}_3\text{O}^+ = 16\text{CO}_{2\text{aqua}} + 32\text{H}_2\text{O} = 16\text{CO}_{2\text{gas}} \uparrow + 32\text{H}_2\text{O}$	-12020	aqua

ΔG_{eq} ir konstante, kā Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums dotajam līdzsvaram. ΔG homeostāzes **izejvielu, produktu** ģenerēta attiecība reakcijā cilvēkā, kura ir ārā neatgriezeniski no **līdzsvara** pozīcijas. Turklāt ΔG virza patvaļīgā virzienā uz **līdzsvara** stāvokli ar izmaiņu $\Delta G < 0$ minimizējas pēc absolūtās vērtības par ΔG_{eq} , bet ievirzot **līdzsvarā** pozīcijā $\Delta G = 0$ ir nulle. Attiecība $(X_D^d \cdot X_C^c) / (X_A^a \cdot X_B^b) = K_{eq}$ indicē nespēju veikt darbu $W = -\Delta G = 0$ ar nulli reakcijā (1-3).

$\Delta G_{Homeostāze}$ un ΔG_{eq} saistīti vienādojumā (1-4), kurā lielumi ir aktuāli dominējoši homeostāzes novērojumos. Koncentrāciju **X** attiecība vienādojuma izteiksmē attēlo **darbīgo masu** likumu. Tā piemēram, uzrakstot vispārīgā veidā ķīmisko reakciju $aA + bB = cC + dD$, kura darbojas **standarta apstākļos** temperatūra $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) un spiediens (101.3 kPa), bet vienkārši ierakstot līdzsvara koncentrācijas X_A, X_B, X_C , un X_D izteiksmē 1-4; lielumus **R, T₀**, un aprēķina ΔG_{eq} . Patiesās koncentrācijas X_A, X_B, X_C , un X_D vienādojumā 1-4 ar negatīvu $\Delta G_{ne_līdzsvara} < 0$ mainīsies, lai sasniegtu nulli $\Delta G_{ne_līdzsvara} = 0$, tā kā substrātu X_A un X_B koncentrācijas samazināsies un produktu koncentrācijas X_C, X_D palielināsies.

Piezīme: sasniedzot reakcijas **līdzsvaru**, nav virzošo **spēku**, kas reakciju turpinātu un $\Delta G_{ne_līdzsvara}$ ir nulle vienādojumā 1-4, lai aprēķinātu $\Delta G_{eq} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$, jo $\Delta G_{ne_līdzsvara} = 0 = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$ vienādojums saista **līdzsvara brīvās-enerģijas** izmaiņu ar **līdzsvara** konstanti K_{eq} kā pierakstīts augstāk (1-4).

Ūdens molekulām bioķīmiskā homeostāzē ir aktivēta vērtība vienam molam:

$$G_{H_2O_Bioķīmija} = \Delta G^\circ_{H_2O_Bioķīmija} - \Delta G^\circ_{H_2O_destilēts} = -151,549 - (-237,191) = 85,64 \text{ kJ/mol.} \quad [1,8]$$

Ūdens protokolīze aktivē ar protonēšanu un deprotonēšanu $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ vienu molu produktus:

$$G_{H_3O^+ + OH^-} = \Delta G_{H_3O^+ + OH^-} + \Delta G^\circ_{2H_2O} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{H_3O^+ + OH^-}) - 0 = 99.8 \text{ kJ/mol.}$$

Koncentrācija ir eksponente **pH** $[H_3O^+] = 10^{-pH}$: **asins** plazmā un **цитосолā** **pH=7.36** un **mitochondrijas** starp membrānu telpā **pH = 5.0**; **siekalās** **pH = 6.8**; **kuņģa sulā** **pH = 1.2** (pirms ēšanas). No **līdzsvara** maisījuma konstantes K_{eq} izcelto izteiksmi $R \cdot T \cdot \ln(X_{H_3O^+} + n)$ caur matemātisku logaritma sadalīšanu attiecībā (1-4) var koriģēt **līdzsvara brīvās-enerģijas** ΔG_{eq} lielumu ar **protolīzes ūdens** vidi $[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ M}$ šķīdumā, kur **n** ir hidroksionija jonu H_3O^+ molu skaits iekļauts reakcijas **līdzsvara** maisījumā atbilstoši dotajam reakcijas vienādojumam. Pieskaitīšana **līdzsvara brīvās-enerģijas** ΔG_{eq} lielumam $\Delta G_{eq,H_3O^+} = \Delta G_{eq} + R \cdot T \cdot \ln(X_{H_3O^+} + n)$ **brīvā-enerģija** izmainās **pH** piederošai **izejvielai** $-R \cdot T \cdot \ln(X_{H_3O^+} + n)$ un/vai produktiem $R \cdot T \cdot \ln(X_{H_3O^+} + n)$.

Reakcijas patvaļīguma kritērijs ir lielums līdzsvaram ΔG_{eq} . Līdzsvars ar pozitīvu $\Delta G_{eq} > 0$ var reaģēt tiešajā reakcijā ar $\Delta G_{Homeostāze} < 0$. Tas ir iespējams ja formula $R \cdot T \cdot \ln([\text{produkti}]/[\text{izejvielas}])$ vienādojumā 1-4 ir negatīva (-) un ar lielāku absolūto vērtību $>$ kā ΔG_{eq} . Piemēram, **produktu** momentāna aizvākšana reakcijā saglabā attiecību stipri zem < 1 , šādā formulā $R \cdot T \cdot \ln([\text{produkti}]/[\text{izejvielas}])$ vērtība ir liela negatīva (-) vērtība.

Piemēram, **KATALĀZE** taukskābju pagarināšana līdz C20:4 līdz četrām etil grupām $-CH_2-CH_2-$ dehidrogenēšana par cis dubultsaiti $H > C = C < H$ peroksisomās dzēšot no produktiem peroksīdu H_2O_{2aqua} pārvēršot labvēlīgā 100% iznākumā producējot neaizstājamās $\omega=6$ un $\omega=3$ nepiesātinātās taukskābes.

ΔG_{eq} un $\Delta G_{Homeostāze}$ ir aprēķināmi **brīvās** enerģijas maksimālie daudzumi uz vienu **1 molu** vielas teorētiski. Tas enerģijas daudzums, ko var realizēt vienīgi perfektu 100% ierīces lietderību, kura spēj satvert vai ievākt to. Īstenībā šādas ierīces nav iespējamās, jo kad **brīvās** enerģijas $\Delta G_{Homeostāze}$ daļa pazūd **saistītajā** enerģijā $T \cdot \Delta S$ ar entropiju ΔS jebkura procesa laikā, darba apjoms $W \leq -\Delta G$ paveicams ar reakciju konstantā temperatūrā un spiedienā vienmēr ir mazāks nekā teorētiskais daudzums $\Delta G_{ne_līdzsvara}$.

Svarīgi uzsvērt dažām termodinamiski patvaļīgām reakcijām, kurās $\Delta G_{eq} < 0$ ir liels un negatīvs, nepiemīt saprātīgi mērāms ātrums. Piemēram, koksnes **sadegšanā** par CO_2 un H_2O ir termodinamiski ļoti patvaļīgas, bet koksne gadiem saglabā stabilitāti.

Skābekļa O_{2aqua} pazemināto spēju funkcionālai aktivitātei izooksijas normu asinīs un arī citosola šķīdumā virza četri atraktori: skābekļa tripleta stāvoklis ūdenī, ūdens koncentrācija $[H_2O] = 55,3 \text{ mol/Liter}$, gaisa skābekļa līmenis 20,95 % jau pieci simti miljoni gadi, $pH=7,36$ koncentrācijai $[H_3O^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$. [14]
Brīvās enerģijas saturs protolītiski samazinās no ūdens $G_{O_{2aqua}} = 329,7 \text{ kJ/mol}$ uz $G_{O_{2Biochem_arteriāls}} = 78,08 \text{ kJ/mol}$.

Visu **enzīmu** reaktivitāte pazemina aktivācijas enerģiju E_a un palielina reakcijas ātruma (velocity) konstanti apmēram miljoni reizes 10^6 . **Hesa likums** dzīvās šūnās parāda, ka **brīvās** enerģijas-izmaiņa ΔG_{Hess} reakcijā nav atkarīga no **ceļa** pa kuru reakcija notiek, bet ir atkarīga vienīgi no izejvielām un produktiem. **Enzīmi** var samazināt līdzsvara sasniegšanas laiku $t_{atraktors}$. Līdzsvars paliek konstants K_{eq} no koncentrācijas **X** neatkarīgs.

Bioķīmijas termodinamika izskaidro kā nelabvēlīga (**endoerģiska**) reakcija tiek virzīta tiešās reakcijas => virzienā sakabinot to ar **eksoerģisku** reakciju kompleksā virknē caur **kopēju intermediātu. Glc 6-fosfāta** veidošanās atraktora starpnieka koncentrācija **pH=7.36** veic reakciju **a2** endoerģiski:

a **Glikoze+HPO₄²⁻=>glikoze 6-fosfāts²⁻ +H₂O**; $\Delta G_{aLehninger}=13,8 \text{ kJ/mol}$; $K_{aaLehninger}=0,003822314$;

ATP⁴⁻ uz ADP³⁻ hidrolīze šūnās producē **HPO₄²⁻+H₃O⁺** **endoerģiski** $\Delta G_{beq}=-30,5 \text{ kJ/mol}$ ar ūdeņraža jonu koncentrāciju **[H₃O⁺]=10^{-7.36} M** asinīs **pH=7.36** **eksoerģiski b**:

b **ATP⁴⁻+2 H₂O => ADP³⁻+HPO₄²⁻+H₃O⁺** ; (**pH = 7.36**) $\Delta G_{bLehninger}=-30,5 \text{ kJ/mol}$ (1-5)

Homeostāzē vienojošas ir bioķīmiskās konstantes **H₃O⁺** un **H₂O** koncentrācijām un atraktoram **pH=7,36** .

37. , 38. [lapas pusēs](#):

$$K_{bLehninger}=\exp(-\Delta G_{bLehninger}/R/T)=\exp(30,5/8,3144/298,15)=220500=\frac{[HPO_4^{2-}][ADP^{3-}][H_3O^+]}{[H_2O]^2[ATP^{4-}]}$$

$\Delta G_{bLehninger}=-R \cdot T \cdot \ln(K_{bLehninger})=-8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(220500,2)=-30,5 \text{ kJ/mol}$;

a **Glikoze + HPO₄²⁻ => glikozes 6-fosfāts²⁻ + H₂O** ; $\Delta G_{aLehninger}=13,8 \text{ kJ/mol}$;

b **ATP⁴⁻+2 H₂O=>ADP³⁻+HPO₄²⁻ + H₃O⁺** ; $\Delta G_{bLehninger}=-30,5 \text{ kJ/mol}$;

Kopā: **Glikoze+ATP⁴⁻=>glikozes 6-fosfāts²⁻+ADP³⁻ +H₃O⁺**; $\Delta G_{eqkopējā} =13,8 + -30,5 \text{ kJ/mol} = -16,7 \text{ kJ/mol}$;

Reakcija ir **eksoerģiska**. Tādā veidā enerģija **ATP⁴⁻** izlietota sintēzes virzīšanai. **glikozes 6-fosfātam**, pat veidojoties no **glikozes** un **fosfāta** atraktora **pH=7,36** ietekmē **eksoerģiski a**. **Glikozes 6-fosfāts** veidojas **fosfāta pārnesē** no **ATP⁴⁻** abos pārvērtību **ceļos** reakcijās (**a**) un (**b**). Abi ceļi dod summā rezultātu atbilstoši Hesa likuma aprēķinu kārtībai produkti mīnus izejvielas..

Līdzsvara ΔG_{eq} ir veids kā aprēķināt konstanti **K_{a1eq}** reakcijā. Reakcijai (**a**) standarta temperatūrā **T=298.15 K** un cilvēka ķermeņa temperatūrā **T=310.15 K**, nelabvēlīgi:

$$K_{a298}=\frac{[Glc6P^{2-}] \cdot [H_2O]}{[Glc] \cdot [HPO_4^{2-}]} =EXP(-13,8/8,3144/298,15) \cdot [H_2O]=0,003822314 ; K_{a310}=0,004741 .$$

Piezīme: koncentrācija **[H₂O]=55.343 M** ir konstante iekļauta tās vērtībā. Lai aprēķinātu **standarta līdzsvara** tabulās doto konstanti ir jādala, bet šūnu temperatūrā **T = 310.15 K** ar **[H₂O] = 55,1398 M**.

Līdzsvara konstantes **K_b ATP⁴⁻ hidrolīzei** ir atraktora **pH=7,36** labvēlīga ietekme:

$$K_{b298}=\frac{[HPO_4^{2-}][ADP^{3-}][H_3O^+]}{[H_2O]^2 \cdot [ATP^{4-}]}=220500,2 \text{ vai } K_{b310}=136983,25; \text{ labvēlīgs}$$

Līdzsvara konstante divām sajūgtām reakcijām **T=298.15K** un cilvēka ķermeņa temperatūrā **T=310.15K** ir

$$K_{eq298}=\frac{[Glc6P^{2-}] \cdot [H_2O]}{[Glc] \cdot [HPO_4^{2-}]} \cdot \frac{[HPO_4^{2-}][ADP^{3-}][H_3O^+]}{[H_2O]^2 \cdot [ATP^{4-}]} = \frac{[Glc6P^{2-}][ADP^{3-}][H_3O^+]}{[Glc] \cdot [H_2O] \cdot [ATP^{4-}]} =842,82 \text{ vai } 649,438=K_{eq310}$$

Līdzsvara ΔG_{eq} lielums ir aditīvs divām **2** reakcijām summējas trešajā **3**. Konstante **K_{eq}** reakcijai kā summa no divām **2** reakcijām ir reizinājums no to individuāliem **K_a•K_b** lielumiem, sasniedzot lielāko labvēlību ar vides atraktora vērtību **pH=7,36**, producējot **K_{eq298}=842,82** vai **K_{eq310}=649,438** cilvēka ķermeņa temperatūrā **T=310.15K (37°C)** atbilstoši. **Līdzsvara** konstantes ir komutatīvas sajūgtajās (tandēmās) reakcijās kā **ATP⁴⁻ hidrolīzē** ar glikozes 6-fosfāta sintēzi. Sajūgtajās (tandēmajās) reakcijās **kopēja starpnieka** izmantošana ir dzīvo šūnu stratēģija **vielmaiņā: fotosintēze**, poli kondensācijas reakcijās (olbaltumvielas, nukleīnskābes, polisaharīdi, muskuļu kontrakcijas). Šī stratēģija strādā ja izejvielas **ATP⁴⁻** pieejamība turpinās. Bioķīmijā studē šo svarīgo **šūnu vielmaiņas ceļu** **ATP⁴⁻** producēšanā.

Fosforil grupu ${}^+PO_3^{2-}$ pārnese ar metabolisko starpnieku ATP^{4-}

Termodinamikas enerģijas izmaiņas minimizēšanos pēc atraktoru noteikumiem kontrolē šūnu enerģijas ciklu un ATP^{4-} kā **enerģijas patēriņu**, kura virza homeostāzes katabolismā un anabolismu. Heterotrofiskās šūnas iegūst **brīvo** enerģiju ar ķīmisko **barības vielu** molekulu katabolismu ģenerējot koncentrācijas gradientus metabolisma un osmozes homeostāzei, ATP^{4-} joni endoerģiski sintezējas makromolekulās no **nelielām** vielu **transportā** cauri membrānu kanāliem ar koncentrācijas gradientiem un mehāniskā kustībā. Akumulēšana un enerģijas dotēšana no ATP^{4-} iesaista ATP^{4-} kovalento dalībniekus atgriezeniskās reakcijās pārvērš par ADP^{3-} un $HPO_4^{2-}+H_3O^+$ vai kādreiz dažās reakcijās par AMP^{2-} un $2 HPO_4^{2-}+2 H_3O^+$. Lielas **brīvās-enerģijas** izmaiņas $\Delta G_{\text{homeostāzē}}$, kas pavada ATP^{4-} **hidrolīzi** un citus lielas **enerģijas bagātus fosfātu** savienojumus. ATP^{4-} enerģijas nodošanu iesaista nukleofilo grupu pārnese uz elektrofilām akceptoru grupām

Adenozīna trifosfāta ATP^{4-} **Brīvās-enerģijas** izmaiņa **hidrolīzē** ir ievērojama

Ķīmiskais pamatojums ar lielu **hidrolīzes brīvo** enerģiju $\Delta G_{\text{Hess}}=-99,58 \text{ kJ/mol}$ un līdzsvara minimumu $\Delta G_{\text{bLehninger}}=-30,5 \text{ kJ/mol}$ pie $pH=7,36$. **Hidrolītiska** ATP^{4-} **fosforskābes anhidrīda** terminālās saites noārdīšana sadala ATP^{4-} kādu no trīs negatīvi lādētiem **fosfātiem** vienā un tas atbrīvojas ar elektrostātisku atgrūšanos. HPO_4^{2-} atbrīvošanos stabilizē liela ātruma protolīze deprotonējot ūdens molekulu $H_2O \Rightarrow H^+ + OH^-$. Elektrofilais OH^- jons stabilizē nukleofilo fosforil grupu ${}^+PO_3^{2-}$ kovalenti: $OH^- + {}^+PO_3^{2-} \Rightarrow H-O-PO_3^{2-}$ saistoties. Anhidrīda skābekļa tiešais **protolīzes** produkts ADP^{2-} nekavējoties deprotonējas par ADP^{3-} , atbrīvojot H^+ ūdens H_2O vidē ar mazu jonu koncentrāciju $[H_3O^+]=10^{-7,36} \text{ M}$. Tā kā tiešā produkta ADP^{3-} koncentrācija **hidrolīzes** procesā ir daudz zemāka par **līdzsvara** koncentrāciju, tad darbīgo masu likums veicina hidrolīzes reakciju dēļ atraktoriem $pH=7,36$ ar lielu ūdens ietekmi $2H_2O$ divi $[H_2O]=55,3 \text{ M}$.

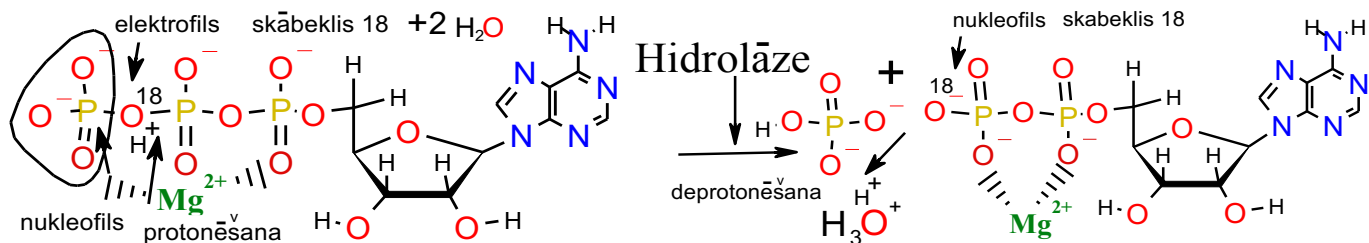
Saisītās tandēmās enzīmu kompleksu polikondensācijas reakcijas ir 3. klases hidrolāzes, kuras virza termodinamiski aizliegtu sintēzi ar homeostāzes atraktoriem: $I=0,2 \text{ M}$, $[H_2O]=55,3 \text{ M}$, $[H_3O^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ un $T=310,15 \text{ K}$. Liels hidrolīzes ātrums **v fosfo-anhidrīda** saitēm notiek vienīgi ar **enzīma** reaktivitāti, kurš samazina aktivācijas enerģiju E_a 10^6 reizes. **Enzīma** reaktivitāti optimizē Prigožina atraktori kā liela ātruma protolīze atrodas līdzsvarā, kamēr homeostāze turpinās dzīvības procesa virzīšanai.

Brīvās-enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{eq}}=\Delta G_{\text{Lehninger}}$ ATP^{4-} hidrolīzē līdzsvarā:

$$K_{\text{eq}}=K_{\text{bLehninger}}=\exp(-\Delta G_{\text{bLehninger}}/RT)=\exp(30500/8,3144/298,15)=\exp(12,304)=220500,2,$$

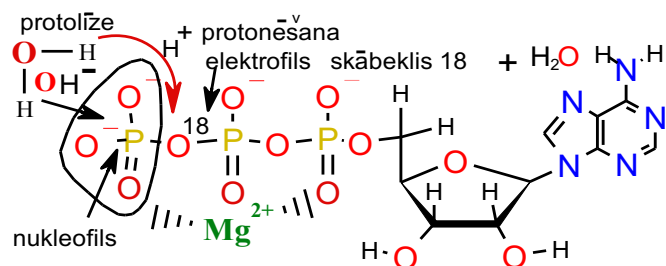
bet dzīvajās šūnās ATP^{4-} hidrolīzes **brīvā** enerģija $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ ir ļoti atšķirīga, jo 310 K , $pH=7,36$, HPO_4^{2-} , ATP^{4-} , ADP^{3-} ir daudz mazākas par 1 M (Tabula 1-2). Enzīmi koordinatīvi saista Mg^{2+} pie ATP^{4-} un ADP^{3-} (Zīm. 1-1b), tas atsedz protonēšanai elektrofilā anhidrīda skābekļa atomu ^{18}O , kas atsaista atvērtu nukleofīlu fosforil grupu ${}^+PO_3^{2-}$ pārnesei uz elektrofilu OH^- grupu veidojot $OH^- + {}^+PO_3^{2-} \Rightarrow H-O-PO_3^{2-}$ ūdeņraža fosfātu ar negatīvu lādiņu. $\Delta G_{\text{eq}}=-30,5 \text{ kJ/mol}$ vērtība atbilst **$MgATP^{4-}$ hidrolīzei**. Tas parādīts kā ATP^{4-} **hidrolīzē** eritrocītā aprēķina ΔG no datiem Tabulā 1-2. Šūnās $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ ATP^{4-} **hidrolīzei** parasti ir daudz negatīvs par ΔG_{eq} robežās no -111 līdz -117 kJ/mol . $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ bieži apzīmē par **fosforilēšanas potenciālu**. Bioķīmijas studijās lieto **līdzsvara brīvās-enerģijas** izmaiņu ATP^{4-} **hidrolīzē**, jo tas salīdzināms ar enerģētiku citās šūnu reakcijās. Jāatceras, tomēr, katrā dzīvā šūnā $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ ir nozīmīgs lielums ATP^{4-} **hidrolīzē** un ir atšķirīgs no ΔG_{eq} .

Pirmkārt, **hidrolīzi** izraisa lādiņu atdalīšana, atbrīvo **elektrostātiski atgrūžoties** starp ATP^{4-} četriem negatīviem (-) lādiņiem. Otrkārt, **fosfāts** HPO_4^{2-} **hidrolīzē** atbrīvojot tiek stabilizēts veidojoties rezonances hibrīdam, kurā katra no četrām **P-O** saitēm iegūst tādu pašu dubultsaites pakāpes raksturu un **protonēts** H^+ netiek ilgstoši asociēts ar jebkuru vienu no skābekļa atomiem $=O$. Kāda daļa no rezonances stabilizācijas notiek arī fosfātos, kuri ir iesaistīti **estera** vai **anhidrīda** piesaistēs, bet neliela rezonances forma ir arī ${}^+PO_4^{3-}$. Treškārt, ADP^{2-} producēta **hidrolīzē** tūlīt **deprotonējas** par ADP^{3-} un H_3O^+ . Ceturtais faktors ATP^{4-} **hidrolīzei** ir lielāka hidratācijas pakāpe kā produktiem HPO_4^{2-} un ADP^{3-} salīdzinot ar ATP^{4-} . Tā turpmāk stabilizē **produktus** iepretim **izejvielām**



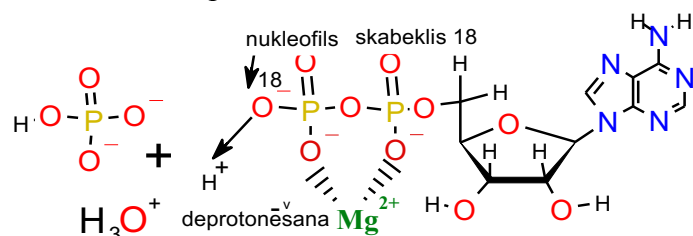
Zīmējums 1-2. Mg^{2+} un ATP^{4-} . Mg^{2+} koordinācija atsedz protonēšanai elektrofīlā anhidrīda skābekļa atomu ^{18}O , dzēš negatīvo lādiņu 2- ar $2+$ konformāciju Mg^{2+} fosfātos tādos kā ATP^{4-} un ADP^{3-} .

Barības vielas ar kataboliskām eksoergiskām reakcijām ♦ fotosintēzes reakcijās akumulēto enerģiju atraktori virza homeostāzi ar ģenerētiem koncentrācijas gradientiem $ATP^{4-} \Rightarrow ADP^{3-} \Rightarrow AMP^{2-} \Rightarrow HP_2O_7^{3-} \Rightarrow HPO_4^{2-}$; \Rightarrow Osmozi \Rightarrow Transportu \Rightarrow Mehānisko darbu \Rightarrow Kompozītos materiālus \Rightarrow endoergiskas sintēzes reakcijas



Zīm. 1-1a. ATP^{4-} ir kopīgs ķīmiskais starpnieks saistot enerģiju atbrīvotu anabolismu ar šūnu procesu enerģiju prasošu katabolismu. Šūnu lomas analogija ar naudu ekonomikā. Tā ir "nopelnīta/producēts" eksoergiskā reakcijā un "iztērēta/izlietota" endoergiski akumulējot sintezētajos produktos. Tam labvēlīgas ir homeostāzes konstantes $[H_2O]$, $[H_3O^+]$ un temperatūra $T=298,15$ K.

Elektrofīla OH^- piesaistīšanās nukleofilam fosforilam, protonēšana H^+ deprotonēšana $H-^{18}O = H^+ + ^{18}O^-$.



Zīm. 1-1b. Enzimātiskas reaktivitātes pamatota lielas brīvās-enerģijas izmaiņas sajūgšana tandēmā ar ATP hidrolīzi.

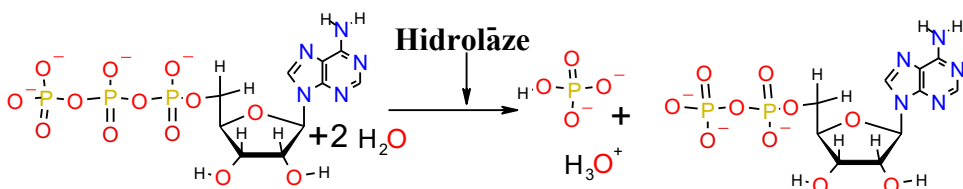


$$\Delta G_{bLehninger} = -30,5 \text{ kJ/mol}; \Delta G_{Hess} = -99,58 \text{ kJ/mol};$$

ATP virzītās TERMODINAMISKI AIZLIEGTĀS REAKCIJAS homeostāzē

Sintēze $Gly + Gly \Rightarrow glygly + H_2O$ ir termodinamiski aizliegta nelabvēlīga reakcija $\Delta G_{0,2M} = 6,54 \text{ kJ/mol}$.

ATP^{4-} molekulas hidrolīze ar ūdeni veido adenozīna difosfātu ADP^{3-} un fosfātu. Labvēlīgus apstākļus rada



homeostāzes atraktori: ūdenis $[H_2O] = 55,3 \text{ M}$, $pH = 7,36$ koncentrācija $[H_3O^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ un temperatūra $298,15 \text{ K}$ termodinamiski,

kuras ir iekļautas Lehningera līdzsvara konstanšu vērtībās. ATP^{4-} hidrolīze homeostāzes apstākļos ir lielākas:

Līdz pat -117 kJ/mol . $ATP^{4-} + 2H_2O \Rightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $\Delta G_{Lehninger} = -30,5 \text{ kJ/mol}$;

33. lapa: $K_{bLehninger} = \exp(-\Delta G_{bLehninger}/R/T) = \exp(30500/8,3144/298,15) = 220500,2 = \frac{[HPO_4^{2-}][ADP^{3-}][H_3O^+]}{[H_2O]^2[ATP^{4-}]}$

$2gly \Rightarrow glygly + H_2O$; $\Delta G_{Lehninger} = 9,2 \text{ kJ/mol}$; in Homeostāze unfavored synthesis

48. lapa: $\Delta G_{0,2M} = 6,54 \text{ kJ/mol}$; $K_{0,2M} < 1$ $K_{0,2M} = \exp(-6541/8,3144/298,15) = 0,07146 = \frac{[H_2O] \cdot [H_3N^+GlyGlyCOO^-]Gly}{[H_3N^+CH_2COO^-]Gly^2}$

49. lapa: $\Delta G_{a0,2Mb} = \Delta G_{0,2M} + \Delta G_{bLehninger} = 6,54 - 30,5 = -23,96 \text{ kJ/mol}$;



$K_{a0,2Mb} = K_{0,2M}K_b = 0,07146 * 220500,2 = [GlyGly] * [ADP^{3-}] * [HPO_4^{2-}] * [H_3O^+] / [Gly]^2 / [ATP^{4-}] / [H_2O] = 15756,9$.

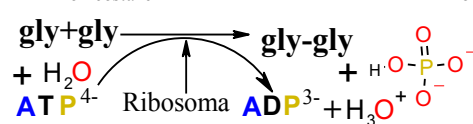
Homeostāzē aizliegtas reakcijas kombinējas ar ATP^{4-} hidrolīzi. Atbrīvotais ūdens sintezējot peptīdu $glygly$ tiek lietots ATP^{4-} hidrolīzei. Reakcija tandēmā kļūst labvēlīga: $\Delta G_{a0,2Mb} = 6,54 - 30,5 = -23,96 \text{ kJ/mol}$; līdz pat

$\Delta G_{Homeostāze} = 6,54 - 117 = -110,46 \text{ kJ/mol}$; Tandēmās enzīmu kompleksu polikondensācijas

reakcijas ir 3. klases hidrolāzes, kuras virza termodinamiski aizliegtu

sintēzi ar homeostāzes atraktoriem: $I = 0,2 \text{ M}$, $[H_2O] = 55,3 \text{ M}$,

$[H_3O^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ un termodinamisko temperatūru $T = 310,15$.



Ātrās protolīzes atraktori ar enerģijas minimumu nosaka homeostāzes reakciju neatgriezeniskumu. Medicīniskā ķīmija parāda atraktoru virzītas funkcionāli aktīvu molekulu veidošanos.

Neatgriezeniskā enzīmu reaktivitāte organismos, kuri nereaģējošas vielas aktivē ar bioķīmiskās vides ātro protolīzi, ir Iljas Prigožina deklarētie atraktori:

ūdens koncentrācija $[H_2O]=55,3$ M, ģenerētie metabolītu koncentrācijas gradienti, osmolārā koncentrācija 0,305 M, jonu spēks 0,2 M, gaisa skābekļa 20,95% $[O_2]$, pH=7,36 hidroksionija koncentrācija $[H_3O^+]=10^{-7,36}$ M, temperatūra 310,15 K grādi. Sekojošie labvēlīgie neatgriezeniskie procesi darbojas kā Brauna molekulārie dzinēji darbinot organismu evolūcijai, homeostāzei, izdzīvošanai.

Piecu veidu komplekso reakciju kārtība pretstatā haosam ne enzimatiskās reakcijās:

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

Ribosomās sintezējas polipeptīdi, Fotosintēzē glikoze un skābeklis

3. Termodinamiski aizliegta, neiespējama reakcija Ir nelabvēlīga ar pozitīvu brīvās enerģijas izmaiņu $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T > 0$

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 komplekso nelīdzsvara reakciju kopu maisījumu nodalījumos neatgriezeniskā reaktivitāte rada organiski regulētu homeostāzes kārtību. Ar enzīmu specifiskumu kā selektivitātes atraktoru kārtībā organizētas: pakāpeniskas virknes, saistītās tandēmās, konkurējošas regulācijas (alostērijas un inhibēšanas), enzīmu virzītas radikālu reakcijas. Organismi ir nodalīti piecu veidu komplekso reakciju enzīmu kopās disipatīvas struktūras saturoši vielu maisījumi, neatgriezeniski brīvās enerģijas izmaiņas minimizācijā vērsti, ar noteiktiem **atraktoriem** protolītiski aktivētiem molekulāro mašīnu dzinējiem evolūcijai un izdzīvošanai nelīdzsvarā esoši homeostāzes instrumenti.

Līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{bLehninger} \text{ ATP}^4$ hidrolīzē ir labvēlīga $-30,5 \text{ kJ/mol}$ ar līdzsvara konstanti $K_{bLehninger}=220500,2$. Atraktori, $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ un buferis ar pH 7.36 $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ virza ATP^4 hidrolīzes aktivāciju uz labvēlīgu homeostāzes vērtību eritrocītos $\Delta G_{\text{Homeostāze}}=-117,07 \text{ kJ/mol}$:
 $\text{pH}=7.36 \text{ ATP}^4 + 2 \text{ H}_2\text{O} \Rightarrow \text{ADP}^3 + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{eq}}=\Delta G_{bLehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{bLehninger})= 30,5 \text{ kJ/mol}$;
 $K_{\text{eq}}=K_{bLehninger} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{ADP}^3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{ATP}^4]} = \exp(-\Delta G_{bLehninger}/R/T) = \exp(30500/8,3144/298,15) = 220500,2$.

$$\text{pH} < 7.199 \quad K_{Lehninger} = K_{bLehninger} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}] = 220500,2 \cdot 10^{-(7,36)}/55,3457 = 0,0001739 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{ADP}^2]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{ATP}^3]}$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = \Delta G_{bLehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{bLehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(220602) = -30,5 \text{ kJ/mol}; \text{ labvēlīgs līdzsvars.}$$

Cilvēka eritrocītā ģenerēts koncentrācijas gradienta atraktors $[\text{ATP}^4]/[\text{ADP}^3]=2,25/0,25=9$ palielina aktivitāti reakcijai deviņas reizes: $K_{Lehninger}[\text{ADP}^3]/[\text{ATP}^4]=220602 \cdot 9=1985418$. Ar koncentrācijas gradientiem ATP^4 , ADP^4 , HPO_4^{2-} , **2.25**, **0.25**, **1.65 mM** attiecību un atraktora vērtību $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36}$ iegūst labvēlīgu homeostāzes konstanti: $K_{\text{Homeostāze}}=2,63215 \cdot 10^{-15}=2,5 \cdot 10^{-(4)} \cdot 1,65 \cdot 10^{-(3)} \cdot 10^{-(7,36)}/2,25/10^{-(3)}/55,1398^2=$
 $K_{\text{eritrocītos}}$:

$$K_{\text{Homeostāze}}=2,63215 \cdot 10^{-15} = \frac{2.50 \cdot 10^{-4} \cdot 1.65 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7.36}}{2.25 \cdot 10^{-3} \cdot 55.1398^2} \text{ un labvēlīgu brīvās enerģijas izmaiņu:}$$

$$\Delta G_{\text{Homeostāze}} = -30,5 \text{ kJ/mol} + (8.3144 \text{ J/mol/K} \cdot 310,15 \text{ K}) \cdot \ln \frac{2.50 \cdot 10^{-4} \cdot 1.65 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7.36}}{2.25 \cdot 10^{-3} \cdot 55.1398^2} = -117,07 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G_{\text{Homeostāze}} = -30,5 + 8,3144 \cdot 310,15 \cdot \ln(2,63215 \cdot 10^{-(15)})/1000 = -30,5 + 8,3144 \cdot 310,15 \cdot -0,03357 = -117,07 \text{ kJ/mol};$$

temperatūrā 310,15 K; homeostāzē $2,63215 \cdot 10^{-15} = K_{\text{eritrocītos}}$ un līdzsvarā:

$$K_{bLehninger} = \exp(-\Delta G_{bLehninger}/R/T) = \exp(30500/8,3144/298,15) = \exp(12,304) = 220500,2.$$

Tā kā brīvās enerģijas izmaiņa pieprasa ATP^4 sintezēt no ADP^3 un HPO_4^{2-} eritrocītā pastāvošos apstākļos akumulējas $-117,07 \text{ kJ/mol}$ vienā molā ATP^4

Tabula 1-2. Adenīna Nukleotīds, fosfāts un fosfo-kreatīns koncentrācijas šūnās*

Kone ktrācija C (mM) vai pH	ATP ⁴			ADP ³			AMP ²			HPO ₄ ²⁻			PCr		
	310,15 K	298,15 K;	310,15 K	310,15 K	298,15 K;	310,15 K	310,15 K	298,15 K;	310,15 K	310,15 K	298,15 K;	310,15 K	310,15 K	298,15 K;	310,15 K
Žurkas hepatocītā	3.38	1.32	0.29	4.80	0.0	7.36	-111,07	-60,065	-60,565						
Žurkas miocīt mitohondrijā	8.05	0.93	0.04	8.05	28.0	7.36	-112,88	-72,995	-73,495						
Žurkas miocītos	8.05	0.93	0.04	8.05	28.0	7.36	-112,88	-68,18	-68,680						
Rat neuron	2.59	0.73	0.06	2.72	4.7	7.36	-113,38	-67,41	-67,910						
Cilvēka eritrocītos	2.25	0.25	0.02	1.65	0.0	7.36	-117,07	-66,06	-66,560						
E. coli šūnas	7.90	1.04	0.82	7.90	0.0	7.36	-112,59	-64,33	-64,830						

Eritrocītos koncentrācijas C ir dotas citosolā (cilvēka eritrocītos nav kodola un mitohondrijas). Cītu veidu šūnās dati uzdoti caurmēra šūnas saturam, lai gan citosolā un mitohondrijās ir ļoti atšķirīgas ADP^3 koncentrācijas C. PCr ir fosfo kreatīns, aplūkots šinīs studijās.

Šie lielumi atspoguļo kopējās koncentrācijas; brīvo ADP^3 patiesie lielumi var būt daudz mazāki (kā minēts).

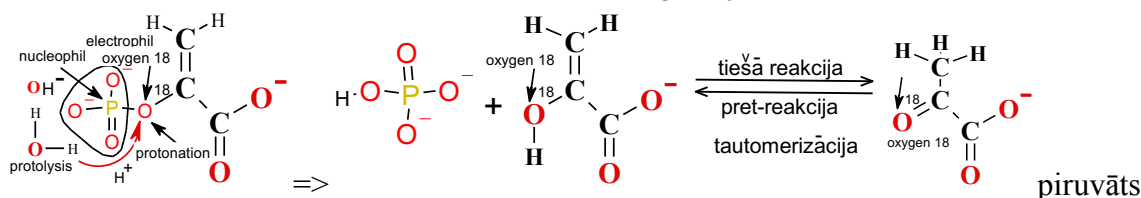
ATP^4 , ADP^3 un $[\text{HPO}_4^{2-}]$ koncentrācijas C atšķiras viena veida šūnās no citām (Tabula 1-2), tad $\Delta G \text{ ATP}^4$ hidrolīzē līdzīgā veidā atšķiras no citām šūnām. Tur klāt, ik katrā dotajā šūnā ΔG var mainīties no brīža uz brīdi, atkarībā no metaboliskajiem apstākļiem šūnā un kā tie ietekmē koncentrācijas C: ATP^4 , ADP^3 , $[\text{HPO}_4^{2-}]$ un ātras protolīzes atraktori: $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ un buferis ar pH 7.36 $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$. Aprēķinot aktuālo brīvās enerģijas izmaiņu ΔG ik katrā dotajā metaboliskajā reakcijas norisē šūnā, iepriekš jāzina koncentrācijas C visām izejvielām un produktiem reakcijā un atraktori (pH, T, H_2O un koncentrācijas gradienti), kuri ietekmē ΔG un tādējādi aprēķināt brīvās enerģijas izmaiņu ΔG .

Prigožina atraktoru koncentrāciju : ATP^{4-} , ADP^{3-} , HPO_4^{2-} un H_3O^+ sasniegšanas tieksme ir organismu pašorganizēšanās īpašība disipatīvās struktūrās, kuras uztur perfektas kārtības nelīdzsvara homeostāzi. Molekulu protolītiska liela ātruma aktivēto atraktoru atrašanās līdzsvarā ir nepieciešama **specifiskai saistīšanai** pie olbaltumvielām perfektas kārtības homeostāzē kā neatgriezenisks nelīdzsvara process. Piemēram, **brīva ADP^{3-} koncentrācija** atbrīvotos muskulos ir mainīga sasniedzot robežās no **10 līdz 370 μM** . Lietojot lielumu **250 μM** sasniegts aprēķinos iepriekš $\Delta G_{\text{Homeostāze}} = -117,07 \text{ kJ/mol}$. Atraktori $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ pH 7.36, ģenerētais koncentrācijas gradients reakcijai $[\text{ATP}^{4-}]/[\text{ADP}^{3-}] = 2,25/0,25 = 9$ palielinot reakcijas aktivitāti deviņas reizes un aktivē homeostāzē ATP^{4-} **hidrolīzes** eksoergisku brīvās enerģijas izmaiņu $\Delta G_{\text{Homeostāze}} = -117,07 \text{ kJ/mol}$ lielāku kā sasniedzot līdzsvaru $\Delta G_{\text{eq}} = -30,5 \text{ kJ/mol}$ vai **Hesa brīvās enerģijas izmaiņu** $\Delta G_{\text{Hess}} = -99,58 \text{ kJ/mol}$ tīrām izejvielām un tīriem produktiem.

Citi fosforilētie savienojumi: Tio-esteri ar lielu hidrolīzes brīvo enerģiju un citi

Fosfo-enola-piruvāts (Zīm. 1-3) satur **fosfāta estera** saiti. Atraktori ūdens koncentrācija $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$ palielina labvēlīgas reakcijas aktivitāti producējot **piruvāta enola** formu. Protolītiskie atraktori vislielākā mērā atbalsta augsto **brīvās enerģija fosfo-enola-piruvāta hidrolīzi**: Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ir lielāka kā līdzsvara maisījumā: $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{CC}=\text{OCCOO}^-} + \Delta G^\circ_{\text{HPO}_4^{2-}} - \Delta G^\circ_{\text{PyruvEnolP}_3} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -190,3 \text{ kJ/mol}$

Fosfo-enola-piruvāts³⁻ + $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ piruvāts⁻ + HPO_4^{2-} ; $\Delta G_{\text{eqLehninger}} = -61,9 \text{ kJ/mol}$; $I = 0,20 \text{ M}$, pH=7,36



Zīmējums 1-3. Fosfo-enola-piruvāta (PEP) hidrolīze. Piruvāta kināzes atsedz protonēšanai elektrofilā anhidrīda skābekļa atomu ¹⁸O, kas atsaista atvērtu nukleofīlu fosforil grupu $^+\text{PO}_3^{2-}$ pārnesei uz elektrofilu OH grupu veidojot $\text{OH} + ^+\text{PO}_3^{2-} \Rightarrow \text{HO-PO}_3^{2-}$ ūdeņraža fosfātu ar negatīvu lādiņu un spontānu **tautomerizāciju** produktos, **piruvātā**. **Tautomerizācija** nav iespējama **PEP** un tādējādi **hidrolīzes** produkti stabilizējas salīdzinot ar **izejvielām**. Rezonances stabilizācija $\text{Pi} = \text{HPO}_4^{2-}$ norisinās līdzīgi kā Zīm. 1-1b.

Trīs oglekļa atomu C_3 savienojums **1,3-bis-fosfo-glicerāts** (Zīm. 1-4) satur **anhidrīda** saiti starp karboksila grupu $-\text{CO}-^{18}\text{O}-\text{PO}_3^-$ pie C_1 un **fosfātu**. Hesa likuma brīvās-enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{Hess}} = -107,75 \text{ kJ/mol}$ ir lielāka par minimizēto līdzsvara lielumu $\Delta G_{\text{aLehninger}} = -49,3 \text{ kJ/mol}$. Atraktori: ūdens $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3457 \text{ M}$ un pH 7.36 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ palielina funkcionālo aktivitāti samazinot vērtību $\Delta G_{\text{Homeostāze}} < \Delta G_{\text{abb}} = -18,8 \text{ kJ/mol}$ homeostāzes tandēmajā ATP^{4-} sintēzes procesā. [lapas pusēs](#). 21., 19., 20.:

$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta G^\circ_{\text{Glyc3P}} + \Delta G^\circ_{\text{HPO}_4^{2-}} - \Delta G^\circ_{\text{Glyc31P}} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -107,75 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -39,4 \text{ kJ/mol}$;

a $1,3\text{-bis-fosfo-glicerāts}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3\text{-fosfo-glicerāts}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; pH=7,36

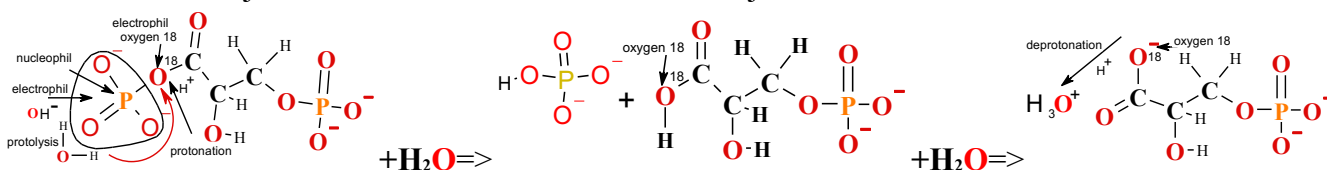
$\Delta G_{\text{aLehninger}} = -49,3 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{aLehninger}} = \exp(-\Delta G_{\text{Lehninger}}/R/T) = \exp(49300/8,3144/298,15) = 433562158,5$;

bb $\text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{bbLehninger}} = 30,5 \text{ kJ/mol}$

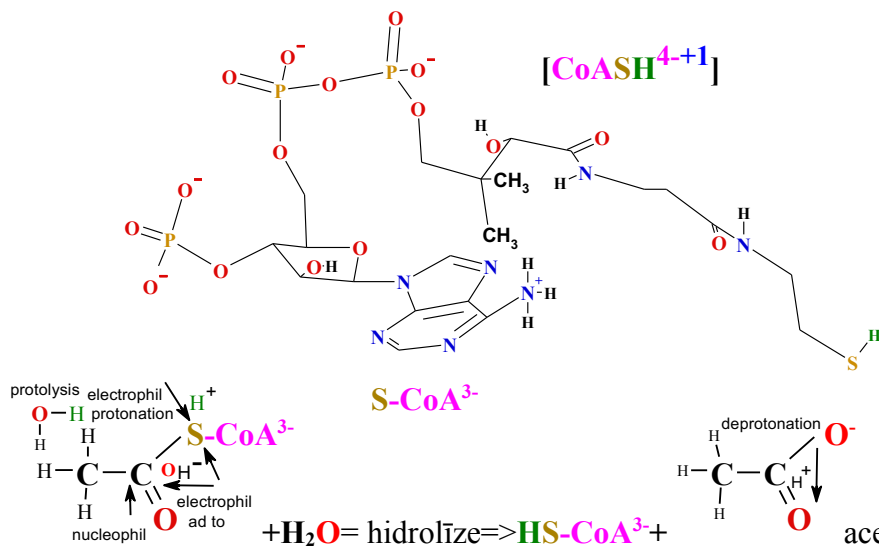
abb: $\text{Glyc31P}^{4-} + \text{ADP}^{3-} \Rightarrow \text{Glyc3P}^{3-} + \text{ATP}^{4-}$; $\Delta G_{\text{abb}} = \Delta G_{\text{aLehninger}} + \Delta G_{\text{bbLehninger}} = -49,3 + 30,5 = -18,8 \text{ kJ/mol}$;

Kad H_2O pievienojas anhidrīda saitei **1,3-bis-fosfo-glicerātā**, tad viens **1** tiešais produkts,

3-fosfo-glicerīnskābe nekavējoties deprotonējas H^+ radot **karboksilāta jonu**, **3-fosfo-glicerāts**, kuram ir divas varbūtīgi līdzīgas rezonances formas (Zīm. 1-4). Tiešā **produkta** deprotonēšana no **3-fosfo-glicerātdkābes** un rezonances-stabilizēta jona veidošanos nodrošina tiešās reakcijas norisi.



Zīmējums 1-4. 1,3-bis-fosfo-glicerāta hidrolīze. Atraktori ūdens $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$, pH=7,36 hidroksidjona jonu koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ temperatūra $T = 298,15 \text{ K}$ aktivē labvēlīgu homeostāzes $K_{\text{Homeostāze}} > K_{\text{abb}}$ konstanti. Tiešie **hidrolīzes** produkts ir **3-fosfo-glicerātskābe** liela ātruma protolīzē deprotonējas veidojot **karboksilātu** stabilizējot produktus. $\text{Pi} = \text{HPO}_4^{2-}$ rezonances stabilizēšana homeostāzē labvēlīga **brīvās-enerģijas izmaiņš** samazināšanai $\Delta G_{\text{Homeostāze}} < \Delta G_{\text{abb}} = -18,8 \text{ kJ/mol}$ un konstantei $K_{\text{Homeostāze}} > K_{\text{abb}}$.



Zīmējums 1-5. Acetil-koenzīma A hidrolīze. Acetil-CoA ir **tio-esteris** ar lielu negatīvu (-) **hidrolīzes standarta brīvo enerģiju** $\Delta G_{\text{Hess}} < 0$. **Tio-esteris** satur sēra **S** atomu pozīcijā, ko aizņem **skābekļa O** atoms esteros. 23. [lapas puse](#) :

Tio-esterim, kura sēra atoms **S** parasti aizstāts ar **skābekļa O** atomu, **estera saite** arī ir ar lielu negatīvu (-) **hidrolīzes standarta brīvo enerģiju** ΔG_{Hess} . **Acetil-koenzīms A** vai **acetil S-CoA³⁻** (Zīm. 1-5), ir viens **1** no daudziem **tio-esteriem** svarīgiem **metabolismā**. **Acil** grupa savienojumos tiek aktivēta lai notiktu: **trans-acilēšanas, kondensēšanas** vai **oksidēšanas-reducēšanas** reakcijas. **Tio-esteri** daudz mazāk pakļaujas **rezonances stabilizācijai**, kā **skābekļa -O-** **esteri** (Zīm. 1-6). Kopsakarīgā atšķirība brīvās enerģijās ΔG starp **izejvielām** un to **hidrolīzes produktiem**, kurās **rezonanse-stabilizējas**, ir lielākas **tio-esteriem** salīdzinot ar **skābekļa O** **esteriem**. Abos gadījumos **hidrolīze esteros ģenerē karbonskābi**, kura **jonizējas** un pieņem dažādas **rezonances** formas (Zīm. 1-6). Atraktori, ūdens $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$, $\text{pH} = 7,36$ hidroksionija koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$, $T = 298,15 \text{ K}$ aktivē Lehningera līdzsvara konstanti labvēlīgā reakcijā $\text{pH} = 7,36$:

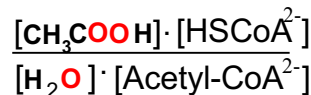
$$K_{\text{Lehninger}} = K_{\text{eq}} = 317017,6 \text{ ar negatīvu brīvās enerģijas izmaiņu } \Delta G_{\text{Lehninger}} = -31,4 \text{ kJ/mol;}$$

$$\text{Mazāk labvēlīga } \text{pH} < 4,76 : \text{AcetylCoA}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HSCoA}^{2-}; \Delta G_{\text{Lehninger}} = -21,4 \text{ kJ/mol;}$$

$$\Delta G_{\text{Lehninger}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{Lehninger}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(5732,69) = -21,45 \text{ kJ/mol;}$$

$$K_{\text{eqLehninger}} = K_{\text{Lehninger}} / [\text{H}_2\text{O}] = 317017,6 / 55,3 = 5732,69 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{HSCoA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Acetyl-CoA}^{2-}]}$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \Delta G^\circ_{\text{CoA}^{2-}} - \Delta G^\circ_{\text{Acetyl-CoA}^{2-}} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -43,9 \text{ kJ/mol;}$$



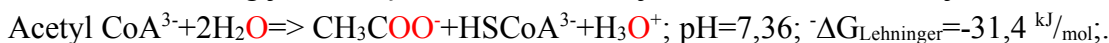
Eksoergiska **AcetylCoA⁴⁻** Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ir negatīva $\Delta G_{\text{Hess}} = -43,9 \text{ kJ/mol}$,

bet minimizēts $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -21,45 \text{ kJ/mol}$ sasniedzot līdzsvara maisījumu :

$$K_{\text{aLehninger}} = K_{\text{Lehninger}} / [\text{H}_2\text{O}] = 317017,6 / 55,3 = 5732,69 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{HSCoA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Acetyl-CoA}^{2-}]}$$

Prigožina atraktors ir brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min} ,

Brīvās enerģijas izmaiņas minimumā iestājas līdzsvars vielu maisījumā.



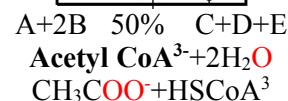
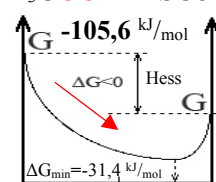
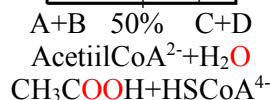
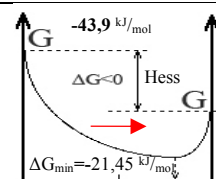
$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \Delta G^\circ_{\text{CoA}^{3-}} + \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^\circ_{\text{Acetyl-CoA}^{3-}} - 2 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -105,6 \text{ kJ/mol;}$$

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{Lehninger}} = \exp(31400 / 8,3144 / 298,15) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HSCoA}^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Acetyl-CoA}^{3-}]} = 317017,6;$$

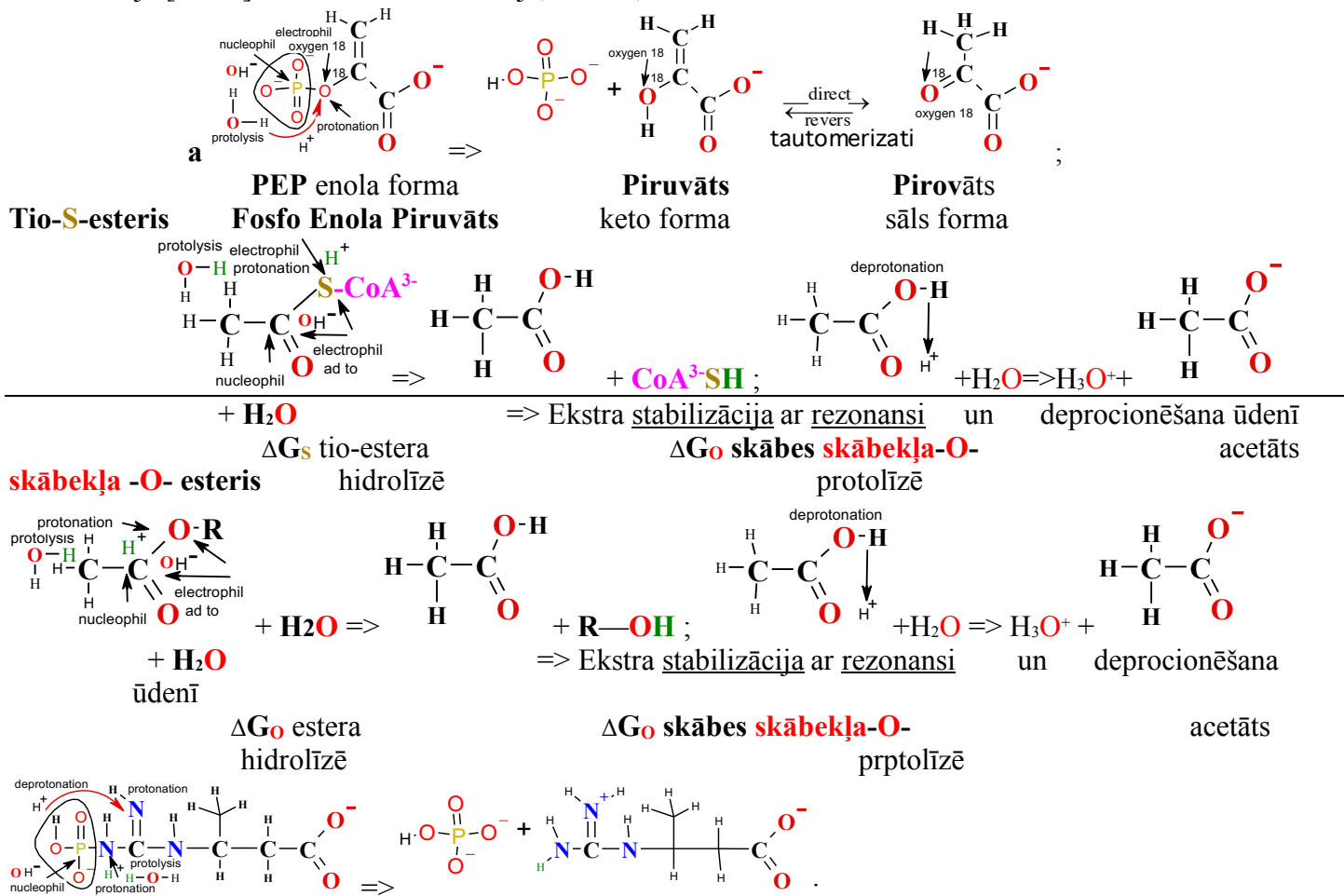
Eksoergiska **AcetylCoA³⁻** Hesa brīvās enerģijas izmaiņa negatīva

$\Delta G_{\text{Hess}} = -105,6 \text{ kJ/mol}$, bet minimizējas $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{Lehninger}} = -31,4 \text{ kJ/mol}$ sasniedzot līdzsvara maisījumu. Prigožina atraktors ir brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min} .

Sasniedzot brīvās enerģijas izmaiņas minimumu iestājas līdzsvars vielu maisījumā.



Reakcijās ar lielu negatīvu (-), **brīvās-enerģijas** izmaiņu ΔG ir stabilāki produkti nekā **izejvielas**: (1) saitē spriedze **izejvielās** dēļ **elektrostatiskās atgrūšanās** atvieglo protolītiska **lādiņu atdalīšanos**, kā **ATP⁺** (skat iepriekš); (2) **produkti** stabilizējas ar liela ātruma **protolīzi** protonējot kā **ATP⁺**, **acil fosfātus** un **tio-esterus**; līdzīgi kā **ATP⁺** (3) **produkti** stabilizējas ar **izomerizāciju (tautomerizāciju)**, kā **fosfo-enola-piruvāts, acil fosfāta un tio-estera**; (4) **produkti** atbrīvo protonētu **kreatīnu** un nukleofilo fosforil grupu no **fosfo-kreatīna, karboksilāta** jonus. Fosfāta piesaisti nosaka atraktori ūdens $[H_2O]=55,3 M$, $pH=7,36$ hidroksonija $[H_3O^+]=10^{-7,36} M$ koncentrācija, $T=298,15 K$ aktivē **anhidrīda** vai **estera** saites.



Abu veidu hidrolīzes reakciju **produktiem** ir salīdzināmi **brīvās-enerģijas** saturi (**G**), bet **tio-esteros** ir augstāks **brīvās-enerģijas G** saturs, ne kā **skābekļa O esteris**. Orbitāļu pārklāšanās starp **O** un **C** atomiem atļauj **rezonances stabilizēšanos skābekļa O esteris**, bet orbitāļu pārklāšanās starp **S** un **C** atomiem ir vājāka un tikai neliela **rezonances stabilizācija** notiek. **Tio-esteri** atbrīvo **brīvo enerģijas izmaiņu** daudz lielākā negatīvā apjomā kā $-\Delta G_s > -\Delta G_o$ **skābekļa O esteris**.

$$K_{Lehninger} = \exp(-\Delta G_{Lehninger}/R/T) = \exp(61900/8,3144/298,15) = K_a = 69902464988 = \frac{[CH_3C=O-COO^-] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2O] \cdot [PyruvEnolP^3]}$$

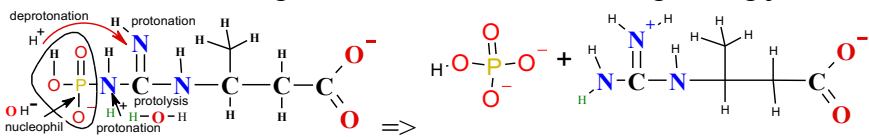
Eksoergiska **PyruvEnolP³⁻** hidrolīzes reakcijas brīvās enerģijas izmaiņa pie $pH=7,36$ negatīva $\Delta G_{Hess-hydrolyse} = -190,3 \text{ kJ/mol}$, bet minimizējas $\Delta G_{min} = -61,9 \text{ kJ/mol}$ sasniedzot līdzsvara maisījumu $K_{Lehninger} = K_a = 69902464988$.

Reakcijas tieksmi uz Prigožina atraktoru virza brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min} . Sasniedzot brīvās enerģijas izmaiņas minimumu iestājas līdzsvars maisījumā.

PyruvEnolP³⁻ + H₂O reaģenti **H₃CC=O-COO⁻ + HPO₄²⁻** produkti. **A+B 50% C+D**

Fosfo kreatīna hidrolīze

Fosfo-kreatīna iegūšana no kreatīna ir nozīmīgs enerģijas E kraujums skeletālos muskuļos



Fosforilēto savienojumu Hidrolīze.

a) hidrolīze līdzsvars H_2O

$$\Delta G_{\text{Lehninger}} = -43 \text{ kJ/mol} \quad K_{\text{Lehninger}} = 34145290,3;$$

Kreatīna un fosfo-kreatīna biosintēze. Kreatīns veidojas no trim aminoskābēm glicīna **Gly**, arginīna **Arg** un metionīna **Met**. Šī pārvērtība parāda aminoskābju combinatorikas iespēju daudzveidību veidot citas slāpekļa saturošas molekulas.

a) $\text{Pcreatine}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{creatine} + \text{HPO}_4^{2-}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -43 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{Ellington}} = -44,46 \text{ kJ/mol}$; J.exp.Biol.143,177-194,1989;308 K:

$$K_{\text{Ellington}} = \frac{[\text{creatine}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{Pcreatine}^{2-}][\text{H}_2\text{O}]} = \exp(44454,47/8,3144/308) = 36400000;$$

bb) $\text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = 30,5 \text{ kJ/mol} = \Delta G_{\text{bb}}$; $K_{\text{bb}} = 0,000004535142$;

Fosfo-kreatīns, saukts arī par **kreatīna fosfātu**, kalpo kā krātuve **fosforil** grupas ātrai **ATP⁴⁻** sintēzei no **ADP³⁻**. Fosfo-kreatīna (**PCr**) koncentrācija **C** skeletālos muskuļos aptuveni ir **30 mM**, gandrīz desmit reizes no **ATP⁴⁻** koncentrācijas **C**, un citos audos kā gludā muskulatūrā, smadzenēs, un nierēs no **5 līdz 10 mM**.

Enzīms kreatīna kināze katalizē neapgriezenisku reakciju: $\text{ADP}^{3-} + \text{PCr}^{2-} \xrightarrow{\text{Mg}^{2+} \text{ kreatīna kināze}} \text{ATP}^{4-} + \text{Cr}$;

$$\Delta G_{\text{Lehninger}} = \Delta G_{\text{abb}} = \Delta G_{\text{a}} + \Delta G_{\text{bb}} = -43 + 30,5 = -12,5 \text{ kJ/mol} \quad \text{Lehninger 2000}; \quad \Delta G = -13 \text{ kJ/mol} (310,15 \text{ K});$$

Atraktori $\text{pH} = 7,36$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$) un ūdens koncentrācija $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$ nosaka līdzsvara konstanti un

$$\frac{[\text{creatine}][\text{ATP}^{4-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Pcreatine}^{2-}][\text{ADP}^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ enerģijas minimums : } \Delta G_{\text{abb}} = \Delta G_{\text{a}} + \Delta G_{\text{bb}} = -43 + 30,5 = -12,5 \text{ kJ/mol}; 298,15 \text{ K}.$$

$$= 154,854 = K_{\text{a}} \cdot K_{\text{bb}} = K_{\text{abb}};$$

$$\Delta G_{\text{abb}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{a}} \cdot K_{\text{bb}}) = -8,3144 \cdot 310,15 \cdot \ln(154,854) = -13 \text{ kJ/mol}; (310,15 \text{ K})$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln K = -13 + 8,3144 \cdot 310,15 \cdot \ln \frac{28 \cdot 10^{-9} \cdot 8,05 \cdot 10^{-5} \cdot 55,1398}{28 \cdot 10^{-3} \cdot 9,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7,36}} = -6,832 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln K = -13 + 8,3144 \cdot 310,15 \cdot \ln \frac{28 \cdot 10^{-8} \cdot 8,05 \cdot 10^{-5} \cdot 55,1398}{28 \cdot 10^{-3} \cdot 9,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7,36}} = -0,8943 \text{ kJ/mol}; (\text{lapas puses } 35.-36.)$$

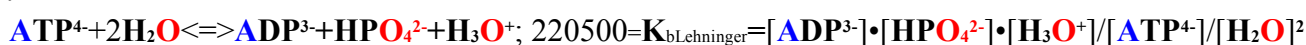
Atraktori, $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3457 \text{ M}$, ar $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ $\text{pH } 7,36$ iztērē **ATP⁴⁻** un ģenerē koncentrācijas gradientu $[\text{ADP}^{3-}]/[\text{ATP}^{4-}]$ no 1000000 uz 100000 reizes tiecas uz ΔG no -6,83 līdz -0,8943 kJ/mol.

Poli-fosfāti (polyP) ir lineāri polimēri sastāvoši no simtiem **100 P_i** atlikumu ar **fosfo-anhidrīda** saitēm. Šie polimēri, atrodamī visu organismu šūnās un piemīt tāds pat **fosforil** grupu pārnese potenciāls **PP_i** ar labvēlīgu sekojošu hidrolīzi par **2 P_i**. *Escherichia coli*, **polyP** akumulēšanās apstiprināta izdzīvošanas priekšrocība barošanās vai oksidatīvā stresa periodos. Enzīms **poli-fosfāta kināzes** katalizētā reakcija :



ienesot mehānismā enzīma-saistītu **fosfo-histidīna** starpsavienojumu (kā **nukleozīda di-fosfāta kināzi**), Reakcija ir atgriezeniska un **polyP** (kā **PCr**) kalpo kā rezervuārs un ir **fosforil** grupu donors analogiski kā **ATP⁴⁻** kināze-katalizē pārnesei. **Poli-fosfāts, PP_i (n = 2)** kalpo kā enerģijas E izejviela **H⁺** aktīvā transportā augu vakuolās. **PP_i** ir arī parastais **fosforil** grupu donors vismaz vienai **1** enzīma **fosfo-frukto-kināzes** formai augos, ierasts spēlētājs dzīvniekos un mikrobos ar **ATP⁴⁻**. Atrodas lielās **polyP** koncentrācijās vulkāniskajos kondensātos un tvaikos norāda, ka tas var kalpot ka enerģijas E avots agrīnā pre-biotiskajā un šūnu evolūcijā.

ATP⁴⁻ protolītiskās hidrolīzes atraktori $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ $\text{pH } 7,36$ un ūdens koncentrācija $[\text{H}_2\text{O}]$ ir nepieciešama homeostāzei. **ATP⁴⁻** hidrolīze pie 7,36. ar specifisku kināzi **Mg²⁺** neatgriezeniski palielina ātrumu. Konstante $K_{\text{bLehninger}}$ dod eksoerģisku: $\Delta G_{\text{bLehninger}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{bLehninger}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(220500) = -30,5 \text{ kJ/mol}$:



ATP⁴⁻ piegādā enerģiju ar grupu pārnesei kināzēm (hidrolāzes)

Vis caur **bioķīmijā** reakcijas ir tandēmi sajūgtas ar ATP⁴⁻ enerģiju, Kināzes atbalstīta tandēmi sajūgtas ATP⁴⁻ neatgriezeniskas liela ātruma protolīzes atraktoru virzītas reakcijas pārvērš ATP⁴⁻ par ADP³⁻ un P_i=HPO₄²⁻ vai ATP⁴⁻ par AMP²⁻ un PP_i=HP₂O₇³⁻ (**piro-fosfāts**). Aprēķinu [lapas](#): Aprēķinu [ekselis](#):

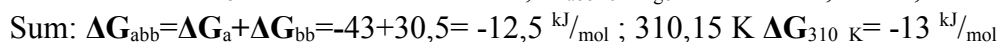
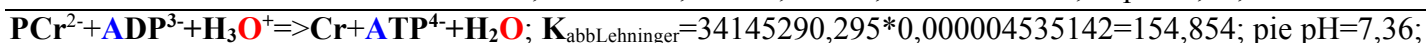
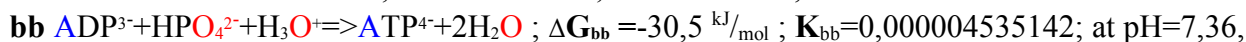
Taubae 3. Hidrolīzes Hesa, Lehningera, līdzsvara brīvās enerģijas fosforilētiem, Acetyl-CoA vielām

Hidroksionija jons H ₃ O ⁺ un H ₂ O brīvās enerģijas izmaiņas ΔG _{eq} līdzsvarā un Hesa likumā	ΔG _{Hess} kJ/mol
ADP ²⁻ +H ₂ O=>AMP ⁻ +H ₂ PO ₄ ⁻ ; ΔG _{bd} =-22,85 kJ/mol; K _{bd} =K _{bdLehninger} /[H ₂ O]=10075; without pH	-108,8 pH=?
ADP ³⁻ +2H ₂ O=>AMP ²⁻ +HPO ₄ ²⁻ +H ₃ O ⁺ ; K _{bdLehninger} =557649; ΔG _{Lehninger} =-32,8 kJ/mol;	-97,49 pH=7,36
AMP ²⁻ +H ₂ O=>adenosine+HPO ₄ ²⁻ ; ΔG _{AmL} =-14,2 kJ/mol; K _{AmL} =307,4;	-93,5 pH=7,36
Fruc6P ²⁻ +H ₂ O=>Fruc+HPO ₄ ²⁻ ; ΔG _{Lehninger} =-15,9 kJ/mol; K _{eq} =11,0305, ΔG _{eq} =-5,951 kJ/mol;	-14,154 I=0,2 M
Glyc1P ²⁻ +H ₂ O=>Glycerol+HPO ₄ ²⁻ ; ΔG _{Lehninger} =-9,2 kJ/mol; K _a =40,9055659488465,	-14,294 pH=7,36
PalmitCoA ⁴⁻ +H ₂ O=>CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH+HSCoA ⁴⁻ ; ΔG _{aL} =-22,35 kJ/mol; K _{aL} =8235,15	-136,4 pH<4,5
PalmitCoA ⁴⁻ +2H ₂ O=>CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COO ⁻ +H ₃ O ⁺ +HSCoA ⁴⁻ ; K _a =455783; ΔG _{Lehninger} =-32,5 kJ/mol;	-198 pH=7,36
AcetylCoA ⁴⁻ +H ₂ O=>CH ₃ COOH+HSCoA ⁴⁻ ; K _{aL} =5728; ΔG _{aL} =-21,45 kJ/mol	-333,96 pH<4,5
AcetylCoA ⁴⁻ +2H ₂ O=>CH ₃ COO ⁻ +HSCoA ⁴⁻ +H ₃ O ⁺ ; ΔG _{Lehninger} =-31,4 kJ/mol; K _a =K _{Lehninge} =317018	-105,6 pH=7,36
PyruvEnolP ³⁻ +H ₂ O=>H ₃ CC=O ⁻ +HPO ₄ ²⁻ ; ΔG _{Lehninger} =-61,9 kJ/mol; K _a =69902464988	-190,3 pH=7,36
PyruvEnolP ³⁻ +ADP ³⁻ +H ₃ O ⁺ =>H ₃ CC=O ⁻ +ATP ⁴⁻ +H ₂ O; ΔG _{abb} =-31,4 kJ/mol; K _{abb} =317017,6	-90,72 I=0,2 M
Glycat31P ⁴⁻ +H ₂ O=>Glycat3P ³⁻ +H ₂ PO ₄ ⁻ ; K _{aL} =K _{aLehninger} /[H ₂ O]=7833705; ΔG _{aL} =-39,4 kJ/mol;	-81,3 pH<7,199
Glycat31P ⁴⁻ +2H ₂ O=>Glycat3P ³⁻ +HPO ₄ ²⁻ +H ₃ O ⁺ ; K _a =433562158,5; ΔG _{Lehninger} =-49,3 kJ/mol.	-107,75 pH=7,36
Pcreatine ²⁻ +H ₂ O->creatine+HPO ₄ ²⁻ ; ΔG _{Lehninger} =-43 kJ/mol; K _{Lehninge} =34145290,295;	-55,3 I=0,2 M
PCr ²⁻ +ADP ³⁻ +H ₃ O ⁺ =>Cr+ATP ⁴⁻ +H ₂ O; K _{abb} =154,854; ΔG _{abb} =-12,5 kJ/mol;	-94,946 pH=7,36
H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ +H ₂ O=H ₃ O ⁺ +HP ₂ O ₇ ³⁻ ; ΔG _{eq} =48,31 kJ/mol; K _{eq} =K _{H2P2O7} /[H ₂ O]=10 ^{-6,72} /55,3=10 ^{-8,463}	25,73 pH=6,72
H ₃ PO ₄ +H ₂ O=>H ₂ PO ₄ ⁻ +H ₃ O ⁺ ; ΔG _{Lehninger} =12,66 kJ/mol; K _{eq1} =7,113•10 ⁻³ ; ΔG _{eq} =22,21 kJ/mol; ΔG _{Hess} =	58,28 pK=
H ₂ PO ₄ ⁻ +H ₂ O=>HPO ₄ ²⁻ +H ₃ O ⁺ ; ΔG _{Lehninger} =64,96 kJ/mol; K _{eq2} =1,1428•10 ⁻⁹ ; ΔG _{eq2} =51,04 kJ/mol; ΔG _{Hess} =	70 pK=7,199
HPO ₄ ²⁻ +H ₂ O=>PO ₄ ³⁻ +H ₃ O ⁺ ; ΔG _{Lehninger} =94,48 kJ/mol; K _{eq3} =8,07•10 ⁻¹⁵ ; ΔG _{eq} =80,44 kJ/mol; ΔG _{Hess} =	94,5 -
Glc1P ²⁻ +H ₂ O=>Glc+HPO ₄ ²⁻ ; ΔG _{Lehninger2} =-20,9 kJ/mol; K _{a2} =48,07;	-68,25 pH=7,36
Glc6P ²⁻ +H ₂ O=>Glc+HPO ₄ ²⁻ ; ΔG _L =-13,8 kJ/mol; K _{aL} =261,62;	-38,55 I=0,25 M

Hidrolīzes reakciju nosaka liela ātruma ūdens protolīzes atraktori H₂O=>H⁺+OH⁻, kuri ātri protonē elektrofilos atomus skābekli, slāpekli vai sēru ATP⁴⁻, ADP²⁻, AMP²⁻, HP₂O₇³⁻, AcetylCoA⁴⁻, PyruvEnolP³⁻, Pcreatine²⁻, Glycat31P⁴⁻, Glc1P²⁻, Glc6P²⁻ u.c. savienojumos. Kināzes un koenzīma A atkarīgās transferāzes neatgriezeniski atver nukleofilās grupas: fosforilu ⁺PO₃²⁻, piro-fosforilu ⁺P₂O₆³⁻, acil grupas nukleofilai pievilcībai liela ātruma protolīzes radītām elektrofilām negatīvi lādētām grupām: OH⁻, HO-PO₃²⁻, HP₂O₇³⁻. Tā kā ATP⁴⁻, ADP²⁻, AMP²⁻, HP₂O₇³⁻, AcetylCoA⁴⁻, PyruvEnolP³⁻, Pcreatine²⁻, Glycat31P⁴⁻, Glc1P²⁻, Glc6P²⁻ u.c. savienojumi piedalās **kovalenti enzīmu** katalizētā hidrolīzē, kurās tos atbalsta ar **brīvo** enerģiju ΔG un gandrīz vienmēr pārstāvēti divpakāpju procesos. Protolīzes atraktori: [H₂O]=55,3 M ūdens, pH=7,36 [H₃O⁺]=10^{-7,36} M koncentrācijas atrodas līdzsvarā, kamēr homeostāzes hidrolīze turpinās.

Liela ātruma ūdens protolīze H₂O=>H⁺+OH⁻ nosaka ATP⁴⁻ (or GTP⁴⁻) tiešās **hidrolīzes** gaitu. Piemēram, **nekovalenta** ATP⁴⁻ vai GTP⁴⁻ saistīšanai, sekojoša tās **hidrolīzei** par ADP³⁻ vai GDP³⁻ un P_i=HPO₄²⁻ piedāvā dažām olbaltumvielām enerģiju **cikliski** starp divām 2 konformācijām, **darbinot mehanisku kustību**. Tas norisinās **muskuļu kontrakcijās** un kinētisko **enzīmu** kustībās gar **DNS** dubultspirāles fosfātiem ar cinka pirkstiņu motīva elektriskajiem spilveniem vai **ribosomu** parvietošanas pa signāla (**Messenger**) mRNS virknes fosfātiem. **Helikāzes** aksoenerģisku reakciju **katalizētas DNS** dubultspirāļu attīšanai, **RecA** olbaltumvielas un **topoizomerāzes** (DNS metabolismā) arī iesaistās **hidrolīzes** reakcijā tieši ar **fosfo-anhidrīda** saitēm. GTP⁴⁻-saistošie olbaltumi **signālu pārnesei** tieši **hidrolīzē** GTP⁴⁻ virza ar **konformācijas** izmaiņām **iedarbina signālu** pārslēdzot **hormonus** vai **ekstracelulāros faktorus** Signālu pārnesei.

Dzīvo organismu **fosfātu** reakcijas Tabula 3. un 1-4 virza atraktoru vērtības pH un [H₂O]. **Brīvās** enerģijas minimizēšanās **hidrolīzē** (Fig. 1-9) ir eksoergiskas "lielas enerģijas" **hidrolīzes** vielām ΔG ir negatīvākas par -20 kJ/mol; "zemas-enerģijas" vielām ir mazāk negatīvas ΔG. Pēc šiem kritērijiem ATP⁴⁻ ar **hidrolīzes** ΔG_{eqL}=-30,5 kJ/mol ir augstas-enerģijas viela; bet **glikozes 6-fosfāts**²⁻ un Glc1P²⁻ ar **hidrolīzes** ΔG_{eqL}=-13,8 kJ/mol un -20,9 kcal/mol, ir zemas enerģijas fosfātu pārnesei vielas.



Kreatīna kināze mb frakcija parādās asinīs pēc bojājumiem miocītos vai neironu šunu membrānās.

Tabula 1-4. ATP sajūgtās reakcijas grupu pārnēsē Hesa, Lehningera, līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņām.

Hidroksonijs joni H_3O^+ un H_2O brīvās enerģijas izmaiņas ΔG_{eq} līdzsvarā un Hesa likumā $\Delta G_{\text{Hess}} \text{ kJ/mol}$	
mppa) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^- + \text{HSCoA}^{4-} + \text{ATP}^{4-} \Rightarrow \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{AMP}^{2-} + \text{PalmitateCoA}^{4-}$; $K_{\text{mppa}} = 213,8$; $\Delta G_{\text{mppa}} = -13,3 \text{ kJ/mol}$	-195,6 pH=7,36
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{PalmitCoA}^{4-} \Rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^- + \text{HSCoA}^{4-} + \text{ATP}^{4-}$; $K_{\text{bba}} = 2,067$; $\Delta G_{\text{bbaLehni}} = -1,8 \text{ kJ/mol}$;	-88,5 pH=7,36
$\text{AcetylCoA}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HSCoA}^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -31,4 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{Lehninge}} = 317017,6$;	-105,6 pH=7,36
$\text{AcetylCoA}^{4-} + \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} \Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CoA}^{4-} + \text{ATP}^{4-}$; $K_{\text{ab}} = 1,4381$; $\Delta G_{\text{ab}} = -0,9007 \text{ kJ/mol}$;	-6,025 pH=7,36
$\text{PyruvEnolP}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{CC=OCOO}^- + \text{HPO}_4^{2-}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -61,9 \text{ kJ/mol}$; $K_a = 69902464988$	-190,3 pH=7,36
$\text{PyruvEnolP}^{3-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{H}_3\text{CC=OCOO}^- + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{abb}} = -31,4 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{abb}} = 317017,6$	-46,015 I=0,2 M
$\text{PCr}^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{Cr}^- + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$; $K_{\text{abb}} = 154,85$; $\Delta G_{\text{abb}} = -12,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{310, \text{K}} = -13 \text{ kJ/mol}$	-94,95 pH=7,36
$\text{Pcreatine}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{creatine} + \text{HPO}_4^{2-}$; $K_{\text{Ellington}} = 3,46 * 10^7$; 308 K ; $\Delta G_{\text{Ellington}} = -44,45 \text{ kJ/mol}$;	-55,3 25°C
$\text{Glc} + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Glc6P}^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{eq}} = 5,83 * 10^2$; $\Delta G_{\text{eq}} = -R * T * \ln(K_{\text{eq}}) = -15,78 \text{ kJ/mol}$	-50,285 pH=7,36
$\text{HOPO}_2\text{OPO}_2\text{OH}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-$; $\Delta G_{\text{pp}} = -9,25 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{pp}} = K_{\text{Lehningerpp}} / [\text{H}_2\text{O}] = 41,748$	-70,94 pH=?+
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{app}} = 2310,57$; $\Delta G_{\text{LehningeH}} = -19,2 \text{ kJ/mol}$;	-85,6 pH=7,36
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{ADP}^{3-} \Rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{ATP}^{3-}$; $\Delta G_{\text{abbppPH}} = 21,25 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{abbppPH}} = 0,0001893$	27,39 pH=?
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{ADP}^{3-} \Rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{ATP}^{4-}$; $K_{\text{abbpp}} = 0,01047878$; $\Delta G_{\text{abbpp}} = 11,3 \text{ kJ/mol}$;	13,967 pH=7,36
polyPhosphate $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{ADP}^{3-} \Rightarrow \text{polyPhosphateHPO}_4^{2-} + \text{ATP}^{4-}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -20 \text{ kJ/mol}$;	-43,03 pH=7,36
$\text{Glc1P}^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{Glc} + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = 9,6 \text{ kJ/mol}$;	-47,035
$\text{Glc} + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Glc1P}^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{a22b} = 42,36 \text{ kJ/mol}$; $K_{a2b} = 0,000260614$;	47,035 pH=7,36
$\text{Fruc6P} + \text{ADP}^{2-} \Rightarrow \text{Fruc} + \text{ATP}^{3-}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = 4,65 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{Lehninge}} = 0,1532$	23,7 pH<7,199
$\text{Fruc6P}^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{Fruc} + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{abb}} = \Delta G_a + \Delta G_{bb} = 14,6 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{abb}} = 0,002768$	85,426 pH=7,36
$\text{Gln} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Glu}^- + \text{NH}_4^+$; $\Delta G_{\text{aLehninger}} = -14,2 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{aLehninger}} = 307,43$;	-183,65 7,36 ≥ pH
$\text{Glu}^- + \text{NH}_4^+ + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Gln} + \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{ab}} = 35,66 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{ab}} = 0,0000005657$	254,9 pH=7,36
$\text{Glycerol1P} + \text{ADP}^{2-} \Rightarrow \text{Glycerol} + \text{ATP}^{3-}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = 11,35 \text{ kJ/mol}$; $K = K_{\text{abbl}} * [\text{H}_2\text{O}] = 0,010267$	40 pH<7,199
$\text{Glycerol1P}^{2-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{Glycerol} + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{abb}} = 21,3 \text{ kJ/mol}$; $K_{\text{abb}} = 0,00018550674$	101,7 pH=7,36

Fosfātu P-O saites disociācijas entalpija ir $\Delta H_{\text{P-O}} = 370 \text{ kJ/mol}$. Visu ķīmisko saišu saraušanai ir jāpievada

pozitīva enerģija. **Fosfātu** savienojumu **hidrolīzes brīvās** enerģijas atbrīvošanās ΔG rezultējās atbilstoši brīvās enerģijas negatīvās izmaiņas minimizācijā vielu maisījumā samazinoties uz mazāku brīvās-enerģijas G saturu.

„Augstas-enerģijas fosfāta” ATP^{4-} vai citu **fosfātu** savienojumu **hidrolīze** tiecas uz **brīvās** enerģijas negatīvās izmaiņas **minimizāciju** Prigožina atraktoru $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}}$ līdzsvara maisījumā.

Hesa $\Delta G_{\text{Hess}} = G^\circ_{\text{prod}} - G^\circ_{\text{react}}$ un Prigožina $\Delta G_{\text{eq}} = -R * T * \ln(K_{\text{eq}})$ **brīvās** enerģijas izmaiņas virknē ir **aditīvas**

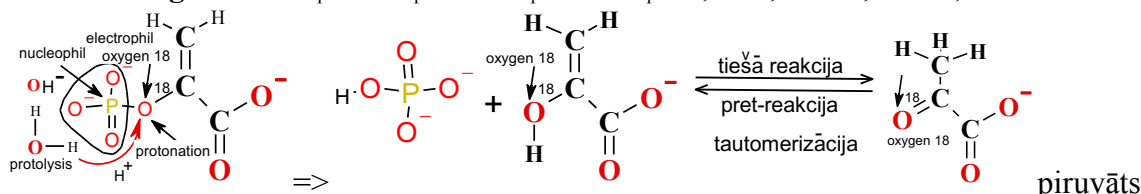
$\Delta G_{\text{totalHess}} = \Delta G_{\text{aHess}} + \Delta G_{\text{bHess}}$ vai $\Delta G_{\text{totalEq}} = \Delta G_{\text{aEq}} + \Delta G_{\text{bEq}}$ reakcijas **a** sekojoša **bb** tādēma **fosforilēšanas** reakcija

tiecas **P-O** saites nomainīt ar citu daudz negatīvāku brīvās enerģijas saturu. $\text{P}_i = \text{HPO}_4^{2-}$ atvienošanai no

fosfo-enol-piruvāta (PEP) atbrīvojas $\Delta G_{\text{aEq}} = -61,9 \text{ kJ/mol}$ vairāk negatīvas enerģijas kā atbrīvotā kondensējot

$\text{P}_i = \text{HPO}_4^{2-}$ ar ADP^{3-} $\Delta G_{\text{bbEq}} = 30,5 \text{ kJ/mol}$. Tieša **fosforil** grupas pārņemšana no **PEP** uz **ADP** sajūdzot

a, bb ir tandēmā **labvēlīga**: $\Delta G_{\text{totalEq}} = \Delta G_{\text{aEq}} + \Delta G_{\text{bbEq}} = \Delta G_{\text{abbEq}} = 30,5 - 61,9 = -31,4 \text{ kJ/mol}$;



a Fosfo-enola-piruvāts³⁻ + $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{piruvāts}^- + \text{HPO}_4^{2-}$; $\Delta G_{\text{aLehninger}} = -61,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{aHess}} = -190,3 \text{ kJ/mol}$;

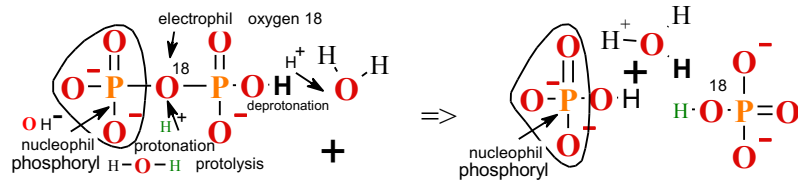
bb $\text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{bbLehninger}} = 30,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{bbHess}} = 99,58 \text{ kJ/mol}$; pH=7,36

Summā **abb**: $\text{PyruvEnolP}^{3-} + \text{ADP}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{piruvāts}^- + \text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$;

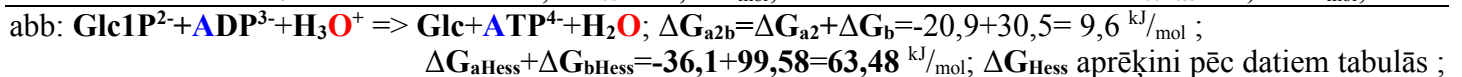
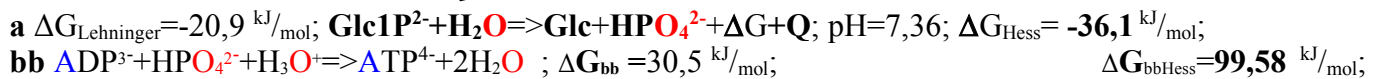
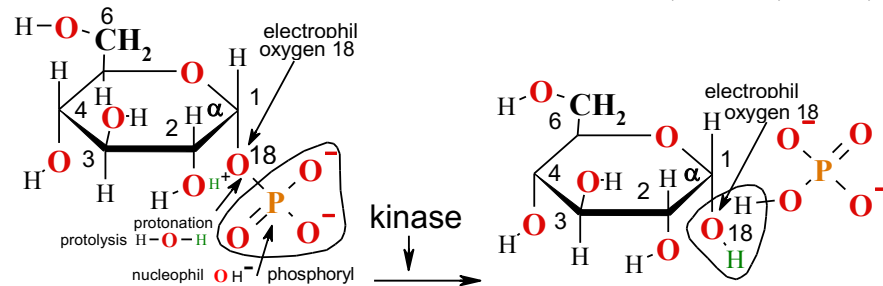
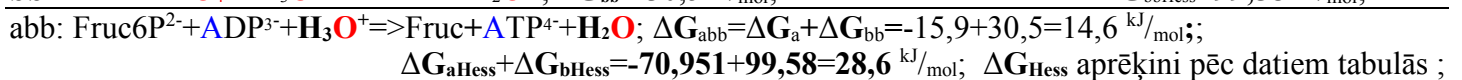
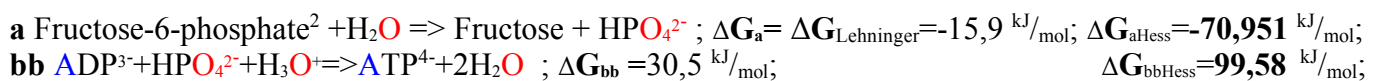
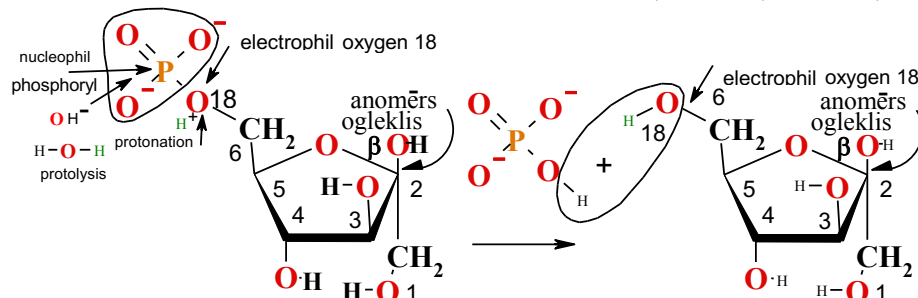
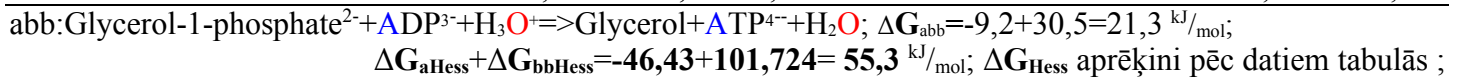
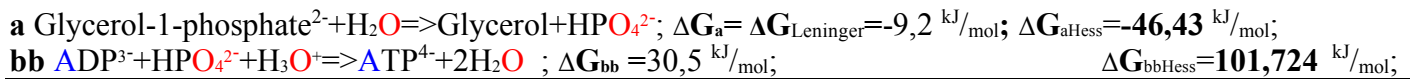
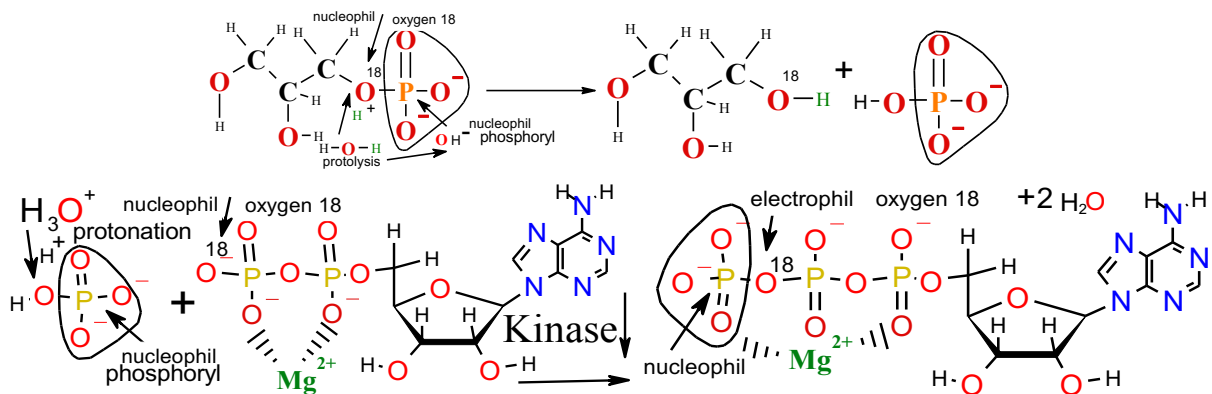
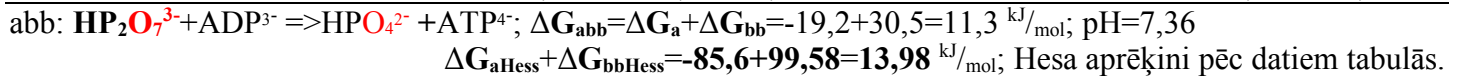
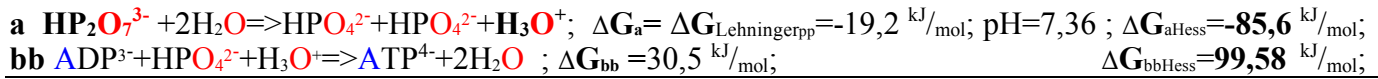
$\Delta G_{\text{totalEq}} = \Delta G_{\text{aLehninger}} + \Delta G_{\text{bbLehninger}} = \Delta G_{\text{abb}} = -61,9 + 30,5 = -31,4 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{abHess}} = -190,3 + 99,58 = -90,72 \text{ kJ/mol}$;

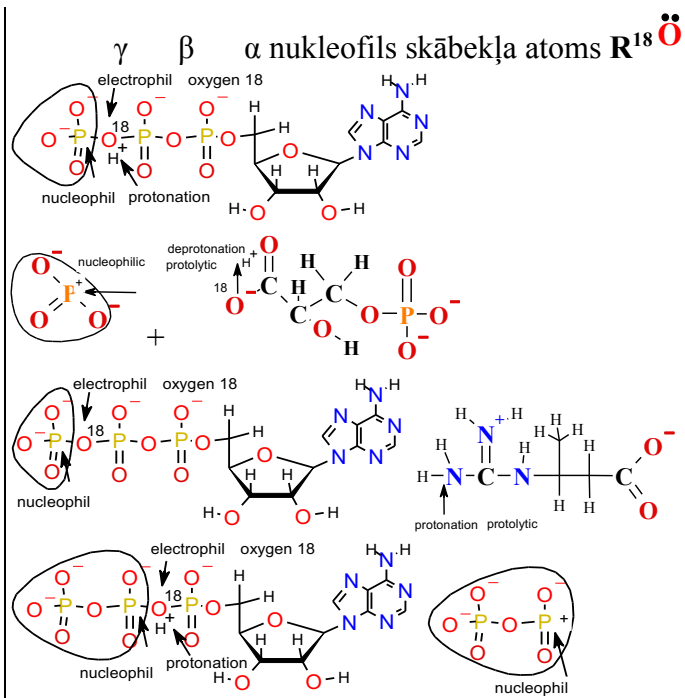
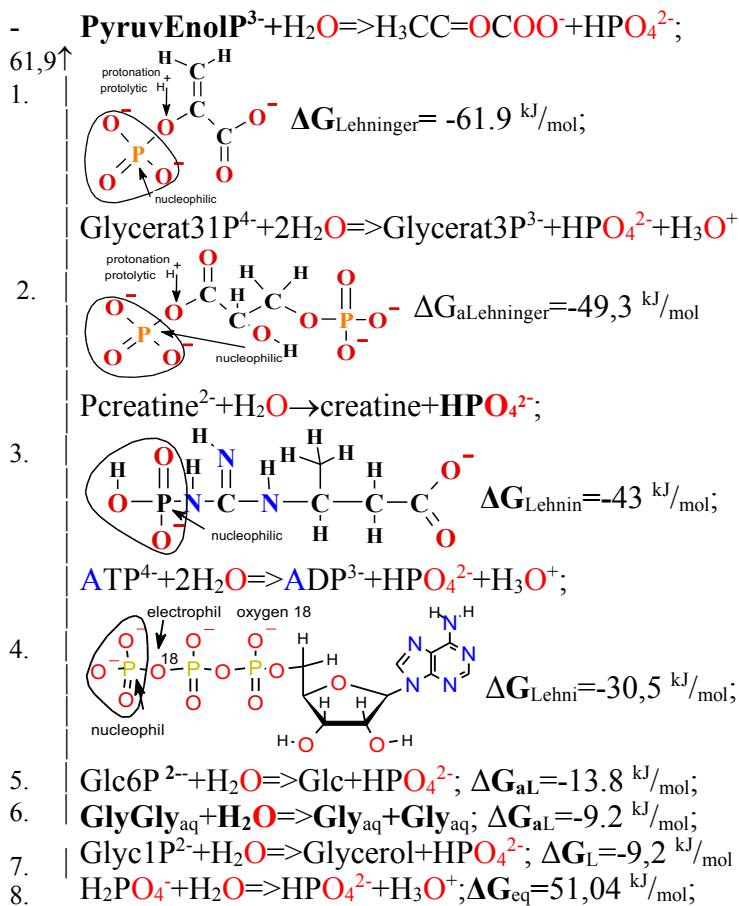
Fosforilēto savienojumu klasifikācijā ir augsts vai zems fosforil grupas negatīvs pārnese potenciāls. Prigožina minimizācija līdzsvarā ΔG_{Eq} uzrāda mazāku absolūto vērtību par Hessa likuma ΔG_{Hess} $|\Delta G_{Eq}| < |\Delta G_{Hess}|$: Homeostāzes absolūto vērtība $|\Delta G|$ nosaka atraktori **pH=7,36** un $[H_2O]=55,3$ M. **Fosfo-enola-piruvātā** ir daudz augstāka, kā ATP^{4-} un vēl ievērojami zemāka **glikozes 6-fosfātā**.

pH=7,36; starp $pK_{a3}=6,72$ un $pK_{a4}=9,46$



Pirofosfāts	pK_a	ΔH°	C
$H_4P_2O_7 = H^+ + H_3P_2O_7^-$	0,83	-9,2	-90
$H_3P_2O_7 = H^+ + H_2P_2O_7^{2-}$	2,26	-5,0	-130
$H_2P_2O_7^{2-} = H^+ + HP_2O_7^{3-}$	6,72	0,5	-136
$HP_2O_7^{3-} = H^+ + P_2O_7^{4-}$	9,46	1,4	-141





Zīmējums 1-10. Nukleofila $^+\text{PO}_3^{2-}$, $^+\text{PO}_2^- - \text{O} - \text{PO}_3^{2-}$ fosforil un piro-fosforil grupas pārnese reakcija no ATP^{4-} uz aktivējamām molekulām homeostāzē ir ar liela ātruma protolīzes atraktoru $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7,36$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ mol/L}$ protonēšanas un deprotonēšanas noteikumiem darbinātas.

Zīmējums 1-9. Liela ātruma protolīzes atraktori $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7,36$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ mol/L}$ nosaka homeostāzes procesu perfekto kārtību enzīmu kompleksu reakcijās piecos veidos. Fosforil grupas protolītiska ģenerēšana protonējot elektrofilo skābekļa atomu anhidrīda saitē ATP^{4-} molekulā ir augstas enerģijas nukleofilu fosforil grupu $^+\text{PO}_3^{2-}$ donori. Fosforil grupu plūsmu katalizē enzīmi saukti par kināzēm, virzīti uz Prigožina atraktoriem ar brīvās enerģijas izmaiņas minimizāciju homeostāzē $\Delta G_{\text{Homeostāze}} < 0$. Šūnas atraktori $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ mol/L}$ un $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ mol/L}$ nosaka HPO_4^{2-} atbrīvošanas fosfātu hidrolīzē, kam piemīt zemāks fosforil grupas pārnese potenciāls homeostāzē.

Glikozes aktivēšana ar fosfātu ir nozīmīga kataboliska reakcija, kuras norisinās katrā dzīvajā šūnā. Fosforil grupas pārnese potenciāla starpproduktu pozīcijai skalā, ATP^{4-} var pārnest enerģiju $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ no augstas-enerģijas fosfāta savienojumus producē katabolisms uz molekulām tādas kā glikoze, kuri kā regulatori iedarbina to reaktivitāti. ATP^{4-} tādējādi kalpo kā enerģijas $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ investors visās dzīvajās šūnās.

Enzīmi realizē fosforil grupu pārnese ar kinētisku stabilitāti pateicoties liela ātruma protolīzes atraktoru $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7,36$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ mol/L}$ noteikumiem. Aktivācijas enerģija E_a (200 līdz 400 kJ/mol) nepieciešama fosfo-anhidrīda saites saraušanā. Bez enzīma process nav patvaļīgs.

Fosforil grupas nukleofīli atveras pēc liela ātruma protolīzes atraktoru fosfo-anhidrīda saites skābekļa atoma protonēšanas uz elektrofilu akceptoru OH^- , kurš rodas pēc ūdens deprotonēšanas. Enzīmu specifiskās aktivitātes pazemina enerģiju E_a vada fosforil grupas pārnese no ATP^{4-} uz akceptoru. Ar to šūna spēj regulēt enerģijas $\Delta G_{\text{Homeostāze}}$ pārnese ar ATP^{4-} enzīmiem.

Katrs no trim 3 P atomiem (α , β , vai γ) kalpo kā elektrofilis mērķis nukleofilai reakcijai ar iezīmētu nukleofilu R^{18}O . Nukleofīli ir spirti (R-OH), karboksil grupas (RCOO^-), vai fosfo-anhidrīdi (mono nukleozīdi vai difosfāti, piemēram).

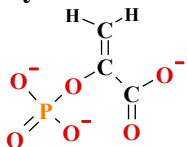
(a) Nukleofilā reakcijā, kad pozīcijas skābekļa O atoms skābekļa tiltiņā ^{18}O , tad produktos iindicējās iezīme, kā grupa kas pārnests no ATP^{4-} ir fosforil $^+\text{PO}_3^{2-}$, nevis fosfāta $^{18}\text{OPO}_3^{2-}$.

(b) Reakcija beta pozīcija pārnese AMP un realizējas piro-fosforil pārnese (nevis piro-fosfātu) grupu pie nukleofilā.

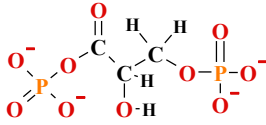
(c) Reakcija gamma pozīcijā parvieto $\text{PP}_i = ^+\text{PO}_2^- - \text{O} - \text{PO}_3^{2-}$ un pārnese adenilil grupu pie nukleofila.

Homeostāzes aprēķinos bioķīmiskās konstantes ūdenim $[H_2O]=55,3 M$, fizioloģiskā pH=7,36 hidronija jonu koncentrācija $[H_3O^+]=10^{-7,36} M$ un standarta termodinamiskā temperatūra $T=298,15 K$ ir iekļautas Lehningera līdzsvara konstanšu $K_{Lehninger}$ vērtībās kā principi bioķīmijā publicētajos izdevumos.

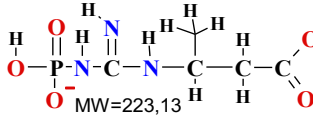
Table 1-5. Lehningera homeostāzes konstantēs $K_{Lehninger}$ iekļauti $[H_2O]$ $[H_3O^+]$, T līdzsvara konstantēs K_{eq}

1. **PyruvEnolP³⁻+H₂O=>H₃CC=OCOO⁻+HPO₄²⁻**;


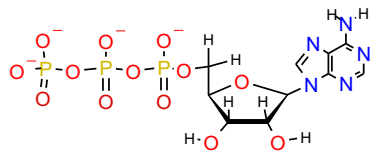
$$\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(69902464988) = -61,9 \text{ kJ/mol};$$

$$K_{Lehninger} = 69902464988 = \frac{[CH_3C=OCOO^-] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2O] \cdot [PyruvEnolP^{3-}]}$$
2. **Glycerat31P⁴⁻+2H₂O=>Glycerat3P³⁻+HPO₄²⁻+H₃O⁺**;


$$\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(433562158,5) = -49,3 \text{ kJ/mol};$$

$$K_{Lehninger} = 433562158,5 = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+] \cdot [Glycerat3P^{3-}]}{[H_2O]^2 \cdot [Glycerat13P^{4-}]}$$
3. **Pcreatine²⁻+H₂O->creatine+HPO₄²⁻**;


$$\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(34145290,2951607) = -43 \text{ kJ/mol};$$

$$K_{Lehninger} = 34145290,2951607 = \frac{[creatine] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[Pcreatine^{2-}] \cdot [H_2O]}$$
4. **ATP⁴⁻+2H₂O=>ADP³⁻+HPO₄²⁻+H₃O⁺**;


$$\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(220500,2) = -30,5 \text{ kJ/mol};$$

$$K_{Lehninger} = 220500,2 = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [ADP^{3-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O]^2 \cdot [ATP^{4-}]}$$
5. **Acetyl-CoA⁴⁻+2H₂O=>CH₃COO⁻+CoA⁴⁻+H₃O⁺**;
 CoA

$$\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(317017,6) = -31,4 \text{ kJ/mol};$$

$$K_{Lehninger} = 317017,6 = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [HSCoA^{3-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O]^2 \cdot [Acetyl-CoA^{3-}]}$$
6. **Glc6P²⁻+H₂O=>Glc+HPO₄²⁻**; $\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(261,62) = -13,8 \text{ kJ/mol};$

$$K_{Lehninger} = [Glc] \cdot [HPO_4^{2-}] / [Glc6P^{2-}] / [H_2O] = 261,62 = \frac{[Glc] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[Glc6P^{2-}] \cdot [H_2O]}$$
7. **GlyGly_{aq}+H₂O=>Gly_{aq}+Gly_{aq}**; $\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(40,906) = -9,2 \text{ kJ/mol};$

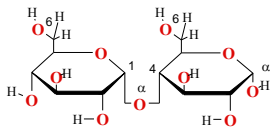
$$K_{Lehninger} = 40,906 = \frac{[H_3N^+CH_2COO^-] \cdot [Gly]^2}{[H_2O] \cdot [H_3N^+GlyGlyCOO^-] \cdot [Gly]}$$

$$\Delta G_{min} = \Delta G_{0,2M} = -6,54 \text{ kJ/mol}; K_{0,2M} = 13,994; I = 0,2 M \text{ ionic strength.}$$
8. **Glyc1P²⁻+H₂O=>Glycerol+HPO₄²⁻**; $\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(40,906) = -9,2 \text{ kJ/mol};$

$$K_{Lehninger} = 40,906 = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [Glycerol]}{[H_2O] \cdot [Glycerol1P^{2-}]}$$
9. **H₂PO₄⁻+H₂O=>HPO₄²⁻+H₃O⁺**; $\Delta G_{Lehninger} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Lehninger}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10^{-7,199}) = 6,844 \text{ kJ/mol};$

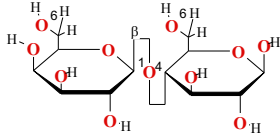
$$\frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-] \cdot [H_2O]} = K_{eq} = 1,144 \cdot 10^{-9}; 10^{-7,199} = \frac{[HPO_4^{2-}]_{\text{aqua}} \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]_{\text{aqua}}} = K_a$$

10. | $\text{Maltoze} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Glc} + \text{Glc}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{Lehninger}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(519,4) = -15,5 \text{ kJ/mol}$;



$$K_{\text{Lehninger}} = 519,4 = \frac{[\text{Glc}] \cdot [\text{Glc}]}{[\text{Maltoze}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

11. | $\text{Laktoze} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Glc} + \text{Gal}$; $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{Lehninger}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(610,35) = -15,9 \text{ kJ/mol}$;



$$K_{\text{Lehninger}} = 610,35 = \frac{[\text{Glc}] \cdot [\text{Gal}]}{[\text{Laktoze}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Ataktori, H_2O un H_3O^+ virza ATP^{4-} fosforil, piro-fosforil, un adenilil grupu parnesi

ATP^{4-} reakcijas vispārināti SN2 (bimolekulāra nucleofilā aizvietošana) nukleofilā pārnese, kurā nukleofils var būt, piemēram, skābeklis O spirtā vai karboksilātā vai kreatīna slāpekļis vai arginīna un histidīna sānu virknē. Katrs no trim 3 ATP^{4-} fosfātiem ir spējīgs nukleofilai reakcijai (Zīm. 1-10), ar atšķirīgiem produktiem.

Nukleofilā reakcija ar gamma fosfāta hidroksilu (Zīm. 1-10a). atdala ADP^{3-} un producē jaunu fosfāta esterī. Iezīmētā ^{18}O - izejvielas studijas rāda, ka skābekļa O tiltniš jaunajā savienojumā ir no hidroksila grupas, nevis no ATP^{4-} ; pārnestā grupa no ATP^{4-} ir fosforil grupa ($^{+}\text{PO}_3^{2-}$), nevis fosfāts ($^{-18}\text{OPO}_3^{2-}$). Fosforil grupas pārnese no ATP^{4-} uz glutamātu (Zīm. 1-8) vai uz glikozi (heksokināze) reakcijā iesaista ATP^{4-} γ pozīciju molekulā.

Beta fosfāta ATP^{4-} reakcijā atgala AMP^{2-} un pārnēs piro-fosforil (nevis pirofosfāta) grupu uz reaģējošo nukleofilu (Zīm. 1-10b). Piemēram, 5'-fosfo-Riboze 1-piro-fosfāta veidošana ir starpnieks atrisinājumam nukleotīdu sintēzē, mtiēk kā Ribozes reakcija ar -OH beta fosfātā.

Nukleofilā reakcijā ATP^{4-} alfa pozīcijā atdala $\text{PP}_i = ^+\text{PO}_2 - \text{O} - \text{PO}_3^{2-}$ un pārnēs adenilātu ($5' - \text{AMP}^{2-}$) kā adenilil grupu (Fig. 1-10c); reakcija ir adenililācija (a-den'i-li-laa-cija, varbūtēji visvairāk neapgūstams vārds bioķīmijas valodā). α - β fosfo-anhidrīda saites hidrolīze ūdenī atbrīvo vairāk enerģijas $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -30,5 \text{ kJ/mol}$, nekā β - γ saišu hidrolīze $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -45,6 \text{ kJ/mol}$; (Tabula 3). $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} = \text{PP}_i$ veidojas kā blakus produkts adenililācija ir hidrolīze līdz divām 2 P_i ar visur sastopamiem enzīmiem $\Delta G_{\text{Lehninger}} = -19,2 \text{ kJ/mol}$ piro-fosfāts atbrīvo un 'virza' adenililēšanas reakciju. Tur klāt paredzot tālāku enerģija efektu, abu AMP^{2-} fosfo-anhidrīda saišu hidrolīzi summārajā reakcijā. Adenililēšanas reakcijas Tā dēļ ir aprēķināti 24., 30., 31. lpp:

pp) $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{ppLehninger}} = -19,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{ppHess}} = -85,6 \text{ kJ/mol}$;

b) $\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{AMP}^{2-} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{bLehninger}} = -45,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{bHess}} = -111,45 \text{ kJ/mol}$;

Hesa enerģijas izmaiņas ir negatīvākas $\Delta G_{\text{ppbHess}} = \Delta G_{\text{ppHess}} + \Delta G_{\text{bHess}} = -85,6 - 111,45 = -197 \text{ kJ/mol}$ kā Prigožina minimizācija sasniedzot līdzsvaru: $\Delta G_{\text{ppbLehninger}} = \Delta G_{\text{ppLehninger}} + \Delta G_{\text{bLehninger}} = -45,6 \text{ kJ/mol} - 19,2 = -64,6 \text{ kJ/mol}$:

ppb) $\text{ATP}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{AMP}^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{ppbLehninger}} = -64,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{ppbHess}} = -197 \text{ kJ/mol}$;

$$K_{\text{ppbLehninger}} = \text{EXP}(-\Delta G_{\text{ppb}}/R/T) = \text{EXP}(64600/8,3144/298,15) = 207737828686 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{AMP}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{O}]^4 \cdot [\text{ATP}^{4-}]}$$

Primārie atraktori koncentrācijas $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$ un $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{(-7,36)} \text{ M}$ un Cilvēka eritrocītos pieņemot liela ātruma protolīzes homeostāzes koncentrācijas $[\text{AMP}^{2-}] = 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ATP}^{4-}] = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ un

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M} : \quad K_{\text{homeostāze}} = K_{\text{ppb}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}]^4 = 4,22 \cdot 10^{-11} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{AMP}^{2-}]}{[\text{ATP}^{4-}]}$$

Cilvēka eritrocītos : $K_{\text{homeostāze}} = 4,22 \cdot 10^{-11} \cdot 1,65^2 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 0,02 \cdot 10^{-3} / 2,25 / 10^{-3} = 1,02 \cdot 10^{-18}$ ir stipri labvēlīgāka par Prigožina līdzsvara minimumu K_{ppb} uz kuru tiecas reakcija $K_{\text{homeostāze}} \ll K_{\text{ppb}}$ pārvērtībās no izejvielām uz produktiem kā $1,02 \cdot 10^{-18} = K_{\text{homeostāze}} \ll K_{\text{ppb}} = 207737828686$ un nekad nesasniedz liela ātruma protolīzes līdzsvaru, jo homeostāze ir nelīdzsvara stāvoklis un līdzsvara stāvoklis ir atraktors nelīdzsvara stāvoklim (homeostāzei):



Piezīme: Primārie atraktori $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$ un $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ ar enzīmu neatgriezenisko reaktivitāti rada pašorganizējošu homeostāzes perfektu kārtību, kura ar liela ātruma protolīzi darbina Brauna molekulāros dzinējus uz evolūciju un izdzīvošanu.

Atraktori, $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ un $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ ar **enerģijas-piekabināšanu** veic **taukskābju** aktivāciju.

Pirmais solis **taukskābes** aktivēšanai lai **enerģiju-producētu oksidēšanā** (skat. **taukskābes** => **acil-CoA** izveidošana) vai komplekso **lipīdu** (Lipīdu biosintēze) **sintēzē** tiek tas piesaistīts **nesnejam koenzīmam A** (Zīm. 1-11). **Taukskābju** kondensācija ar **koenzīmu A** ir **endoerģiska**, bet **acil-CoA** veidošanos pārvērš **eksoerģiskā** pakāpeniska divu **2 fosforil** grupu atdalīšana no ATP^{4-} . Vispirms, **adenililāts** (AMP^{2-}) tiek pārnests no ATP^{4-} uz **karboksil** grupu **taukskābē**, veidojot jauktu **anhidrīdu** (**acil adenilātu**) un atbrīvots **PP_i**. **Coenzyme A** tiola grupu tad aizvieto **adenilāta** grupa un veido **tioesteri** ar **taukskābi**. Divu reakciju homeostāzes atraktoriem ūdeni $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$, hidroksionija jonu koncentrāciju $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ pie temperatūras $T=298,15 \text{ K}$ ir enerģētiski līdzvērtīga **eksoerģiskai** ATP^{4-} **hidrolīzei** par AMP^{2-} un **PP_i**, $\Delta G_{\text{bLehninger}}=-45,6 \text{ kJ/mol}$ un **endoerģiska**: **acyl-CoA** veidošanās $\Delta G_{\text{cLehninger}}=31,4 \text{ kJ/mol}$ un $\Delta G_{\text{c}}=-30,51 \text{ kJ/mol}$. **Acyl-CoA** veidojas enerģētiski labvēlīga **PP_i hidrolīzē** ar **piro-fosfatāzi**. **Taukskābi** aktivē abi ATP^{4-} **fosfo-anhidrīda** un

PP_i hidrolīze. Summā brīvo enerģiju izmaiņa ir aprēķināti 23., 28., 33. [lapas puse](#):

c) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HSCoA}^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{Acetyl-CoA}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{\text{cLehninger}}=31,4 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{Hess}}=105,6 \text{ kJ/mol}$;

pp) $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{ppLehninger}}=-19,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{ppHess}}=-85,6 \text{ kJ/mol}$;

b) $\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{AMP}^{2-} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{bLehninger}}=-45,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{bHess}}=-111,45 \text{ kJ/mol}$;

ppb) $\text{ATP}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{AMP}^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{ppbLehninger}}=-64,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{ppbHess}}=-197 \text{ kJ/mol}$;

Hesa enerģijas izmaiņas ir negatīvākas $\Delta G_{\text{ppbcHess}}=\Delta G_{\text{ppHess}}+\Delta G_{\text{bHess}}+\Delta G_{\text{cHess}}=-85,6-111,45+105,6=-91,45 \text{ kJ/mol}$

kā Prigožina minimizācija: $\Delta G_{\text{ppbcLehninger}}=\Delta G_{\text{ppLehninger}}+\Delta G_{\text{bLehninger}}+\Delta G_{\text{cLehninger}}=-45,6-19,2+31,4=-33,4 \text{ kJ/mol}$.

ppbc) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HSCoA}^{4-} + \text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Acetyl-CoA}^{4-} + \text{AMP}^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{\text{L}}=-33,4 \text{ kJ/mol}$;

$K_{\text{ppbc}}=\text{EXP}(-\Delta G_{\text{ppbc}}/R/T)=\text{EXP}(33400/8,3144/298,15)=710347,58=\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2[\text{AMP}^{3-}][\text{Acetyl-CoA}^{4-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ATP}^{4-}][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HSCoA}^{4-}][\text{H}_2\text{O}]^2}$

Primārie atraktori koncentrācijas $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ un $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{(-7,36)} \text{ M}$ un Cilvēka eritrocītos pieņemot liela ātruma protolīzes homeostāzes koncentrācijas $[\text{HSCoA}^{4-}]=[\text{Acetyl-CoA}^{4-}]$ un $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=10^{-4} \text{ M}$:

$K_{\text{Homeostāze}}=K_{\text{ppbc}}[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}]^2=710347,6*10^{-7,36}/55,3^2=0,0000101229=\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2[\text{AMP}^{3-}][\text{Acetyl-CoA}^{4-}]}{[\text{ATP}^{4-}][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HSCoA}^{4-}]}$

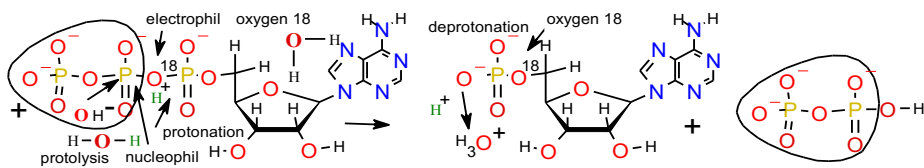
$K_{\text{homeostāze}}=0,0000101229*1,65^2*10^{(-3*2)}*0,02*10^{(-3)}/2,25/10^{(-3)}/10^{(-4)}=2,45*10^{-9}$ ir stipri labvēlīgāka par Prigožina līdzsvara minimumu K_{ppbc} uz kuru tiecas reakcija $K_{\text{homeostāze}} \ll K_{\text{ppbc}}$ pārvērtībās no izejvielām uz produktiem kā $2,45*10^{-9} = K_{\text{homeostāze}} \ll K_{\text{ppbc}}=710347,58$ un nekad nesasniedz liela ātruma protolīzes līdzsvaru, jo homeostāze ir nelīdzsvara stāvoklis un līdzsvara stāvoklis ir atraktors nelīdzsvara stāvoklim (homeostāzei):



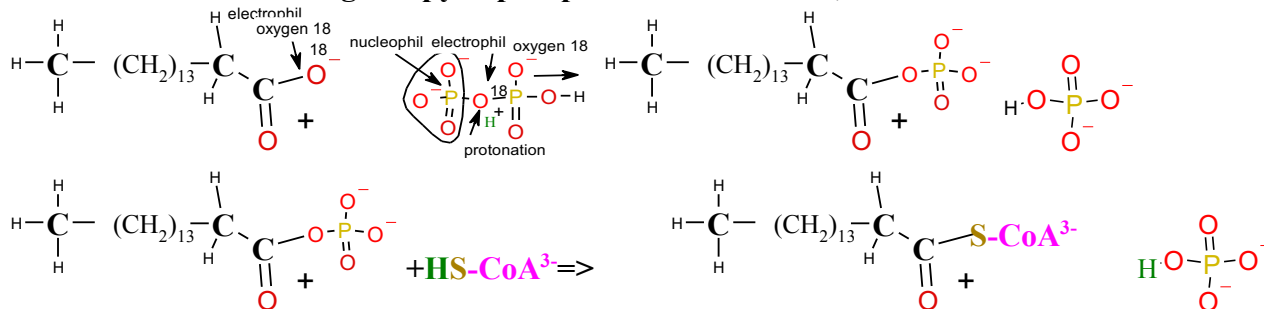
Piezīme: Primārie atraktori $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ un $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ ar enzīmu neatgriezenisko reaktivitāti rada pašorganizējošu homeostāzes perfektu kārtību, kura ar liela ātruma protolīzi darbina Brauna molekulāros dzinējus uz evolūciju un izdzīvošanu.

Atraktori, $[H_2O]=55,3$ M un $[H_3O^+]=10^{-7,36}$ M veic **aminoskābju AAc** funkcionālu aktivāciju **AAcCoA**.

Aminoskābju aktivēšana pirms to **polimerizācijas** **polipeptīdu virknē** (skatīt **tRNS amino-acilēšanu**) pavada analogu reakciju kārtība, kurā **transporta RNS** molekula sadarbojas ar **koenzīmu A**. Nelabvēlīgu $K_{abcEq} < 1$ ATP^{4-} hidrolīzi par AMP^{2-} un PP_i ($HP_2O_7^{2-}$) atraktori pārvērš labvēlīgā aktivētā Lehningera $K_{abcLehninger} > 1$ konstantē, kura darbina **jāntārpinā** ATP^{4-} kā enerģijas avotu producējot gaismas spīdēšanu.



Palmitate $\Rightarrow PP_i^{2-}$ —**inorganic pyro-phosphatase** $\Rightarrow 2 HPO_4^{2-}$;



Tio-estera saitē **akumulējas** daļa no "investētās" ATP^{4-} enerģijas.

Zīmējums 1-11. Adenilēšanas reakcijā **tauskābe** aktivējas. Abas **fosfo-anhidrīda** ATP^{4-} saites hidrolizējas veidojoties **palmitoil-koenzīmam A**. Vispirms **1.**, ATP^{4-} atdala **adenilātu** (AMP^{2-}), veidojot **tauskābes acil-adenilātu** un atbrīvo PP_i , kuru **hidrolizē piro-fosfatāze**. "Enerģizētā" **tauskābes acil** grupa tad tiek pārnesta uz **koenzīmu A** ($HS-CoA^{3-}$), ar reakcijām **c, b, pp**:

Atraktori, $[H_2O]=55,3$ M un $[H_3O^+]=10^{-7,36}$ M rada **palmitāta** funkcionālo aktivitāti $PalmitCoA^{4-}$.

Ūdens $[H_2O]=55,3$ M un fizioloģiskā $pH=7,36$ hidroksonija jonu koncentrācija $[H_3O^+]=10^{-7,36}$ M temperatūrā $T=298,15$ K veido labvēlīgu Lehningera konstantes $K_{Lehninger}$ vērtību ar simt procentīgu iznākumu. Atraktori pārvērš nelabvēlīgu reakciju $K_c=0.000002194$ par labvēlīgu līdzsvaru $K_{ppbcLehninger} = 459474,77$ ar negatīvu brīvās enerģijas izmaiņām $\Delta G_{ppbcLehninger} = -32,32$ kJ/mol.

c) $CH_3(CH_2)_{14}COO^- + H_3O^+ + HSCoA^{4-} \Rightarrow PalmitCoA^{4-} + 2H_2O$; $\Delta G_{aLehninger} = 32,5$ kJ/mol; $\Delta G_{aHess} = 112,5$ kJ/mol;

b) $ATP^{4-} + 2H_2O \Rightarrow AMP^{2-} + HP_2O_7^{3-} + H_3O^+$; $\Delta G_{bLehninger} = -45,6$ kJ/mol; $\Delta G_{bHess} = -111,45$ kJ/mol;

pp) $HP_2O_7^{3-} + 2H_2O \Rightarrow HPO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $\Delta G_{ppLehninger} = -19,2$ kJ/mol; $\Delta G_{ppHess} = -85,6$ kJ/mol;

Hesa enerģijas izmaiņas ir negatīvākas $\Delta G_{ppbcHess} = \Delta G_{ppHess} + \Delta G_{bHess} + \Delta G_{cHess} = -85,6 - 111,45 + 112,5 = -84,55$ kJ/mol

kā Prigožina minimizācija: $\Delta G_{ppbcLehninger} = \Delta G_{ppLehninger} + \Delta G_{bLehninger} + \Delta G_{cLehninger} = 32,5 - 45,6 - 19,22 = -32,32$ kJ/mol.

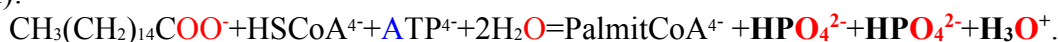
ppbc summa: $CH_3(CH_2)_{14}COO^- + HSCoA^{4-} + ATP^{4-} + 2H_2O = PalmitCoA^{4-} + AMP^{2-} + HPO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + H_3O^+$;

$$K_{ppbc} = \exp(-\Delta G_{ppbc}/R/T) = \exp(32320/8,3144/298,15) = 459474,77 = \frac{[HPO_4^{2-}]^2 [AMP^{2-}] [Palmitate-CoA^{4-}] [H_3O^+]}{[CH_3(CH_2)_{14}COO^-] [HSCoA^{4-}] [ATP^{4-}] [H_2O]^2}$$

Primārie atraktori koncentrācijas $[H_2O]=55,3$ M un $[H_3O^+]=10^{(-7,36)}$ M un Cilvēka eritrocītos pieņemot liela ātruma protolīzes homeostāzes koncentrācijas $[HSCoA^{4-}] = [Acetyl-CoA^{4-}]$ un $[CH_3COO^-] = 10^{-4}$ M :

$$K_{Homeostāze} = K_{ppbc} [H_3O^+] / [H_2O]^2 = 459474,77 * 10^{(-7,36)} / 55,3^2 = 0,0000065586 = \frac{[HPO_4^{2-}]^2 [AMP^{2-}] [Palmitate-CoA^{4-}]}{[CH_3(CH_2)_{14}COO^-] [HSCoA^{4-}] [ATP^{4-}]}$$

$K_{homeostāze} = 0,0000065586 * 1,65^2 * 10^{(-3*2)} * 0,02 * 10^{(-3)} / 2,25 / 10^{(-3)} / 10^{(-4)} = 1,59 * 10^{-9}$ ir stipri labvēlīgāka par Prigožina līdzsvara minimumu K_{ppbc} uz kuru tiecas reakcija $K_{homeostāze} \ll K_{ppbc}$ pārvērtībās no izejvielām uz produktiem kā $1,59 * 10^{-9} = K_{homeostāze} \ll K_{ppbc} = 459474,77$ un nekad nesasniedz liela ātruma protolīzes līdzsvaru, jo homeostāze ir nelīdzsvara stāvoklis un līdzsvara stāvoklis ir atraktors nelīdzsvara stāvoklim (homeostāzei):

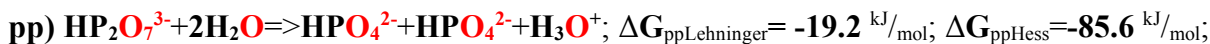
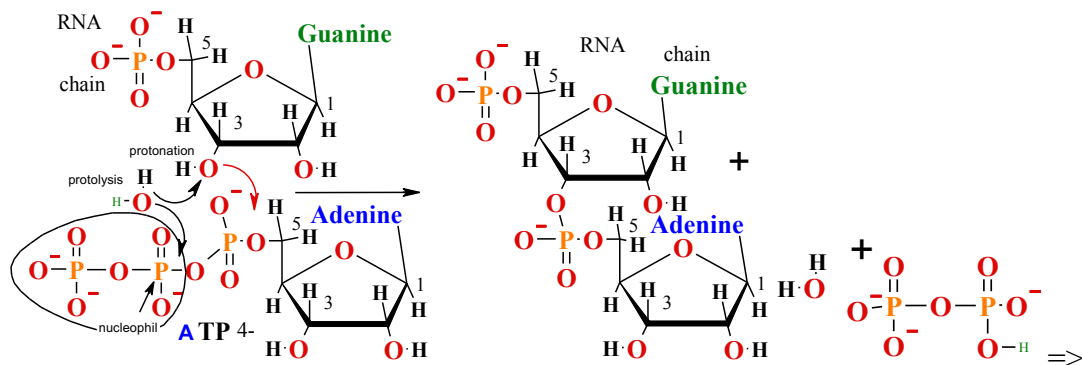
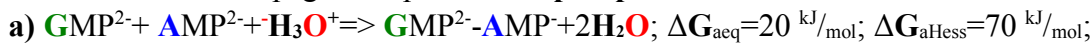


Piezīme: Primārie atraktori $[H_2O]=55,3$ M un $[H_3O^+]=10^{-7,36}$ M ar enzīmu neatgriezenisko reaktivitāti rada pašorganizējošu homeostāzes perfektu kārtību, kura ar liela ātruma protolīzi darbina Brauna molekulāros dzinējus uz evolūciju un izdzīvošanu.

Informatīvo makro molekulu sintēzi virza atraktori, $[\text{H}_2\text{O}]=55,3457 \text{ M}$ un $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$

Atraktori pārvērš nelabvēlīgu reakciju par labvēlīgu homeostāzē $K_{\text{Homeostāze}} < 1$ ar tieksmi uz $K_{\text{equilibrium}} > 1$.

Kad vienkāršas izejvielas tiek apvienotas **lielmolekulāros savienojumos (LMS) polimēros iekodētā secībā** (DNS, RNS, olbaltumvielas), informācijas pārvērtības ceļus detalizētās studijas uzrāda **brīvās enerģijas ΔG ieguldījumu** divējādi kā **monomēru vienību kondensācijā** un **iekodētas secības** programmas radīšanā un nolasīšanā. Izejvielas DNS un RNS sintēzē darbojas **nukleozīdu trifosfāti**, un **polimerizāciju** pavada **fosfo-anhidrīda** saites hidrolīze starp α un β fosfātiem, ar PP_i atbrīvošanu (Zīm. 1-12). No apkārtnes pārnestie uz augošo **polimēru** šajās reakcijās ir **adenilāts (AMP^{2-})**, **guanilāts (GMP^{2-})**, **citidilāts (CMP^{2-})**, vai **uridilāts (UMP^{2-})** RNS sintēzē un to **deoksi** analogi (ar TMP^{2-} UMP^{2-} vietā) **DNS sintēzē**. Kā minēts iepriekš, **aminoskābes** aktivēšana olbaltumvielas **sintēzei** iesaistīta ar **adenilāta** grupas dotēšana no ATP^{4-} , un saskatāmi olbaltumvielu **sintēzē ribosomas** metabolismā atsevišķi **soļi** pavadīti arī ar GTP^{4-} **hidrolīzi**. Visos gadījumos **eksoerģiska** dalīšanās **nukleozīda trifosfātā** ir sakabināta ar **endoerģisku** procesu **sintezējot polimēra īpašo secību**. RNS virkne pagarinās par vienu **--pG+pA** :



Zīmējums 1-12. Nukleozīda trifosfātu ATP^{4-} RNS sintēze. Ar katru pievienoto **nukleozīda mono-fosfātu** pie pagarināmās virknes, viens PP_i^{2-} atbrīvojas un **hidrolizējas** par diviem 2 fosfātiem HPO_4^{2-} no diviem 2 fosfo-anhidrīdu saitēm katrs **nukleotīds** piesaista brīvo enerģiju ΔG veidojot saites RNS **polimērā** un sakārtojot **īpašo nukleotīdu secību**.

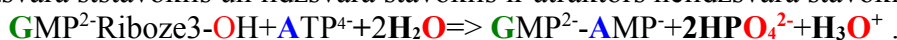
$\text{GMP}^{2-} - \text{Riboze-3-OH} + \text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{GMP}^{2-} - \text{AMP} + 2\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G = -X? \text{ kJ/mol}$; negatīvs kā Prigožina minimums brīvās enerģijas izmaiņai: $\Delta G_{\text{abpp}} = \Delta G_{\text{a}} + \Delta G_{\text{bLehninger}} + \Delta G_{\text{ppLehninger}} = 20 - 45,6 - 19,22 = -44,8 \text{ kJ/mol}$.

$$K_{\text{abpp}} = \exp(-\Delta G_{\text{abpp}}/R/T) = \exp(44820/8,3144/298,15) = 71151394 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{GMP}^{2-} - \text{PhosphoAdenine}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{GMP}^{2-} - \text{Ribose-3-OH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Primāro atraktoru koncentrācijas $[\text{H}_2\text{O}]=55.3 \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ un cilvēka eritrocītos liela ātruma protolīzē, pieņemot, homeostāzes koncentrācijas ir $[\text{GMP}^{2-}]=[\text{GMP}^{2-} - \text{AMP}]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]=1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ rodas funkcionāli aktivēti nukleotīdi līdzīgi kā **Adenīns** ko apzīmē par ATP^{4-} :

$$K_{\text{Homeostasis}} = K_{\text{abpp}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 71151394 \cdot 10^{(-7,36)}/55,3^2 = 0,0010156245 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{GMP}^{2-} - \text{PhosphoAdenine}]}{[\text{ATP}^{4-}] \cdot [\text{GMP}^{2-} - \text{Ribose-3-OH}]}$$

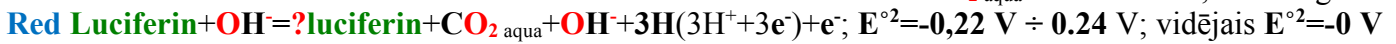
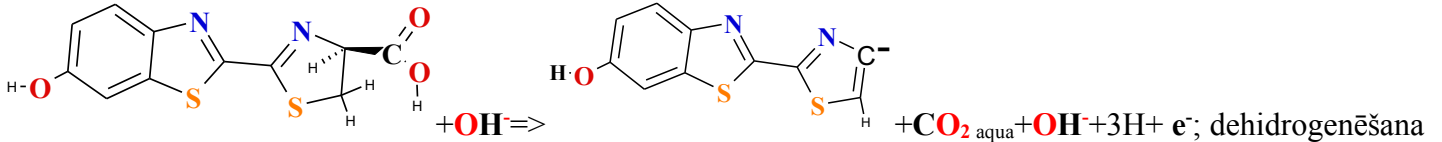
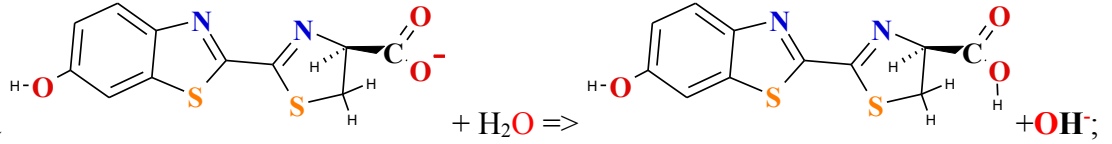
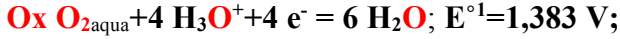
$K_{\text{homeostasis}} = 0,0010156245 \cdot 1,65^2 \cdot 10^{(-3 \cdot 2)}/2,25/10^{(-3)} = 0,000001228905645$ ir stipri labvēlīgāka par Prigožina līdzsvara minimumu K_{ppbc} uz kuru tiecas reakcija $K_{\text{homeostāze}} \ll K_{\text{ppbc}}$ pārvērtībās no izejvielām uz produktiem kā $0,000001229 = K_{\text{homeostasis}} \ll K_{\text{ppbc}} = 71151394$ un nekad nerasniedz liela ātruma protolīzes līdzsvaru, jo homeostāze ir nelīdzsvara stāvoklis un līdzsvara stāvoklis ir atraktors nelīdzsvara stāvoklim (homeostāzei):



Piezīme: Primārie atraktori $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ un $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ ar enzīmu neatgriezenisko reaktivitāti rada pašorganizējošu homeostāzes perfektu kārtību, kura ar liela ātruma protolīzi darbina Brauna molekulāros dzinējus uz evolūciju un izdzīvošanu.

Jāntārpiņa spīdēšana: gaismas fotoni ATP⁴⁻ iedarbībā

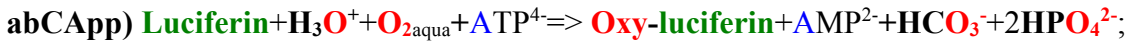
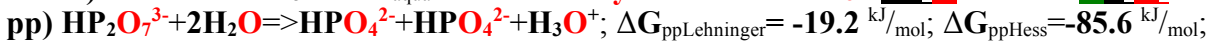
Bioluminiscencei nepieciešami ievērojami enerģijas ΔG apjomi. ATP⁴⁻ tiek lietots četrās kopīgās reakcijās pārvēršot ķīmisko enerģiju ΔG gaismas fotonu enerģijā $E_{\text{fotons}} = -h\nu$. Liela ātruma protolīzes atraktori funkcionāli aktivē molekulas izstarojot gaismu un spīdēšanu ar enerģiju $E_{\text{fotons}} = -h\nu$. Protolītiska hidrolīze iesaista reakcijās ATP⁴⁻, piro-fosfātu, CO₂_{aqua}. Molekulārs skābeklis O₂_{aqua} un luciferāze veic luciferīna daudz pakāpju oksidatīvu dekarboksilēšanu par oksī-luciferīnu emitējot gaismu $-h\nu$. Luciferīnu reģenerē no oksī-luciferīna sērijā secīgās reakcijās. Daži ATP⁴⁻ piko-moli (10⁻¹² mol) ir nomērāma producētās $-h\nu$ gaismas uzliesmojuma Ψ intensitāte $I = k \cdot [\text{ATP}^{4-}]$ nedaudz minūšu apjomā. Jāntārpiņu:



E°₂_{H2O} = -0 + 0,0591/4 * log([H₂O]²) = -0 + 0,0591/4 * log(55,3333²) = -0 + 0,0515 = -0,0515 V

ΔE° = E°₂_{H2O} - E°₁ = 0,0515 - 1,383 = -1,3315 V, n is 2;

ΔG_{eqAerobic} = ΔE° * F * n = -1,3315 * 4 * 96485 / 1000 = -R * T * ln(K_{eq}) = -514 kJ/mol



Energy: ΔG_{abCApp} = ΔG_a + ΔG_{bLehninger} + ΔG_{CA} ΔG_{ppLehninger} = -513,879 - 45,6 + 60,14 - 19,22 = -518,56 kJ/mol.

K_{abCApp} = exp(-ΔG_{abpp}/R/T) = exp(518560/8,3144/298,15) = 7,06 * 10⁹⁰ = $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2 [\text{AMP}^{2-}] [\text{HCO}_3^-] [\text{Oxy Luciferin}]}{[\text{ATP}^{4-}] [\text{Luciferin}] [\text{O}_2] [\text{H}_3\text{O}^+]}$

Primārie atraktori koncentrācijas [H₂O] = 55,3 M un [H₃O⁺] = 10^{-(7,36)} M un Cilvēka eritrocītos pieņemot liela ātruma protolīzes homeostāzes koncentrācijas [AMP²⁻] = 0,02 * 10⁻³ M, [ATP⁴⁻] = 2,25 * 10⁻³ M, arteriālās asinis [O₂_{aqua}] = 6 * 10⁻⁵ M, [HPO₄²⁻] = 1,65 * 10⁻³ M, [] = 0,0154 M:

K_{Homeostasis} = K_{abCApp} / [H₃O⁺] = 7,06 * 10⁹⁰ / 10^{-(7,36)}} = 1,617 * 10⁹⁸ = $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2 [\text{AMP}^{2-}] [\text{HCO}_3^-] [\text{Oxy Luciferin}]}{[\text{ATP}^{4-}] [\text{Luciferin}] [\text{O}_2]}$

K_{homeostasis} = 1,617 * 10⁹⁸ * 1,65² * 10^{-(3*2)}} * 0,02 * 10^{-(3)}} * 0,0154 / 2,25 / 10^{-(3)}} = 1,617 * 10⁸⁸ ir stipri labvēlīgāka par Prigožina līdzsvara minimumu K_{abCApp} uz kuru tiecas reakcija K_{homeostāze} << K_{abCApp} pārvērtībās no izejvielām uz produktiem kā 1,617 * 10⁸⁸ = K_{homeostasis} << K_{abCApp} = 7,06 * 10⁹⁰ un nekad nesasniedz liela ātruma protolīzes līdzsvaru, jo homeostāze ir nelīdzsvara stāvoklis un līdzsvara stāvoklis ir atraktors nelīdzsvara stāvoklim (homeostāzei):



Piezīme: Primārie atraktori [H₂O] = 55,3 M un [H₃O⁺] = 10^{-7,36} M ar enzīmu neatgriezenisko reaktivitāti rada pašorganizējošu homeostāzes perfektu kārtību, kura ar liela ātruma protolīzi darbina Brauna molekulāros dzinējus uz evolūciju un izdzīvošanu.

Atraktori ģenerē ATP^{4-} funkcionālo aktivitāti transportam un muskuļu kontrakcijai

ATP^{4-} piegādā enerģiju ΔG jonu un molekulu transportam šķērsojot membrānas sasniedzot citus ūdens nodalījumus. Osmozē pretēji un transportam lejup pa gradientu. Transporta procesi ir divas trešdaļas 2/3 pēc patērētās enerģijas atpūtā. Na^+ un K^+ caur plazmas membrānu sūknē $\text{Na}^+\text{K}^+\text{ATPāze}$. Transporta Na^+ un K^+ cikliska fosforilēšana ar ATP^{4-} rezultējas pārvērtībā no ATP^{4-} uz ADP^{3-} un P_i bet ATP^{4-} hidrolīzes brīvās-enerģijas izmaiņa ΔG virza cikliskas konformācijas izmaiņas olbaltumvielā, kas rezultējas Na^+ un K^+ jonu antiparalēlā pumpēšanā cauri membrānai.

Skeletālo muskuļu šūnu kontraktīvajā sistēmā miozīns un aktīns specializējušies pārnest ATP^{4-} ķīmisko enerģiju ΔG kustībā. ATP^{4-} hidrolīzes reakciju cikli kontrakciju kustību dzinēji. ATP^{4-} cieši piesaistās pie miozīna, noturot olbaltumvielu konformācijā. ATP^{4-} hidrolīze par ADP^{3-} un P_i disociē no olbaltumvielas, ļaujot relaksēties otrajā konformācijā līdz piesaistās cita ATP^{4-} molekula. ATP^{4-} saistīšanās un sekojoša hidrolīze (miozīna ATPāze) lieto enerģiju ΔG kas darbina cikliskas miozīna galvas konformācijas. Daudzu individuālu miozīna molekulu konformāciju izmaiņas summējas miozīna šķiedru soļošanā pa aktīna filamentu (pavedienu, diegu), kuri summējas muskuļa šķiedru makroskopiskā kontrakcijā.

Piezīme: Mwhānisko kustību producētais ATP^{4-} patēriņš tiek funkcionāli aktivēts ar primāriem protolīzes atraktoriem $[\text{H}_2\text{O}]=55.3 \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7.36} \text{ M}$ un ar neatgriezenisku enzīmu reaktivitāti rada perfektu pasārģanizēšanās kārtību homeostāzē, kuru ar liela ātruma protolīzi darbina Brauna molekulāros dzinējus evolūcijai un izdzīvošanai.

Koncentrācijas gradientu $[\text{ATP}^{4-}]/[\text{ADP}^{3-}]$ ģenerēšana nukleotīdiem visu veidu šūnās

Nukleozīdu trifosfātos GTP^{4-} , UTP^{4-} , un CTP^{4-} un visos de-oksi-nukleozīdu tri-fosfātos dATP^{4-} , dGTP^{4-} , dTTP^{4-} un dCTP^{4-} ir ģenerēti un uzturēti kā nukleozīdu trifosfāti NTP^{4-} veidojas ar fosforil grupu pārnesei pie atbilstoša nukleozīda difosfāta (NDPs) un mono-fosfāta NMPs.

ATP^{4-} ir primārais lielas enerģijas fosfāta savienojums producēts katabolisma procesos glikolīzē, oksidatīvajā fosforilēšanā, un foto-sintēzes šūnās, foto-fosforilēšanā. Specifiski enzīmi kināzes pārnesei fosforil grupu no ATP^{4-} uz citu nukleotīdu. Nukleozīda difosfāta kināze visās šūnās Mg^{2+} koordinētas protolīzes aktivētas pārnesei fosforila grupu ($^+\text{PO}_3^{2-}$):



Homeostāzes kārtības natgriezeniskumsveido augstu $[\text{ATP}^{4-}]/[\text{ADP}^{3-}]$ attiecību ar protolīzes aktivētiem atraktoriem ūdens $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$, fizioloģisko $\text{pH}=7,36$ hidroksionija jonu koncentrāciju $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ virza uz labvēlīgu homeostāzes konstanti kā negatīvu enerģijas $\Delta G_{\text{Homeostāzes}} = -X < 0$ vērtību:

$K_{\text{Homeostāzes}} = \exp(-\Delta G_{\text{Homeostāzes}}/R/T) = \exp(X/8,3144/298,15) = KX > 1$ konstante lielāka par vienu, pateicoties NTPs un dNTPs ģenerēšanai. Enzīms katalizē divpakāpju fosforil pārnesei:

1. fosforil grupu pārnese no ATP^{4-} uz aktīvo-vietu Histidīna atlikumā producē fosfo-enzīma starpproduktu. Otrkārt, tad fosforil grupa pārnese no P-His atlikuma uz NDP^{3-} akceptoru. Jo enzīms ir nespecifisks attiecībā pret nukleotīda bāzi (A, G, U, C, T) nukleotīdā NDP^{3-} un darbojas vienādi uz dNDPs un NDPs. Tas spēj sintezēt visus NTPs un dNTPs, veidojot no atbilstošā NDPs un piegādājot reakcijā ATP^{4-} .

Kad ADP^{3-} akumulējas kā fosforil grupas pārnese rezultāts no ATP^{4-} , tas ir kad enerģiski notiek muskuļu kontrakcijas, ADP^{3-} iejaucas ATP^{4-} -atkarīgā kontrakcijā. Adenilāta kināze koordinējot Mg^{2+} magnija jonu katalizē un aizvāc pārstrādājot ADP^{3-} reakcijā audzējot lielāku koncentrācijas gradientu $[\text{ATP}^{4-}]/[\text{ADP}^{3-}]$:



Koncentrācijas gradienta $[\text{ATP}^{4-}]/[\text{ADP}^{3-}]$ ģenerēšana palielina ATP^{4-} molekulu funkcionālo aktivitāti un kā protolīzes aktivēts atraktors virza dzīvības procesus homeostāzē. Šī reakcija ir atgriezeniska, tā kā enzīms var arī pārvērst AMP^{2-} (producējot piro-fosforilu vai adenilil grupas pārnesei no ATP^{4-}) par ADP^{3-} , kurš tad var tikt fosforilēts par ATP^{4-} caur kādu no katabolisma pārvērtību ceļiem. Līdzīgi enzīms, guanilāta kināze, pārvērs GMP^{2-} par GDP^{3-} patērējot ATP^{4-} . Šādos pārvērtību ceļos brīvā enerģija ΔG akumulējas katabolisma produktos ģenerējot koncentrācijas gradientus $[\text{ATP}^{4-}]/[\text{ADP}^{3-}]$, kuri tiek lietoti, lai piegādātu šūnām visas nepieciešamās NTPs un dNTPs molekulas atbilstoši to koncentrācijām.

References.

1. [David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics .90th ed. Taylor and Francis Group LLC; 2010 .](#)
2. Prigogine I, Defey R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green & co ©; 1954.
3. Prigogine I, Nicolis G. Self-Organization in Non-Equilibrium Systems. Wiley, 1977.
4. [Prigogine I. Time, Structure and Fluctuations. Lecture, The Nobel Praise in Chemistry; 1977.](#)
5. [Kuman M. New light on the attractors creating order out of the chaos. *Int J Complement Alt Med.* **11**\(6\), 337, \(2018\) ;](#)
6. [Nelson DL, Cox MM. Lehninger Principles of Biochemistry. 5th ed. New York: W.H. Freeman and company; 2008.](#)
7. [Xing W, Yin G, Zhang J. Rotating Electrode Method and Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Elsevier*; 6 \(2014\) .](#)
8. [Alberty RA. Biochemical Thermodynamic's : Applications of Mathematics. John Wiley & Sons, Inc. 1-463, \(2006\).](#)
9. [Pinard MA, Mahon B, McKenna R. Probing the Surface of Human Carbonic Anhydrase for Clues towards the Design of Isoform Specific Inhibitors. *BioMed Research International*; **2015**, 3 \(2015\).](#)
10. Kotz JC, Purcell KF. Chemistry and chemical reactivity. Saunders College Publishing; 1991.
11. [White VM. THE CARBON CYCLE, ISOTOPES, AND CLIMATE I and II. Lectures 37, 38; 2003 .](#)
12. [Hanania J, Pomerantz C, Stenhouse K, Toor J, Donev J. Carbon cycle. University of Calgary's 2020 .](#)
13. [Der wohltemperierte Planet. *Der Spiegel.* 2007 Nr.19:148-154. German .](#)
14. [Kaksis A. The Biosphere Self-Organization Attractors drive perfect order homeostasis reactions to link bioenergetic with functionally activate oxygen and carbon dioxide molecules. 7th International Conference on New Trends in Chemistry September 25-26, 2021.27-32.](#)