

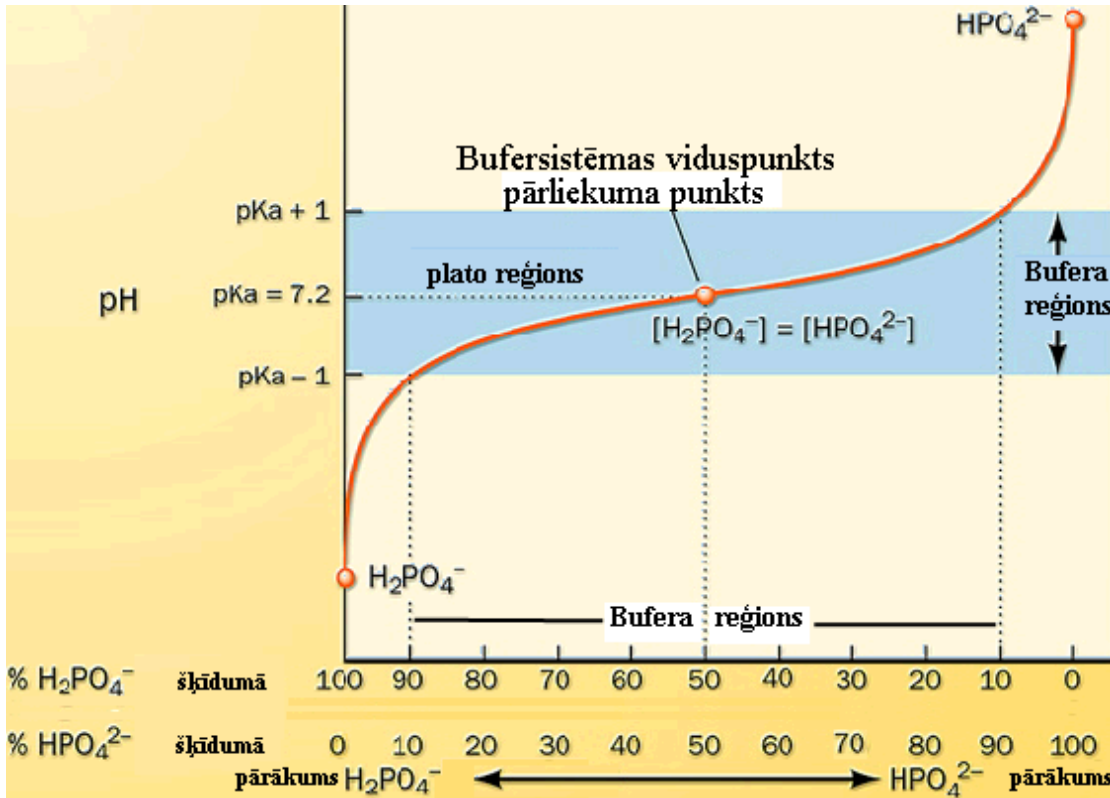
Protolītisko skābju 1.lpp līdzsvāri BUFERŠĶĪDUMI. Brensteda liela ātruma protolīze **ūdenī**.

Trīs bufersistēmas homeostāzē tiecas uz Prigožina atraktoru **pH** vērtību **7,36** veidotu no divuām dominējošām fosfātu un bikarbonāta bufera sistēmām ar **pārlikuma punktu** vidū $pK_a=7,199$ un $pK_a=7,0512$. Tās rada protonētus amīnus $-NH_3^+$ un deprotonētus karboksilātus $-COO^-$ enzīmu funkcionālai aktivitātei olbaltumvielās, aminoskābēs, karbonskābēs un amīnos ar platjoslas klusējošu intervālu no $pH=6 \div 7,36$.

1. Fosfāta $H_2PO_4^- + H_2O + \Delta G + Q \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ un 2. bikarbonāta $CO_{2(aqua)} + 2H_2O \xrightleftharpoons{CA} H_3O^+ + HCO_3^-$ buferi pēc [CRC datiem 2010](#) $I=0,25$ M ir ar klasisko K_a un termodinamisko K_{eq} skābes konstanti izteiksmēs:

1. Dihydrogenfosfāta bufersistēmu veido fosfāti, pirofosfāti, fosfātu esteri kā, piemēram, ATF utt.

ar atšķirīgu skaitu par vienu H^+ deprotonētu $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$, kur **vāja skābe** satur lielāku



skaitu ūdeņraža atomu, un tāpēc kalpo par protonu donoru



un

deprotonēta skābe satur mazāku skaitu ūdeņraža atomu ir **bāzes forma**



Bufera reģions $\pm 1 = pH$ vienu vienību plata josla no vidus punkta pK_a . Pārlikuma vidus punktā ir maksimums bufera kapacitātei pH skalā ar pK_a vērtību: $\beta_{max} = 0.55 * C_{bufera}$;

$pK_a=7,199$; $K_a = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{-7,199}$ un $K_{eq} = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-] \cdot [H_2O]} = K_a / [H_2O] = 10^{-7,199} / 55,3 = 1,143 * 10^{-9}$;

Hendersona Haselbalha $pH = pK_a + \log \frac{[HPO_4^{2-}]_{bāze}}{[H_2PO_4^-]_{skābe}} = 7,36$ ir ar attiecību $\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 1,45$ homeostāzes izteiksmē.

2. Enzīms karboanhidrāze CA liela ātruma protolīzes atraktors biosfērā bufersistēma:



Hendersona Haselbalha vienādojums $pH = pK_a + \log(n_{bāze} / n_{skābe}) = 7,0512 + \log(n_{HCO_3^-} / n_{CO_{2(aqua)}})$.

3. Karbonskābes, taukskābes, aminoskābes (olbaltumvielas), protonēti amīni fizioloģiskā vidē $pH=7,36$:

3a. $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$; $K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_{nedis}} = 10^{-4,76}$ $K_a = 1,74 * 10^{-5}$ M = 10^{-pK_a}

3b. $AA-COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AA-COO^-$, $K_{aCOOH} = \frac{[AA-COO^-] \cdot [H^+]}{[AA-COOH]_{nedis}} = 10^{-pK_a}$ $2,0 < pK_{aAACOOH} < 4,9$;

3c. $AA-NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AA-NH_2$, $K_{aNH_3^+} = \frac{[AA-NH_2] \cdot [H^+]}{[AA-NH_3^+]_{protonēts}} = 10^{-pK_a}$; $pK_{aAANH_3^+} > 8,8$;

3d. $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3_{(aq)}$; $K_a = \frac{[H^+] \cdot [NH_3]_{(aq)}}{[NH_4^+]} = 10^{-pK_a} = 10^{-9,25}$ $K_a = \frac{10^{-14}}{1,78 * 10^{-5}} = 10^{-9,25}$ M

VĀJAS SKĀBES protolīze *Ostvalda* atšķaidīšanas likums

Buffersistēmas vājas skābes protolītiskā līdzsvara termodinamiskas studijas par pH vērtības nemainību, ja pievieno ūdeni, atšķaida un ja pievieno stipru skābi vai stipru bāzi.

1. KARBONSKĀBES protolīze

Vājas skābes un klasiska disociācija veidojot deprotonētu konjugētu bāzi: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
Nātrija acetāts ir kojugēta bāze stiprs elektrolīts $\alpha = 1$: $\text{CH}_3\text{COONa} \Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$
Nātrija acetāta jonu lielais daudzums šķīdumā neļauj disociēt etiķskābei, jo tās disociācijas produkta acetāta jonu koncentrācijas palielināšanās nobīda līdzsvaru nedisociētās etiķskābes virzienā pa kreisi. Šī iemesla dēļ disociācijas pakāpe etiķskābei tuvojas nullei $\alpha = 0$, kā necīgs pozitīvs no nulles atšķirīgs skaitlis.

Ja pievieno buferšķīdumam stipru skābi, tad stipras skābes H_3O^+ joni reaģē ar bāzi-acetātu CH_3COO^- protonējot veido vājo skābi etiķskābi: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

Tagad ir divi 2 iemesli, kāpēc bufera pH paliek konstants-nemainīgs:

1) H_3O^+ joni stipras skābes ūdens vidē) transformējas par vāju skābi CH_3COOH .

2) etiķskābes koncentrācija C palielinās šinī procesā, par stipru skābi varētu teikt, ka pH jāklūst daudz

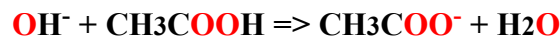
skābākam. Faktiski vāja elektrolīta (šinī gadījumā etiķskābes) disociācijas pakāpe α samazinās: $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$,

atbilstoši *Ostvalda* atšķaidīšanas likumam, palielinoties koncentrācijai C .

Šī iemesla dēļ, tā kā etiķskābes koncentrācija pieaug.

Vienkāršākā veidā, transformējot stipro skābi par vāju skābi, disociācijas pakāpe α vājai skābei noregulējas mazāka, tāpēc pH vērtība paliek konstanta.

Ja buferšķīdumam pievieno bāzi, tad stipras bāzes OH^- joni reaģē ar bufera šķīduma vājo skābi (etiķskābi):



Tagad tie paši divi 2 iemesli ir redzami praktiski konstanta pH uzturēšanai buferšķīdumā :

1) stipra bāze (OH^- joni) deprotonē vājo skābi par buferšķīduma bāzes formu - acetāta CH_3COO^- jonu,

2) etiķskābe tiek izlietota un etiķskābes koncentrācija C samazinās, *Ostvalda* atšķaidīšanas likumā $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$

disociācijas pakāpe α pieaug, kamdēļ buferšķīduma H_3O^+ jonu koncentrācija un pH paliek konstanta.

2. Protonēta AMONIJA vājas skābes NH_4^+ *Ostvalda* atšķaidīšanas likums

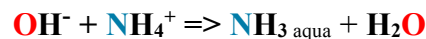
Vājas skābes NH_4^+ amonija jonu un deprotonētās formas amonjaka buferšķīdums: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3\text{aqua}$.

Amonija hlorīds, ir stiprs elektrolīts $\alpha = 1$:



Bāzes NH_3aqua protonētā forma amonija NH_4^+ jonu lielais daudzums šķīdumā neļauj protonēt amonjaku nobīda līdzsvaru deprotonētā amonjaka virzienā pa labi. Šī iemesla dēļ protonēšanas pakāpe amonjakam tuvojas nullei nesasniedzot to, kā necīgs pozitīvs no nulles atšķirīgs skaitlis $\alpha \Rightarrow 0$.

Ja buferšķīdumam pievieno bāzi, tad stipras bāzes OH^- joni reaģē ar skābes formu NH_4^+ joniem :



Šīs reakcijas iespaidā :

1) stiprās bāzes OH^- jons transformējas par deprotonētu neitālu amonjaku NH_3 ,

2) vājas skābes koncentrācija NH_4^+ samazinās, bet disociācijas pakāpes $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$ vērtība pieaug,

Līdzsvars: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3\text{aqua}$ nobīdās pa labi un H_3O^+ koncentrācija pH paliek konstants.

Ja buferšķīdumam pievieno stipru skābi, tad H_3O^+ joni protonē bāzi NH_3 transformējas par buferšķīduma skābi – amonija jonu NH_4^+ un vājas skābes koncentrācija C pieaug, bet disociācijas pakāpes $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$ samazinās,

Stipra bāze OH^- transformējas par neitrālu amonjaku NH_3aqua , bet disociācijas pakāpes $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$ palielinās,

Hendersona Hasselbalha vājas skābes protolīzes **pH VIENĀDOJUMS**

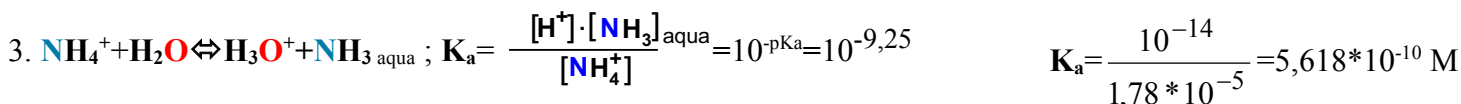
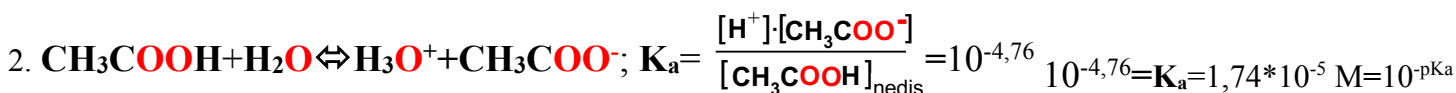
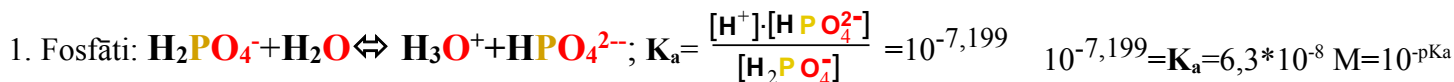
Iepriekšējās studijās noskaidrojām kāpēc bufera **pH** paliek konstants, bet to ir nepieciešams zināt, kā **pH** vienādojuma lielumi (**pK_a**, **n_{bāze}**, **n_{skāb}**) noturēs konstantu doto bufera šķīduma **pH**.

1. Hendersona Hasselbalha **pH** izteiksmes

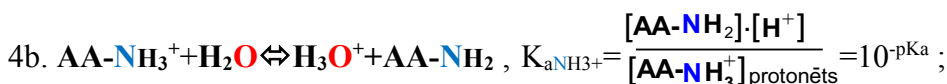
Buferšķīduma **pH** Hendersona Hasselbalha izvedums no vājas skābes deprotonēšanas līdzsvara **K_a** izteiksmes.

Cilvēka organismā pastāv četru veidu vāju skābju protolīzes ar ūdeni līdzsvāri .

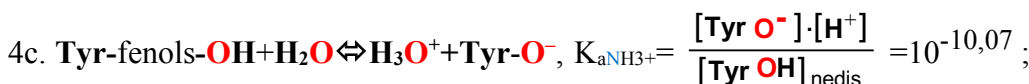
1. Fosfāta, 2. karboksila, 3. Amonija jona, 4. Aminorskābju **AA** (karboksila, protonētu amīnu, tirozīna, cisteīna).



$$2,0 < \text{p}K_{a\text{AACOOH}} < 4,9;$$



$$\text{p}K_{a\text{AANH}_3^+} > 8,8;$$



Tirozīns un cisteīns fizioloģiskā vidē **pH=7,36** ir tikai nedisociētas skābes, kuras neveido buferi



Jonu izcelsmei šķīdumā ir divi avoti: skābju protolīze un elektrolītu disociācija. Deprotonētas vājas skābes veido bāzes koncentrāciju līdzsvara konstantes **K_a** izteiksmē apzīmējot ar **C_{bāze}**:



Vājas skābes koncentrācija konstantes **K_a** izteiksmē ir **C_{skāb}**:



Aizvietojojt vājās skābes un deprotonētās skābes koncentrācijas vienādojumā **K_a** iegūstam vienādojumu :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \text{C}_{\text{bāze}}}{\text{C}_{\text{skāb}}} \text{ aprēķina } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot \text{C}_{\text{skāb}}}{\text{C}_{\text{bāze}}}. \text{ Abas vienādojuma puses logaritmējot ar mīnusu:}$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{\text{C}_{\text{skāb}}}{\text{C}_{\text{bāze}}} \text{ iegūst Hendersona Hasselbalha vienādojumu } -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{C}_{\text{bāze}}}{\text{C}_{\text{skāb}}}$$

aprēķinot **pH**: piezīme, logaritmēšanas matemātikas likumi ir **log a/b = -log b/a**

Faktori, kas ietekmē bufera sistēmas pH vērtību.

- 1) bufersistēmas veidojošās skābes stiprums (**pK_a** ir vājas skābes eksponence **K_a=10^{-pK_a}**);
- 2) deprotonētās skābes un vājās skābes daudzuma attiecība **n_{bāze}/n_{skāb}** bufera šķīduma tilpumā **V**;
- 3) buferšķīduma **pH** neietekmē atšķaidīšana. Ūdens dzeršana atstāj drošībā nemainīgu asins **pH=7.36** vērtību.
- 4) Ceturtais faktors, kas ietekmē bufera sistēmas **pH**, ir temperatūra – lielāka temperatūra palielina **K_a** lielumu un tas samazina **pH** lielumu. Lielākai vājas skābes **K_a** vērtībai atbilst mazāka **pK_a** vērtība, jo **pK_a = -log K_a**.

Dažādas izteiksmes formas pH Hendersona Hasselbalha VIENĀDOJUMĀ

Hendersona Hasselbalha **pH** buferšķīdumu veido vājas skābes un deprotonētas skābes bāzes forma.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{bāze}}}{C_{\text{skābe}}}$$

Komponentu daudzuma attiecības logaritms veido **pH** vērtību. **pH** vienādojuma formu pārveido uz molu skaita attiecību, jo molaritāte aprēķināma izteiksmē $C_M = n/V$, kurā **n** ir molu skaits un bufera sistēmas tilpums **V** ir kopīgs šķīduma komponentēm un

V var saīsināt kā kopējo tilpumu.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{bāze}}}{n_{\text{skābe}}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{bāze}} / V}{n_{\text{skābe}} / V}$$

Parasti lieto divas pudeles diviem vājas skābes un deprotonētas skābes bāzes formas šķīdumiem bufera pagatavošanai ar noteiktu **pH** vērtību, samaisot tos kopā.

Ja buferšķīdums pagatavots no diviem šķīdumiem, tad molu skaitu var aprēķināt kā $n = C'V'$, kur **C'** un **V'** ir

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C'_{\text{bāze}} \cdot V'_{\text{bāze}}}{C'_{\text{skābe}} \cdot V'_{\text{skābe}}}$$

no šķīdumu pudelēm ņemtā koncentrācija un tilpums pagatavošanai. Samaisot iegūst buferšķīdumu kopējo tilpumu $V_{\text{buf}} = V'_{\text{bāze}} + V'_{\text{skābe}}$. Šī **pH** Hendersona Hasselbalha aprēķinu formula ir visbiežāk lietotā forma praksē.

Δn_{sk} ir stipras skābes, piemēram **HCl**, molu skaits pievienots buferšķīdumam, kurš samazina bufera sistēmas

$$\text{pH}_{\text{sk}} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{bāze}} - \Delta n_{\text{sk}}}{n_{\text{skābe}} + \Delta n_{\text{sk}}}$$

Brensteda bāzes daudzumu $n_{\text{bāze}} - \Delta n_{\text{sk}}$ un palielina bufera sistēmas vājas skābes daudzumu $n_{\text{skābe}} + \Delta n_{\text{sk}}$, tā izmainot bufera sistēmas **pH** par $\Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_{\text{sk}}$

$$\text{pH}_b = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{bāze}} + \Delta n_b}{n_{\text{skābe}} - \Delta n_b}$$

lielumu, samazinot to. Stipras bāzes, piemēram **NaOH**, pievienošana izmaina bufera sistēmas **pH** lielumu palielinot to par $\Delta \text{pH} = \text{pH}_b - \text{pH}$.

BUFERŠĶĪDUMA DARBĪBAS STUDIJA

Tagad pēc **pH** vienādojumu izvedumiem var studēt bufera darbību sekojošajos skaitliskajos piemēros.

Iedomājoties, ka **0.01** mols **HCl** ir pievienots bufera sistēmai ar **0.5** molu etiķskābes un **0.5** molu nātrija acetāta saturu, **pH** lielums pirms un **pH_{sk}** lielums pēc **HCl** pievienošanas ($\text{pK}_a = 4,76$ etiķskābei) izskaitļojams sekojoši: **pH** pirms sālskābes **HCl** pievienošanas: $\text{pH} = 4,76 + \log(0,5/0,5) = 4,76 + \log 1 = 4,76 + 0 = 4,76$

Stipras skābes **HCl** pievienošana izraisa reakciju: $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \Rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$

Stipras skābes **HCl** molu skaits ir **0.01 mol**, etiķskābes molu skaits palielinās par **0.01 molu** un $n_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ samazinās par **0.01 molu**, tāpēc: **pH₁** pēc stipras skābes **HCl** pievienošanas:

$$\text{pH}_1 = 4,76 + \log((0,5 - 0,01) / (0,5 + 0,01)) = 4,76 + \log 0,996 = 4,76 - 0,002 = 4,74$$

un **pH** izmaiņa ir $\Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_2 = 0,002$.

Tanī pašā laikā, ja šo sālskābes **HCl** daudzumu pievienojot pie 1 litra tīra ūdens (tīra ūdens **pH** = 7), pēc **HCl** pievienošanas **H⁺** jonu koncentrācija būs **0.01** mols/L (jo **HCl** ir pievienota pie 1 litra **H₂O**), izveido **pH** šķīdumam: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,01 = -(-2) = 2$. Tā kā, **pH** izmaiņa ir ievērojami liela $\Delta \text{pH} = 5 = 7 - 2$.

Kā redzams, **pH** izmaiņa izsaukta ar **HCl** pievienošanu buferšķīdumā ir niecīga $\Delta \text{pH} = 0,002$, bet tīrā ūdenī, kurā buferšķīdums neeksistē tāds pats sālskābes daudzums izmaina **pH** no **pH** = 7 līdz **pH** = 2 (no neitrāla līdz stipri skābai videi ūdeni) ūdeņraža jonu koncentrācija palielinās

$\frac{[\text{H}^+]_{\text{HCl}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-2}}{10^{-7}} = 10^5 = 100000$ reizes.

BUFERKAPACITĀTE β

Vājas skābes bufera sistēmas **pH** lielums ir aprēķināms Hendersona Hasselbalha vienādojumā:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{bāze}}}{n_{\text{skāb}}}$$

kurā $n_{\text{bāze}}$ un $n_{\text{skāb}}$ ir bāze un vājas skābes ekvivalentu skaits respektīvi.

Ja buferšķīdumam pievieno skābi, tad tā reaģē ar bufera sistēmas bāzi

$n_{\text{bāze}}$ samazinās (tanī pašā laikā $n_{\text{skāb}}$ palielinās, jo vājā skābe veidojas reakcijā no bāzes).

Tas nozīmē, ka bufera sistēma nevar pretoties jebkuram daudzumam pievienotās skābes. Ja pievienotās stiprās skābes ekvivalentmolu skaits sasniedz bufera sistēmas bāzes ekvivalentmolu skaitu $n_{\text{bāze}}$, visa bāze tiks izlietota un spējīga pretoties **pH** izmaiņām bufera sistēma vairāk neeksistēs.

Tāpat arī, ja stipra bāze pievienota bufera sistēmai, tā ar bufersistēmas vājo skābi un bufera sistēma var pretoties bāzes pievienotajam daudzumam vienīgi līdz ekvivalentmolu skaitam, kas ir ekvivalents bufersistēmas vājās skābes ekvivalentmolu skaitam $n_{\text{skāb}}$.

No augstāk minētā ir secināms, ka aprēķināmais lielums, kas raksturo bufera sistēmas spēju pretoties stipras

skābes vai stipras bāzes pievienošanai, ir buferkapacitāte.
$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{buffer}}} = \left(\frac{\text{ekvivalent} \cdot \text{moli}}{\text{Litrā}} \right)$$

kur Δn ir stipras skābes vai bāzes ekvivalentmolu skaits, kas ir pievienots buferim,

ΔpH ir **pH** izmaiņa, pievienojot stipru skābi Δn_{sk} vai stipru bāzi Δn_{b} ,

V_{buffer} ir buferšķīduma tilpums, kuram pievieno stipru skābi vai bāzi.

Buferkapacitātes mērvienības ir ekvivalentmoli/Litrā. Buferkapacitāti var definēt sekojoši:

*Buferkapacitāte β rāda, cik molu stipras skābes Δn_{sk} vai stipras bāzes Δn_{b} jāpievieno pie 1 litra buferšķīduma, lai izmainītu **pH** lielumu par 1 vienību $\Delta \text{pH} = \pm 1$.*

Buferkapacitāti viduspunktā raksturo četri parametri:

1. *Buferšķīduma kopējā summārā koncentrācija $C' = C_{\text{bāze}} + C_{\text{skāb}}$.*

Buferkapacitāte β ir proporcionāla kopējai koncentrācijai $C' = C_{\text{bāze}} + C_{\text{skāb}}$.

2. *Bufera komponentu attiecība „viduspunktā” ir viens $\frac{n_{\text{bāze}}}{n_{\text{skāb}}} = 1$, sasniedzot maksimālo lielumu*

$\beta_{\text{max}} = 0.55 \cdot C'$. Hendersona Hasselbalha vienādojums bufera $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{bāze}}}{n_{\text{skāb}}}$ plato reģiona

vidus punktā vienāds ar vājas skābes konstanti $\text{pH} = \text{pK}_a$, jo $\log \frac{n_{\text{bāze}}}{n_{\text{skāb}}} = \log 1 = 0$.

3. Novirzoties no attiecības viens $n_{\text{bāze}}/n_{\text{skāb}} = 1$ „viduspunktā” abas buferkapacitāte pret stipru skābi β_{sk} un buferkapacitāte pret stipru bāzi β_{b} strauji kļūst mazākas.

Vienas vājas skābes bufera sistēmas darbības platums ir $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ divas vienības **pH**.

4. Buferkapacitātes „viduspunktā” ir simetriski vienādas $\beta_{\text{sk}} = \beta_{\text{b}}$. Pievienojot stipru skābi **pH** samazinās par $\Delta \text{pH} = -1$, bet pievienojot stipru bāzi **pH** palielinās par $\Delta \text{pH} = +1$.

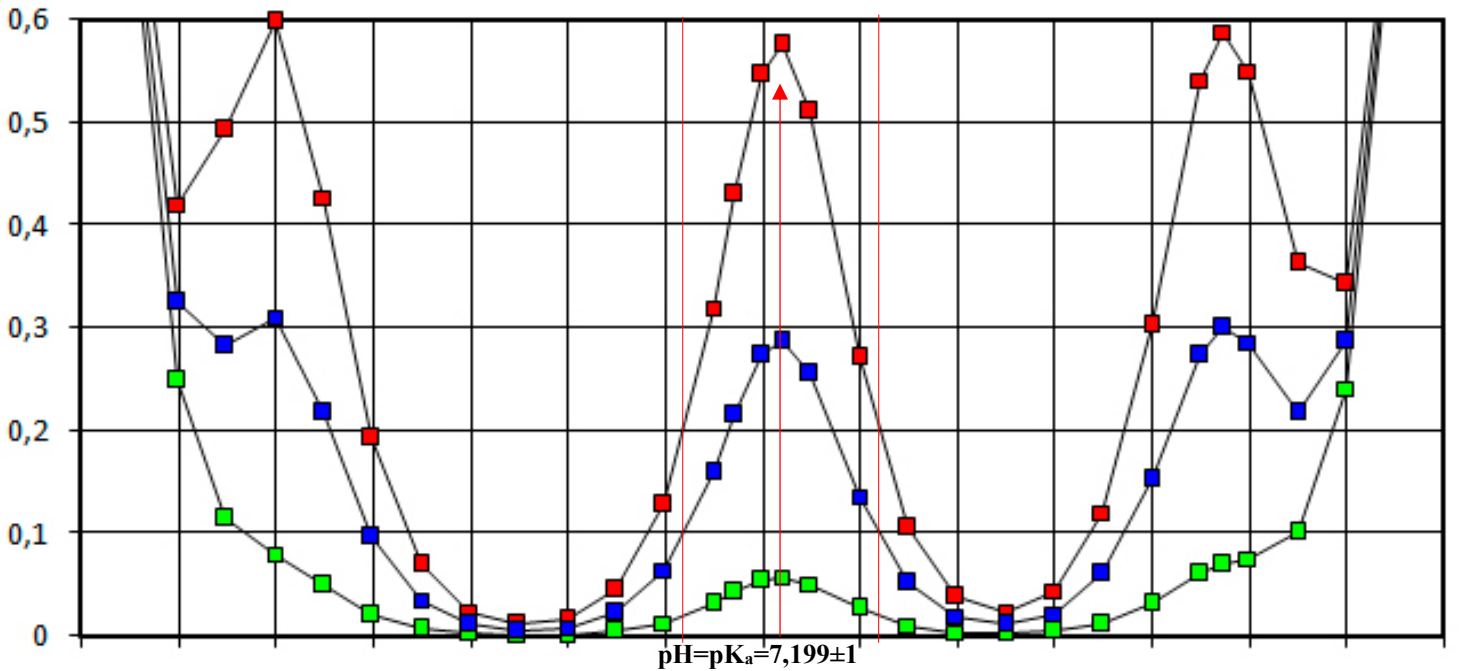
5. Aminoskābes un olbaltumvielas ar 47 pK_a konstantēm veido platjoslu bufera sistēmas ar klusējošu bufera kapacitātes neaktīvu zonu no $\text{pH} = 6$ līdz 7,36. Neaktīvajā zonā darbojas fosfāta $\text{pK}_a = 7,199$ un bikarbonāta $\text{pK}_a = 7,0512$ bufera sistēmas uzturot 7,36 **pH**.

Fosfāta bufera sistēma $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,199 + \log \frac{1,45}{1} = 7,36$$

Buferkapacitāte stipras skābes Δn_{sk} vai stipras bāzes Δn_{b} ekvivalentmoli / vienā Litrā buferšķīduma $\Delta \text{pH} = \pm 1$ β , ekv.mol/L

$$\text{pK}_a = 7,199, \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$$



Bufera viduspunkts, pārliekuma punkts $\text{pH} = \text{pK}_a = 7,199$ buferkapacitātes maksimums $\beta = 0,55$ **pH**

Bufera šķīduma koncentrācija $C_{\text{buffer}} = 1 \text{ M}$ — ■ — **sarkans**

Bufera šķīduma koncentrācija $C_{\text{buffer}} = 0,5 \text{ M}$ — ■ — **zils**

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

H_2PO_4^- vāja skābe, satur vienu ūdeņraža jonu
vairāk, tā pēc H_2PO_4^- ir vāja skābe

HPO_4^{2-} bāze ir deprotonēta vāja skābe un
satur vienu ūdeņraža jonu mazāk,
tāpēc HPO_4^{2-} ir bāze.

1) Bioloģiski nozīmīgo fosfāta bufera sistēmu ar $\text{pK} = 7,199$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$.

1a) Bioloģiski universālai fosfātu bufera sistēmai ekvivalent\ ir organisko fosforskābes esteri kā

ATF (adenozīna tri fosfāts), ADF (adenozīna di fosfāts), CTF, CDF,

GTF, GDF, TTF, TDF, UTF, UDF, NADH B₃ vitamīns, FADH₂ B₂ vitamīns, fosfo proteīni, glikozes fosfāti, fruktozes fosfāti, utt.:

Ja ir grūtības saprast struktūru pēdējām divām savienojumu grupām, atcerēsimies,

ka fosforskābes struktūrā var parādīt kā esterī fosforskābes viens

ūdeņraža atoms ir aizvietots ar organiskā spirta radikāla esterificēšanās

produktu. Praktiski estera bufera sistēma sastāv no mono aizvietotas un di

aizvietotas sāls.

Kopējā koncentrācija $0,155 \text{ M} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$ muskuļa šūnu citosolā.

2) Neaktīvais klusējošais intervāls ΔpH no 6 līdz 7,36 nepieciešami kalpo lādētu olbaltumvielu, aminoskābju karbonskābju, amīnu, fosfātu negatīvu $R-COO^-$, $HPO_4^{2-}/R-PO_4^{2-}$, pozitīvu $R-NH_3^+$ funkcionālai aktivēšanai. Līdzīgi hemoglobīnam kā garas aminoskābju polipeptīdu virknes un brīvas aminoskābes ar četrus veidus protolītisko skābju grupām sastāda 47 vaju skābju konstanšu vērtības: pK_{a-COOH} , $pK_{a-NH_3^+}$, pK_{aR} grupa:

Aminoskābes	pK_{a-COOH}	$pK_{a-NH_3^+}$	pK_{aR} grupa
Izoleicīns	2.36	9.68	
Valīns	2.32	9.62	
Leicīns	2.36	9.60	
Fenilalanīns	1.83	9.13	
Cisteīns	1.96	10.28	8.18
Metionīns	2.28	9.21	
Alanīns	2.34	9.69	
Prolīns	1.99	10.96	
Glicīns	2.34	9.60	
Treonīns	2.11	9.62	
Serīns	2.21	9.15	
Triptofāns	2.38	9.39	
Tirozīns	2.20	9.11	10.07
Histidīns	1.82	9.17	6.00
Aspartāts	1.88	9.60	3.65
Glutamāts	2.19	9.67	4.25
Aspargīns	2.02	8.80	
Glutamīns	2.17	9.13	
Lizīns	2.18	8.95	10.53
Arginīns	2.17	9.04	12.48

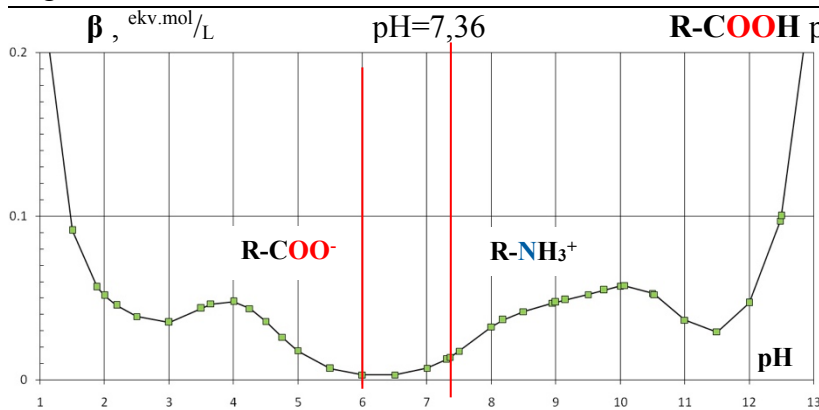
$R-COO^-$ deprotonēta karbonskābes negatīva anjona bāze grupas, protonēta pozitīvi lādēta amonija grupas $R-NH_3^+$, neitrālas fenola skābes Tyr- OH un Cys- SH neitrālas sulfhidrila grupas. Fizioloģiskajā vidē $pH=7,36 \pm 0,01$ karbonskābes grupas deprotonētas negatīvi lādētas $R-COO^-$ un amino grupas $R-NH_3^+$ protonētas pozitīvi lādētas. Tabulā dotā maksimālā pK_{a-COOH} vērtība ir mazāka par 7,36: $pK_{a-COOH} = 4,25 < 4,9$ (tauskābes) $< 7,36$ un dotā mazākā $pK_{a-NH_3^+}$ vērtība ir lielāka par 7,36 $< 9,04 = pK_{a-NH_3^+}$ 20 aminoskābēm ir četri protolītiskie pK_a līdzsvāri 47 grupās:

1. $R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + H^+$, 22 grupas no 47
2. $R-NH_3^+ \rightleftharpoons R-NH_2 + H^+$ 22+1 grupa no 47
3. Tirozīna-fenols- $OH \rightleftharpoons$ Tirozīna-fenols- $O^- + H^+$ viena grupa,
4. Cisteīns- $SH \rightleftharpoons$ Cisteīns- $S^- + H^+$ viena grupa.

Paralēlo protolītisko līdzsvaru skaita NpK_a vidējā pK_{a_vid} vērtība ir aprēķināma kā $pK_{a_vid} = (\sum pK_{aR} + \sum pK_{a-NH_3^+} + \sum pK_{a-COOH}) / NpK_a$

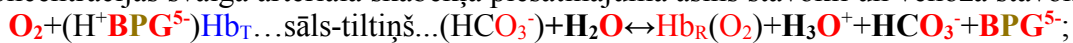
Ostvalda atšķaidīšanas likumā aprēķina pH šķīduma

$$\text{koncentrācijas } C \text{ logaritmā: } pH = \frac{pK_{a_vid} - \log C}{2} = \dots$$



$R-COOH$ pK_a vērtības atrodas intervālā no 2 līdz 4,9 un $-NH_3^+$ pK_a vērtības atrodas intervālā no 8 līdz 10. Olbaltumvielu bufera klusais intervāls no $pH=6$ līdz 7,36 bufera šķīduma koncentrācija $C_{buffer}=1$ mM kopējā. Buferekapacitāte fizioloģiskajā $pH=7,36$ ir $\beta=12,5$ mM. Nepieciešamais neaktīvais klusējošais intervāls ΔpH no 6 līdz 7,36 nodrošina atraktoru $pH=7,36$ ar divām dominējošām bufera sistēmām bikarbonāta un fosfātu:

Atspoles hemoglobīnā bikarbonāti $4HCO_3^-$, protoni H^+ skābekļa $O_{2(aqua)}$. Parādītas arteriālās un venozās komponentu koncentrācijas svaigā arteriālā skābekļa piesātinājuma asins stāvoklī un venozā stāvoklī: [6,14]



$$K = \frac{[Hb_R(O_2)] \cdot [BPG^5] \cdot [H_3O^+] \cdot [HCO_3^-]}{[(H^+ BPG^5)Hb_T \dots \text{sāls-tiltiņš} \dots (HCO_3^-)] \cdot [H_2O] \cdot [O_{2(aqua)}} = 2,43 \cdot 10^{-8};$$

arteriālā $K=0,96 \cdot 0,005 \cdot 10^{-7,36} \cdot 0,0154 / 0,04 / 55,3 / 6 / 10^{-5} = 2,43 \cdot 10^{-8};$
venozā $K=0,63 \cdot 0,005 \cdot 10^{-7,36} \cdot 0,0154 / 0,37 / 55,3 / 0,426 / 10^{-5} = 2,43 \cdot 10^{-8};$
augstkalnē venozā $K=0,48 \cdot 0,008 \cdot 10^{-7,36} \cdot 0,0154 / 0,52 / 55,3 / 0,3692 / 10^{-5} = 2,43 \cdot 10^{-8};$

Jūras līmeņa atraktors $[O_2]=20,95\%$ eritrocītos veido $[BPG^5]=5$ mM, bet augstkalnē (skat. [skābeklis](#) asinīs [6]) mazam $[O_2]$ saturam gaisā eritrocītos veidojas $[BPG^5]=8$ mM un saglabājas līdzsvars $K=2,43 \cdot 10^{-8}$. Stabilizēts daudzfunkcionālais atraktors $pH=7,36$ uztur koncentrācijas $[HCO_3^-]=0,0154$ M, $[CO_{2(aqua)}]=0,0076$ M, lai gan cirkulācijas ciklā ģenerējas $[H^+]=459 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ M, $0,0275$ M $[HCO_3^-]$ daudzumi. Arteriālās koncentrācijas $[O_2]=6 \cdot 10^{-5}$ M, $[Hb_R(O_2)]=0,96$, $[(H^+)Hb_T \dots \text{sāls-tiltiņš} \dots (HCO_3^-)]=0,04$ and venozās homeostāzes koncentrācijas ir $[O_2]=0,426 \cdot 10^{-5}$ M, $[Hb_R(O_2)]=0,66$, $[(H^+)Hb_T \dots \text{sāls-tiltiņš} \dots (HCO_3^-)]=0,33$. [6,14]

Asins plazmā dominē enzīma CA bikarbonāta $pH=7,36$ un fosfāta bufera šķīdumi – klusējoši proteīni.

Sviedros, urīnā un gremošanas aparātā dominē bikarbonāta sistēma kā arī ir fosfāta bufera sistēma.

Blakus normālam “ķīmiskajam” bufera darbības mehānismam uzturot konstantu $pH=7,36 \pm 0,01$, ar deoksi hemoglobīns $(H^+His_{63,58})_4Hb_T$ (T saspringts), oksī hemoglobīns $(O_2His_{63,58})_4Hb_R$ (Relaksēts stāvoklis) un CA karbo anhidrāzi virza bikarbonāta bufera sistēmu saistītā fizioloģiskā mehānisma darbībā. Cilvēka ķermeņa saskarē ar apkārtējo vidi realizē vielmaiņu ieelpot O_2 un izelpot CO_2 no **plaušām** GAISĀ.

3) Bikarbonāta bufera sistēma biosfērā veidojas protolīze no oksidēšanās produktiem $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$.

Protolīzes atraktori $\text{pH}=7,36$, CA , skābeklis 20,95% funkcionāli aktivē homeostāzi

CA dominējošā bufera sistēma lietojot hemoglobīna **atspoli** stabilizē $\text{pH}=7,36$ un arteriālo $[\text{O}_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5}$ M: **deoksi** hemoglobīns $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$ **T saspringts** \rightleftharpoons **oksi** hemoglobīns $(\text{O}_2\text{His63,58})_4\text{Hb}_R$ **Relaksēts** $+ 4\text{H}^+$.

Karbo anhidrāze (CA) nepieciešams atraktors biosfērā, lai ģenerētu koncentrācijas gradientus H_3O^+ un HCO_3^- .

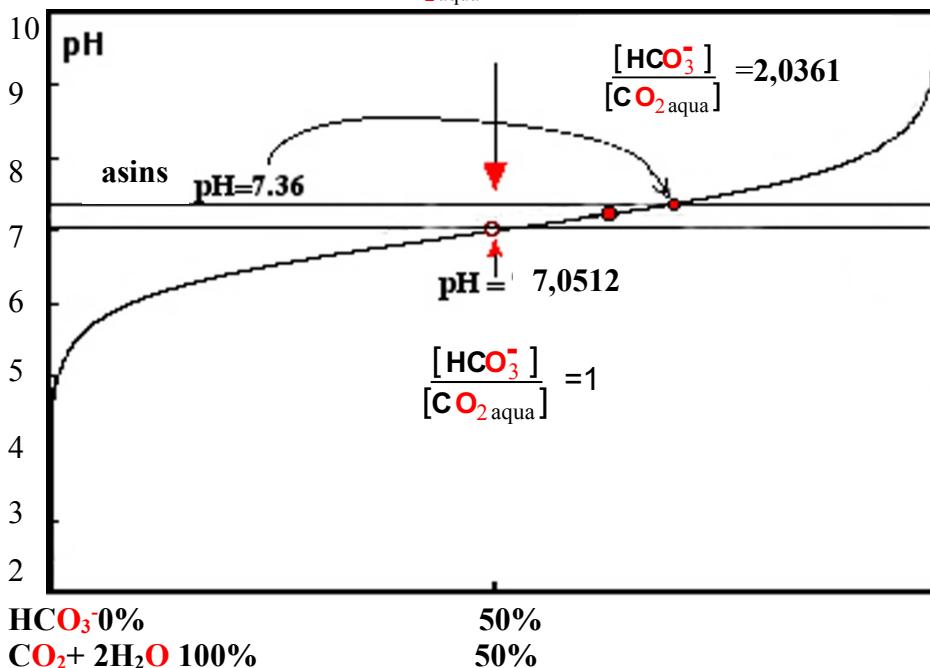
Organisms noglabā oksidēšanas produktus H^+ , HCO_3^- hemoglobīnā satverot protonu distālā histidīnā $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$ un sāls tiltnā piesaistot bikarbonātu $\text{HCO}_3^- \dots \text{H}_3\text{N}^-$, lai transportētu ārā no organisma uz **plaušām**. Skābekļa adsorbciju $4\text{O}_{2\text{aqua}} + (\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T \rightleftharpoons (\text{O}_2\text{His63,58})_4\text{Hb}_R + 4\text{H}^+$ uz **deoksi** hemoglobīna **atspoles** atbrīvo cauri membrānu protonu kanāliem H^+ un cauri HCO_3^- bikarbonāta kanāliem izelpo $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$, kas stabilizē asiņu $\text{pH}=7,36$ un atjauno arteriālo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5}$ M.

Biosfēras atraktora karbo anhidrāze CA protolīzē bezvērtīgo ūdeni $2\text{H}_2\text{O}$ un $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ aktivē funkcionāli par $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$. Aktivētajos produktos akumulējas brīvās enerģijas saturs vērtībā $G_{\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-} = 68,5 \text{ kJ/mol}$ uzturot $\text{Q} + \text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ endotermisku dominējošu bufera sistēmu un liela ātruma protolīzes līdzsvara biosfēras atraktora vērtību $\text{pH}=7,36$. Bez CA CO_2 reaģē ar OH^- joniem lēni: $\text{CO}_{2\text{aqua}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ ātruma konstante ir $k_{1\text{OH}} = 1,5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ koncentrācijas $[\text{OH}^-] = 10^{-(6,64)} \text{ M}$, $[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 0,0007512 \text{ M}$. Reakcijas ātrums ir niecīgs: $v = k_{1\text{OH}} \cdot [\text{CO}_{2\text{aqua}}] \cdot [\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^2 \cdot 0,0007512 \cdot 10^{-(6,64)} = 2,58 \cdot 10^{-8} \text{ Ms}^{-1}$. Tomēr reakcija ir eksotermiska izdalot siltumu Q: $\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{HCO}_3^-} - \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta H^\circ_{\text{OH}^-} = -48,68 \text{ kJ/mol}$.

Liela ātruma protolīzes līdzsvara atraktori biosfērā $\text{pH}=7,36$ koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$ ūdens koncentrācija, karbo anhidrāzes CA sintēze un skābeklis gaisā 20,95% jau 500 miljonus gadu ir bufera šķīdums ar **Hendersona-Haselbalha** vienādojumu:

$$7,36 = \text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]} = 7,0512 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]} = 10^{(\text{pH} - \text{pK})} = 10^{(7,36 - 7,0512)} = 10^{0,3088} = \frac{2,0361}{1}$$



Bufera vidus punkta reģions, pārliekuma punkts grafikā \circ un bufera kapacitātes maksimums:

$$\beta_{\text{max}} = 0,55 \cdot C, \text{ ja summa}$$

$$C = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] = 0,023 \text{ M}$$

$$\beta_{\text{max}} = 0,55 \cdot 0,023 = 0,01265 \text{ ekv.mol/Litrā.}$$

Atraktora vērtība $7,36 = \text{pH}$

$$7,36 = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \right) = 7,0512 + \log(2,0361) = 7,36.$$

Sārma rezerves attiecība

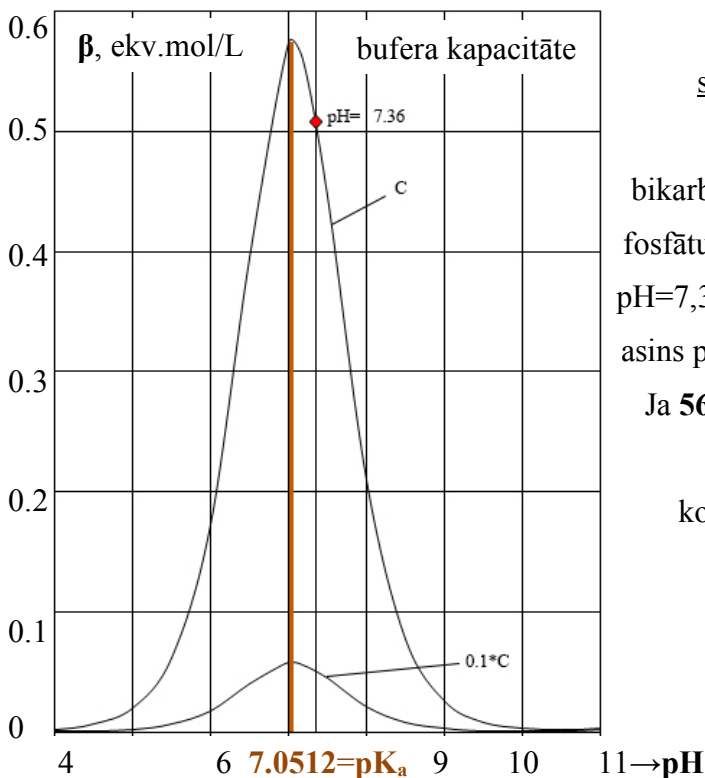
$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]} \text{ ir } 2,0361/1.$$

100% **bāze** – bufera sistēmas **bāze**
0% **vāja skābe** bufera komponente

Oglekļa dioksīda $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ reakcijas ātrums ar OH^- reizes $10^{16,54}$ lēnāks par neutralizācijas reakciju: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} + \Delta G + Q$, jo neutralizācijas ātruma konstante ir $k_2 = 5,17 \cdot 10^{18} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Vienīgi oglekļa dioksīda $\text{CO}_{2\text{aqua}}$, bikarbonāta HCO_3^- un ūdeņraža jonu H_3O^+ koncentrācija ūdenī H_2O iekļauti liela ātruma protolīzes līdzsvara atraktoru **pH** Hendersona Haselbalha vienādojumā, jo jebkura uzģenerētā koncentrācijas gradientu attiecība atrodas līdzsvarā. Tā pēc daudz funkcionālais biosfēras atraktors $\text{pH}=7,36$ atrodas līdzsvarā, kamēr homeostāze turpinās, jo ir nelīdzsvara stāvoklis. Novirzīšanās no atraktoriem: $\text{pH}=7,36$ koncentrācijas $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$, ūdens koncentrācijas $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$, karbo anhidrāzes CA sintēzes un globālā skābekļa 20,95% gaisā jau 500 miljonus gadus apstādina homeostāzi un tā izzūd no biosfēras.

Analizē bufera kapacitāti $\beta_{\text{max}} = 0,55 \cdot C$ ar vienmolāru koncentrāciju $C = 1 \text{ M} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_{2\text{aqua}}]$ un karbo anhidrāzes skābes disociācijas konstantes lielums $\text{pK}_a = 7,0512$ ir tuvs asins $\text{pH} = 7,36$ vērtībai.



Oksidēšanas produkti $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ ir skābes, kuras kompensē ar sārma rezervi. Sārma rezervi homeostāzē veido liela ātruma protolīzes līdzsvara atraktori kā koncentrāciju gradienti bikarbonāta $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 2/1$ un $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,45$ fosfātu attiecība ar **pH** lielumu asinīs 7,36. Sārma rezervi asinīs $\text{pH} = 7,36$ analizē $2,036/1 = [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2\text{aqua}}]$ pievienojot 100 mL asins paraugam sērskābi H_2SO_4 , tā reaģē un CO_2 tiek atbrīvota.

Ja 56.23 mL (50-60 mL) gāzes CO_2 atbrīvojas no 100 mL asins parauga, sārma rezerve homeostāzē ir normāla un kopējā sārma rezerves daudzuma koncentrāciju summa ir $0,023 \text{ M} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_{2\text{aqua}}]$ no koncentrācijām $[\text{HCO}_3^-] = 0,0154 \text{ M}$ un $[\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 0,0076 \text{ M}$.

Alkaloze un acidoze

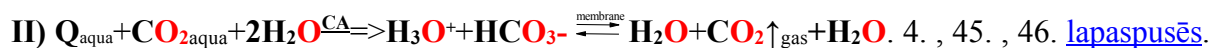
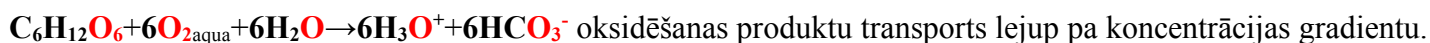
Divu veidu slimības sastopamas pastāvot novirzēm no atraktoru vērtības $\text{pH} = 7,36$.

1) *Respiratorā alkaloze* norisinās **plaušās** ar hiperventilāciju, piemēram, anestēzijas laikā. Ja $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ koncentrācija samazinās $\text{pH} > 7,36$ **alkaloze** dēļ hiperventilācijas, asins vadi paplašinās un to tonuss pazeminās, kā rezultātā O_2 piegāde smadzenēm samazinās.

Šī iemesla dēļ nepieciešams lietot GAISA maisījumu O_2 un CO_2 anestēzijas laikā tīra skābekļa vietā. Ja respiratorā alkaloze notiek citu iemeslu dēļ, tad hiper ventilācija **plaušās** attiecība 2/1 bufera komponentēm var atjaunot ilgākā periodā ieelpojot normālu, CO_2 -saturu GAISU 400 ppm (miljonās daļas).

2) *Respiratorā acidoze* norisinās gadījumā, kad koncentrācija CO_2 GAISĀ palielinās. Tā rezultātā ka ieelpošanas darbības muskuļiem kļūst grūtāk. To var novērst, ja pacients sāk elpot normālu GAISU. Tomēr, ja CO_2 satura palielināšanās GAISĀ ilgst ilgāk metaboliska **acidoze** notiek $\text{pH} < 7,36$. Metaboliskās acidozes gadījumā hemoglobīna rezerves izsīkst, skābekļa koncentrācija samazinās zem venozām $[\text{O}_2] = 0,486 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Karbo anhidrāze CA un atspoles hemoglobīns



II) Aktivētajos produktos akumulējas brīvās enerģijas saturs vērtībā $G_{H_3O^+ + HCO_3^-} = 68,5 \text{ kJ/mol}$ uzturot

$Q + CO_{2aqua} + 2H_2O \xrightarrow{CA} H_3O^+ + HCO_3^-$ endotermisku $\Delta H_{Hess} = 9,7576 \text{ kJ/mol}$; dominējošu bufera sistēmu un liela ātruma protolīzes līdzsvara biosfēras atraktora vērtību $pH = 7,36$ jau 500 miljons gadu.

Prigožina atraktori līdzsvara K_{eq} , klasiskā skābes K_a konstante un brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{eq} :

$$\frac{[HCO_3^-]_{aqua} \cdot [H_3O^+]}{[CO_2]_{aqua} \cdot [H_2O]^2} = K_{eq} = K_a / [H_2O]^2 = 10^{-7,0512} / 55,3457339^2 = 2,906 \cdot 10^{-11} = 10^{-10,54} ;$$

$$\text{minimums } \Delta G_{eq} = -RT \ln(K_{eq}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10^{-10,224}) = 60,145 \text{ kJ/mol} .$$

$$K_{Homeostāze} = [H_3O^+] \cdot [HCO_3^-] / [H_2O]^2 / [CO_{2aqua}] = 10^{-(7,36)} \cdot 0,0154 / 55,3457339^2 / 0,0076 = 2,89 \cdot 10^{-11} .$$

Liela ātruma protolīze atrodas līdzsvarā, kamēr homeostāze turpinās $K_{Homeostāze} = 2,89 \cdot 10^{-11} < 2,906 \cdot 10^{-11} = K_{eq}$;

Membrānu koncentrācijas gradienti un elektroķīmiskais potenciāls virza jonu HCO_3^- , H^+ gradientus transportā:

1. H^+ gradienta potenciāls $E_H = P \cdot \lg([10^{-pH_{extraMit}} / 10^{-pH_{Mitochon}}]) = 0,06154 \cdot \lg(10^{2,36}) = 0,14523 \text{ V}$;

2. Gradients $E_{HCO_3^-} = -P \cdot \lg([HCO_3^-]_{cytosole} / [HCO_3^-]_{Mitochon}) = -0,06154 \cdot \lg(0,0154 / 0,0338919) = 0,0210821 \text{ V}$;

$E_{sumā} = 0,14523 + 0,0210821 = 0,1663168 \text{ V} = E_{membrāna}$; $\Delta G_F = nFE = -1 \cdot 96485 \cdot 0,1663168 = -16,0471 \text{ kJ/mol}$;

3. $\Delta G_{HCO_3^-} = RT \ln([HCO_3^-]_{cytosol} / [HCO_3^-]_{Mitoch}) = 8,3144 \cdot 310,15 \cdot \lg(0,0154 / 0,0338919) = -2,0341094 \text{ kJ/mol}$;

4. $\Delta G_{H^+} = -RT \ln([H_3O^+]_{extraMit} / [H_3O^+]_{Mitochon}) = -RT \ln(10^{-7,36} / 10^{-5}) = -8,3144 \cdot 310,15 \cdot \ln(10^{2,36}) = -23,3943 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta G_{kopēja} = \Delta G_F + (\Delta G_{HCO_3^-} + \Delta G_{H^+}) = -16,0471 + (-2,0341094) + (-23,3943) = -41,4755 \text{ kJ/mol}$ eksoerģiski virza jonus.

Neutralizācija: $H_3O^+ + HCO_3^- \rightarrow 2H_2O + CO_{2aqua} + Q = 7,1928 \text{ kJ/mol}$ eksotermiska + $\Delta G = -60,15 \text{ kJ/mol}$ eksoerģiska.

Neutralizēšanas ātrums; $v_2 = k_2 \cdot [H_3O^+] [HCO_3^-] = 1,6958 \cdot 10^{15} \cdot 10^{(-5)} \cdot 0,0154 = 261153200 \text{ Ms}^{-1}$;

Iztvaikošana no šķīduma $[CO_{2aqua_air}] = K_{šk} \cdot [CO_{2air}] \cdot [H_2O] = 0,034045 \cdot 0,0004 \cdot 55,3 = 0,000751 \text{ M}$;

Līdzsvars $K = \frac{[CO_{2gas}] \cdot [H_2O]}{[CO_{2aqua_air}]} = 29,4$; $K_{CA_aqua_air} = [CO_{2aqua} + HCO_3^-] / [CO_{2aqua_air}] = 0,023 / 0,000751 = 30,6$ reizes.

Bez CA plaušās izelpo 30,6 reizes vairāk $CO_{2\uparrow gas}$. Plaušu epitēlija virsma nesatur CA enzīmus.

Iztvaikošana bez CA karbo anhidrāzes $CO_{2aqua} + Q (20,3 \text{ kJ/mol})$ endotermiski $\rightleftharpoons CO_{2\uparrow gas} + \Delta G (-8,379 \text{ kJ/mol})$;

Viela	$\Delta H^\circ_{Hess}, \text{kJ/mol}$	$\Delta S^\circ_{Hess}, \text{J/mol/K}$	$\Delta G^\circ_{Hess}, \text{kJ/mol}$
H_3O^+	-285,81	-3,854	-213,274599
$-OH^-$	-230,015	-10,9	-157,2
HCO_3^-	-689,93	98,324	-586,93988
HCO_3^-	-692,4948	-494,768	-544,9688
H_2O	-285,85	69,9565	-237,191
H_2O	-286,65	-453,188	-151,549
CO_{2aqua}	-413,7976	117,5704	-385,98
$CO_{2\uparrow gas}$	-393,509	213,74	-394,359

Iztvaikošana $\Delta H_{Hess} = \Delta H^\circ_{CO_{2gas}} - \Delta H^\circ_{CO_{2aq}} = 20,3 \text{ kJ/mol}$
 $= -393,509 + 413,7976 = 20,3 \text{ kJ/mol}$; **endotermiska**.....

Iztvaikošana $\Delta G_{Hess} = \Delta G^\circ_{CO_{2gas}} - \Delta G^\circ_{CO_{2aq}} = -8,379 \text{ kJ/mol}$
 $= -394,359 + 385,98 = -8,379 \text{ kJ/mol}$ **eksoerģiska**.....

Šķīdība $\Delta G_{Hess} = \Delta G^\circ_{CO_{2aq}} - \Delta G^\circ_{CO_{2gas}} = 8,379 \text{ kJ/mol}$

$K_{šk} = K_{eq} = \text{EXP}(-\Delta G_{eq} / R / T) = 0,034045 = 1 / 29,375$

$$\frac{[CO_{2aqua}]}{[CO_{2gas}] \cdot [H_2O]} = K_{šk} = 0,03405 = 1 / 29,4$$

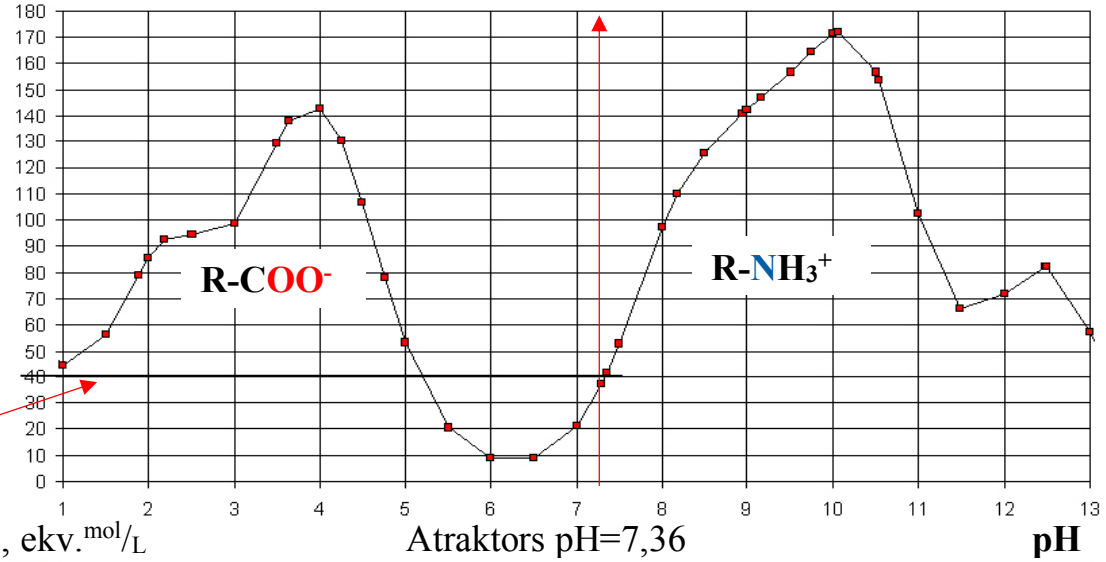
$[CO_{2\uparrow gas}] = 29,4 \cdot [CO_{2aqua}] / [H_2O] = 29,4 \cdot 0,0076 / 55,3 = 0,00403 \text{ mol daļas}$; $pH = 7,36$.

$[HCO_3^-] = 0,0154 \text{ M}$ and $[CO_{2aqua}] = 0,0076 \text{ M}$ if $pH = 7,36$; At $pH = 5 = 7,0512 + \lg(0,001 / [CO_{2aqua}])$;

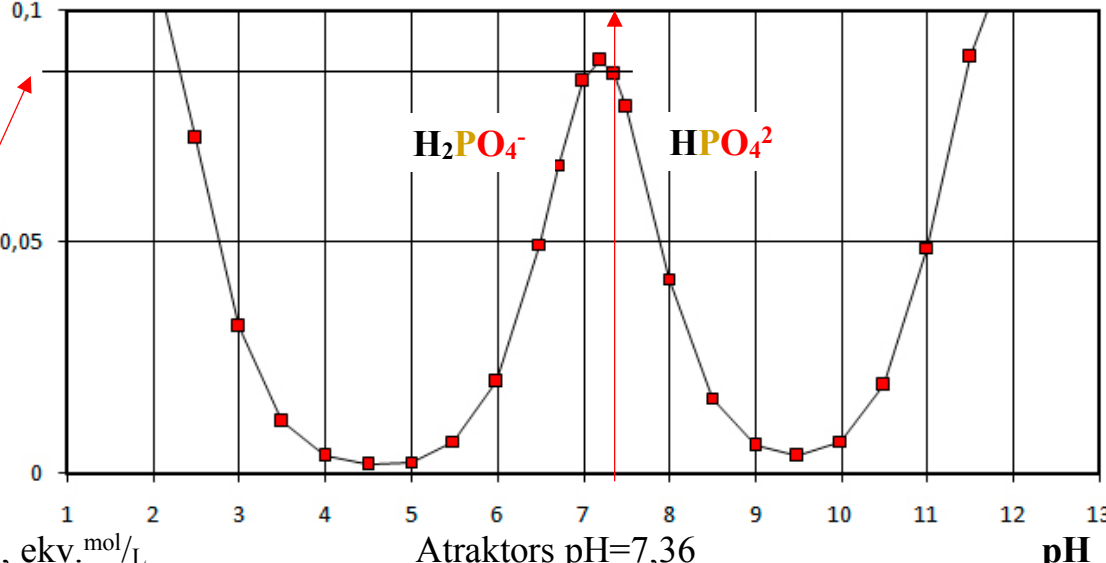
$10^{(5-7,0512)} = 0,001 / [CO_{2aqua}]$; $[CO_{2aqua}] = 0,001 / 10^{(5-7,0512)} = 0,1125$; $pH = 5$;

$[CO_{2\uparrow gas}] = 29,4 \cdot [CO_{2aqua}] / [H_2O] = 29,4 \cdot 0,1125 / 55,3 = 0,0597 \text{ mol daļas}$ Atmosfērā 0,0004.

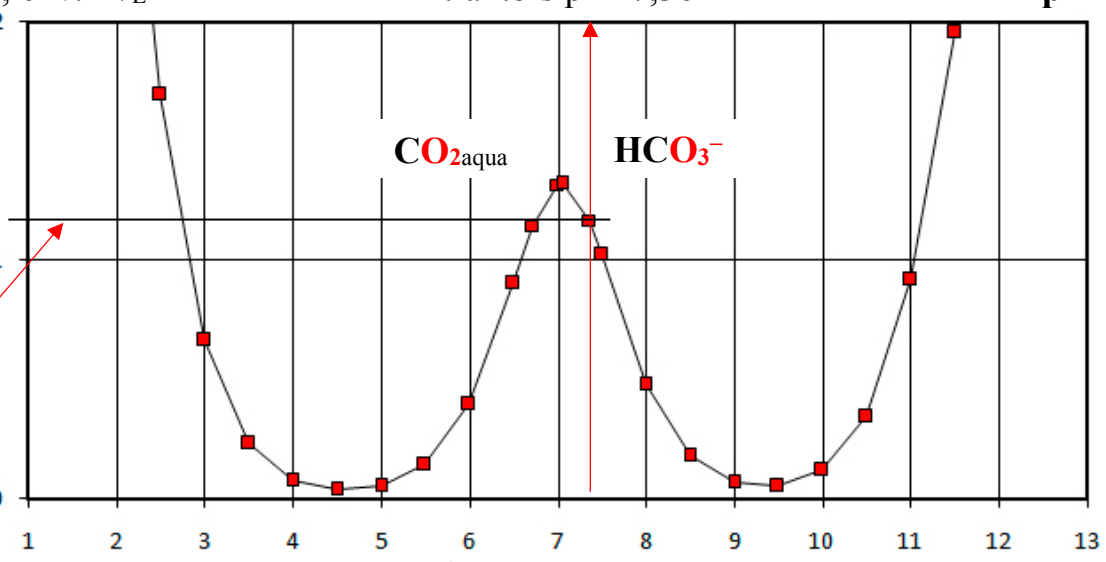
β , ekv.mmol/L
 Olbaltumvielu
 bufera klusais intervāls
 no $\text{pH}=6$ līdz $7,36$.
 23 tūkstoš dažādu
 molekulu kopējā bufera
 šķīduma koncentrācija
 $C_{\text{buffer}}=135$ mM grupas
 3 mM muskuļos.
 Buferkapacitāte
 fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$ ir
 $\beta = 40$ mM
 $30,3\% = 40/132 * 100\%$



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



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



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

Zīmējums 3. Muskuļu šūnu citosolā. Bufera kapacitāte pie pH vērtībām no 1 līdz 13. Bufera kapacitāte pie Atraktora $\text{pH}=7,36$ vērtības divām dominējošām fosfāta, bikarbonāta, kopējā olbaltumu bufera kapacitāte. Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā olbaltumi + fosfāti + bikarbonāts:

pie $\text{pH}=7,36$ olbaltumi + $([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]) + ([\text{CO}_{2\text{aqua}}] + [\text{HCO}_3^-])$,

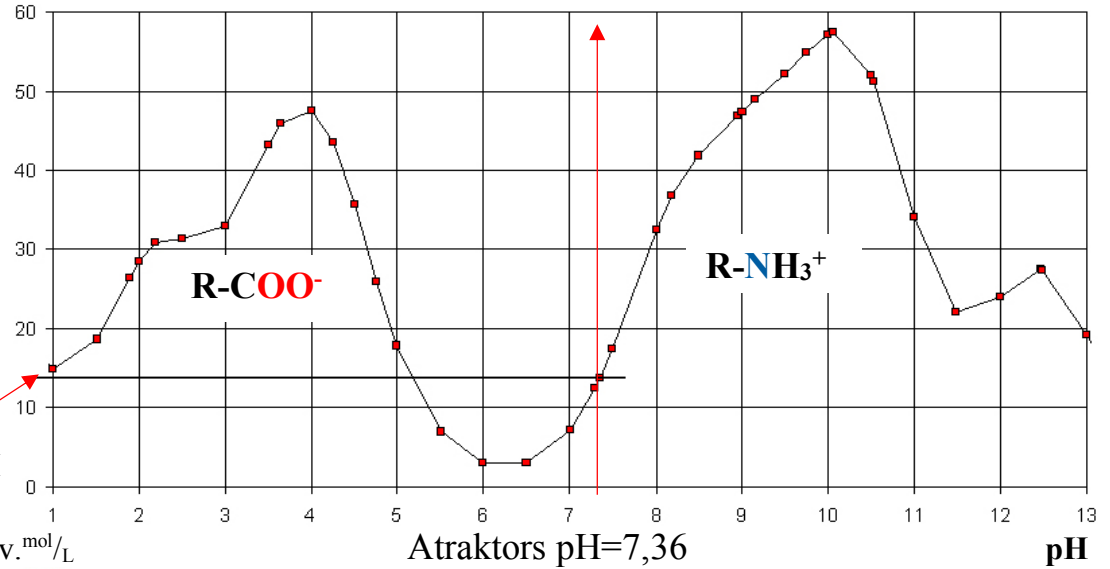
kopējā bufera kapacitāte: $100\% = 30,3\% + 66,6\% + 9,1\%$.

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

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

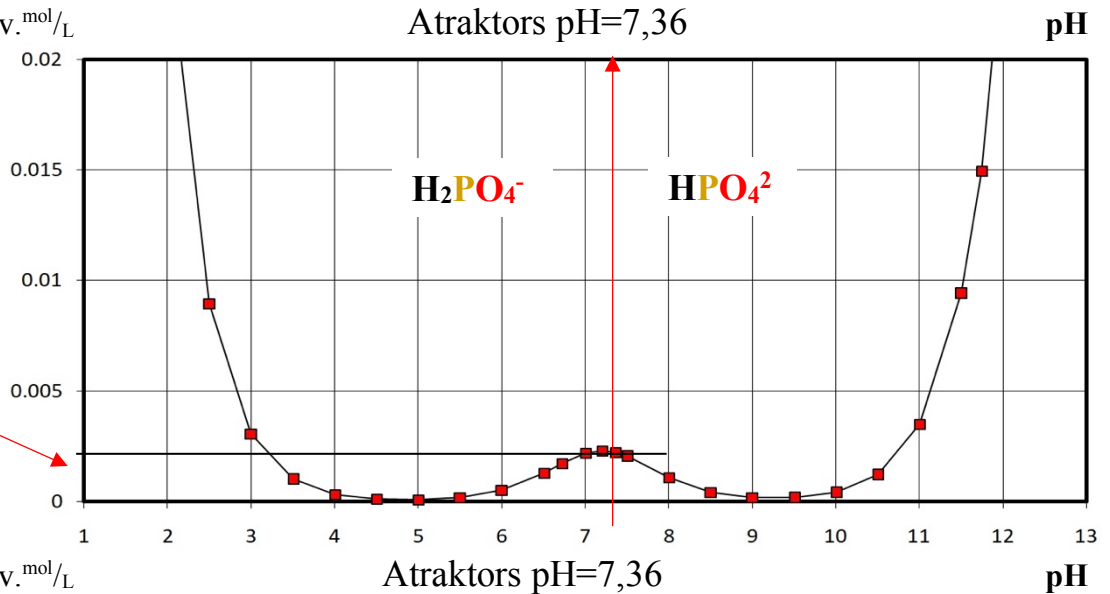
β , ekv.mmol/L
 Olbaltumvielu bufera klusais intervāls no $\text{pH}=6$ līdz $7,36$.
 23 tūkstoš dažādu olbaltumvielu molekulu kopējā bufera šķīduma koncentrācija
 $C_{\text{buffer}}=45 \text{ mM}$ grupas 1 mM albumīna Bufera kapacitāte fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$ ir

$\beta = 12 \text{ mM}$
 $46,16\% = 12/26 * 100\%$



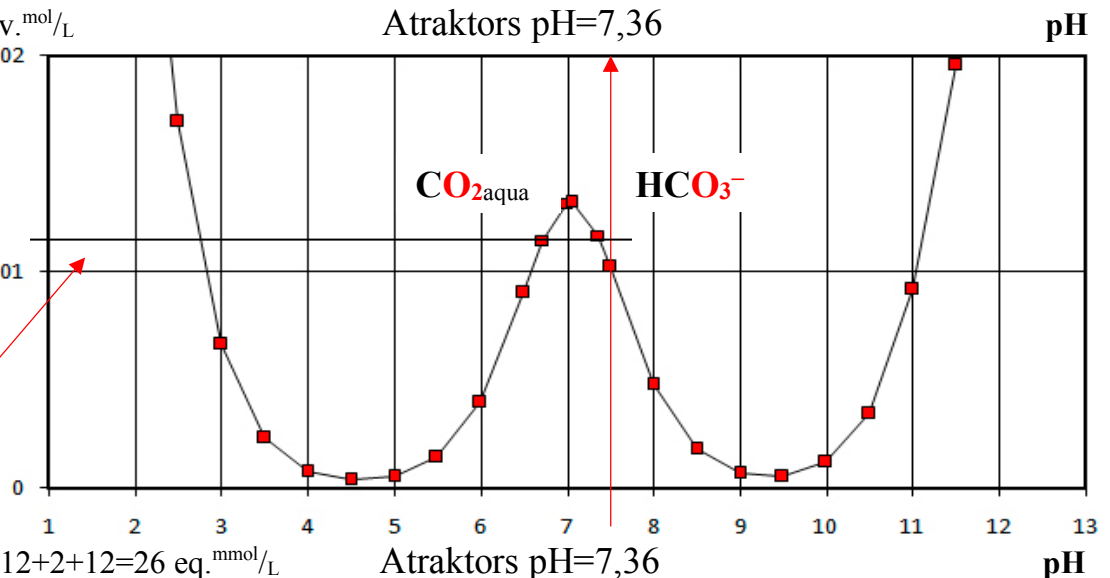
Kopējā fosfātu bufera sistēmas koncentrācija $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$ muskuļa šūnu citosolā ir $C_{\text{buffer}}=0,004 \text{ M}$
 Buferkapacitāte fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$ ir

$\beta = 2 \text{ mM}$
 $7,7\% = 2/26 * 100\%$



Kopējā bikarbonāta bufera sistēmas koncentrācija $[\text{CO}_{2\text{aqua}}] + [\text{HCO}_3^-]$ asins plazmā ir

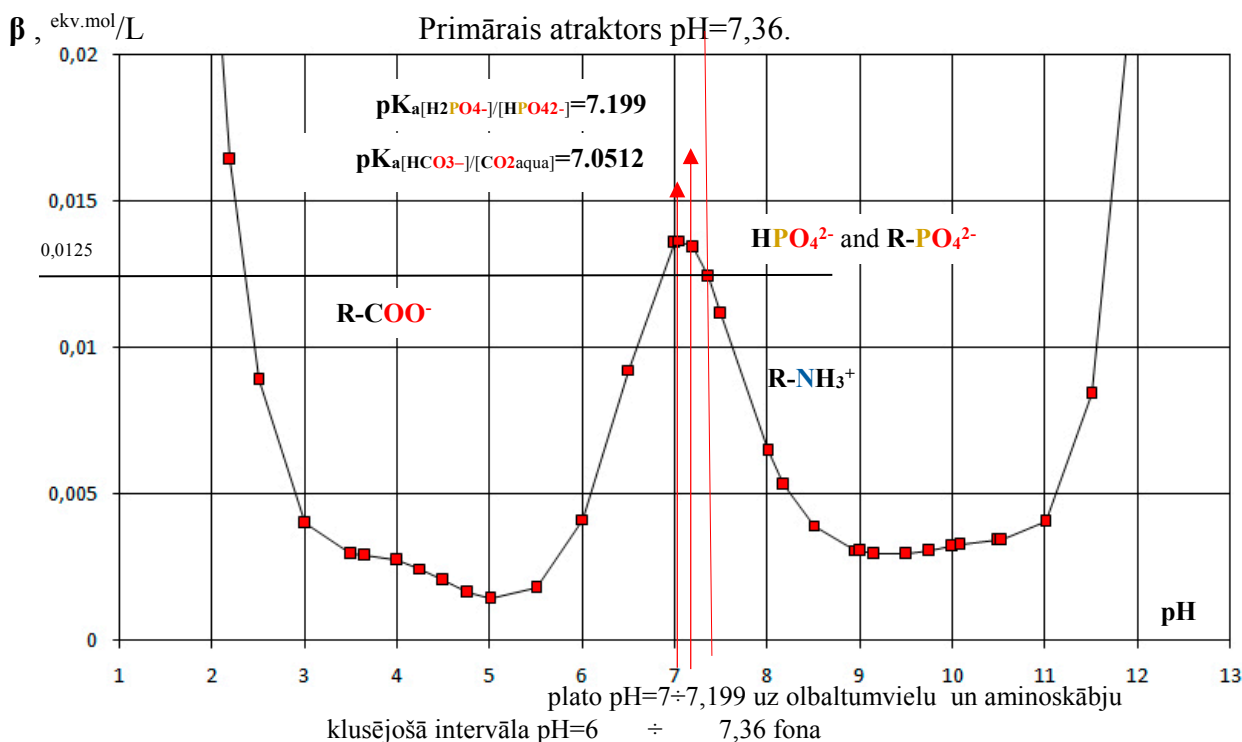
$C_{\text{buffer}}=0,023 \text{ M}$
 Buferkapacitāte fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$ ir $\beta = 12 \text{ mM}$
 $46,15\% = 12/26 * 100\%$



buferkapacitāte $\beta_{\text{sum}}=12+2+12=26 \text{ eq. mmol/L}$

Zīmējums 4. Ekstra celulārā telpā asins plazmā. Bufera kapacitāte pie pH vērtībām no 1 līdz 13. Bufera kapacitāte pie Atraktora $\text{pH}=7,36$ vērtības divām dominējošām fosfāta, bikarbonāta, olbaltumu bufera kapacitāte. Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā olbaltumi + fosfāti + bikarbonāts: kopējā bufera kapacitāte $\text{pH}=7,36$ olbaltumi + $([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]) + ([\text{CO}_{2\text{aqua}}] + [\text{HCO}_3^-])$.
 kopējā bufera kapacitāte: $100\% = 46,15\% + 7,7\% + 46,15\%$.

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



Grafiks. Atraktora līdzsvara stāvokli pH=7,36 veido divas klasiskās skābju konstantes bufera maksimumi:

1. pirmais CA karbo anhidrāzes $pK_a=7,0512$ rada ar pH=7,36 bikarbonāta sārma rezervi $2/1=[HCO_3^-]/[CO_{2,aqua}]$ uzturot ģenerētās koncentrācijas $[HCO_3^-]=0,0154$ M, $[CO_{2,aqua}]=0,0076$ M kā perfekta kārtības homeostāzes reakciju produktu attiecību $0,0154/0,0076=2,03$:

$$7,36=pH=pK_a+\log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2,aqua}]}=7,0512+\log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2,aqua}]} ; \frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2,aqua}]}=10^{(pH-pK_a)}=10^{(7,36-7,0512)}=10^{0,3088}=\frac{2.0361}{1}$$

un

2. otrā fosfātu maksimuma klasiskā konstantes vērtība $pK_a=7,199$ uztur ar pH=7,36 ģenerēto sārma rezerves attiecību $[H_2PO_4^-]/[HPO_4^{2-}]=1,45/1$ Hendersona Haselbalha izteiksmē:

$$pH=pK_a+\log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=7,199+\log \frac{1,45}{1}=7,36.$$

Dominējošo buferu divu maksimumu - pozīcijas $pK_a=7,0512$ un $pK_a=7,199$ lokalizējas uz olbaltumvielu klusējošā intervāla no pH=6 līdz pH=7,36. Buferu kapacitāšu summā trīs buferu sistēmas rada platjoslas kapacitātes maksimumu plato intervālā no pH=7 līdz pH=7,199. [14]

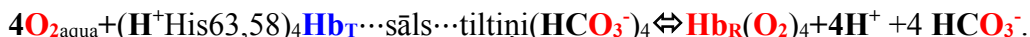
Asins plazmā dominē buferi: enzīms CA karbo anhidrāzes bikarbonāta un fosfātu bufera kapacitātes divu maksimumu plato intervāls pH 7 ÷ 7.199. Sārma rezerve 2 un 1,45 pie atraktora vērtības pH=7.36 tiek radīta uz olbaltumvielu buferu kapacitātes klusējošā intervāla fona no pH=6 līdz pH=7,36. [14]

Sviedros, urīnā un gremošanas sulās dominē bikarbonāts un fosfāti kopā.

Liela ātruma protolīzes atraktori pH=7,36, CA, H₂O funkcionāli aktivē arteriālo un venozo skābekļa koncentrācijas virzītā bikarbonāta HCO₃⁻, protona H⁺, skābekļa O₂ atspoles mehānismā. Mijiedarbībā ar vidi cauri neatgriezeniskās homeostāzes apmaiņai *plaušās* no GAISA ieelpojot O₂ un izelpojot CO₂. Liela ātruma protolīzes līdzsvara atraktori aktivē perfektu kārtību Brauna molekulāros dzinējus neatgriezeniskajā homeostāzē biosfēras evolūcijai un izdzīvošanai.

Protolīzes atraktori CA un hemoglobīna **atspoles** enzīmu $O_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ mehānisms

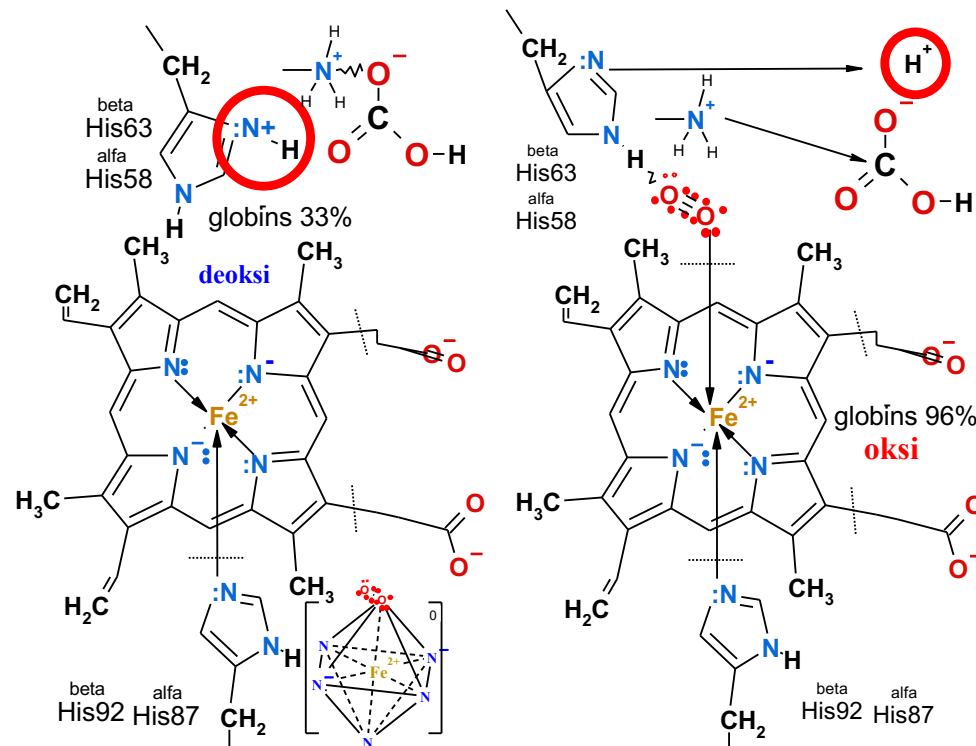
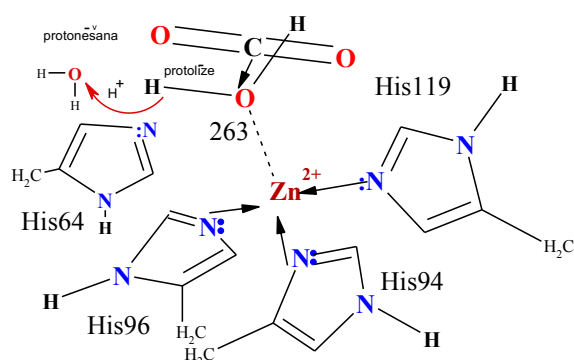
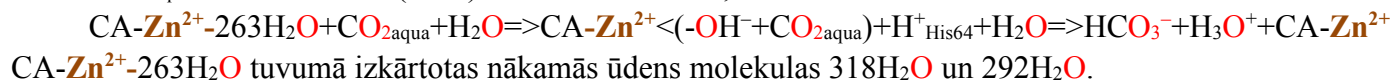
Liela ātruma protolīzes atraktori karbo anhidrāze CA aktivē nulles bezvērtīgās $CO_{2\text{ aqua}} + 2H_2O$ vielas akumulējot brīvās enerģijas saturu $HCO_3^- + H_3O^+ \quad G_{H_3O^+ + HCO_3^-} = 68,5 \text{ kJ/mol}$ lietošanai homeostāzē. Atraktori $pH=7,36$ koncentrācija $[H_3O^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$, ūdens koncentrācija $[H_2O] = 55,3 \text{ M}$, karbo anhidrāzes CA sintēze un globāli skābekļa 20,95% gaisā jau 500 miljons gadus stabilizē arteriālo koncentrāciju $[O_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ar **atspoli**:



Plaušās piesātināts ar skābekli hemoglobīns cirkulācijā atjauno arteriālo 459 reizes sasniežot veno $[O_2] = 0,426 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ daudzumu vienā litrā [O2SolutionsL.pdf](#). Adsorbējot četrus $4O_{2\text{ aqua}}$, produktos atbrīvojas četri protoni $4 H^+$ un bikarbonāta joni $4 HCO_3^-$, lai endotermiski $\Delta H_{\text{Hess}} = 54,5 \text{ kJ/mol}$, bet eksoerģiski $\Delta G_{\text{Hess}} = -82,1 \text{ kJ/mol}$ iztvaikotu $CO_2 \uparrow_{\text{gas}} + H_2O \uparrow_{\text{gas}}$ uz plaušu epitēlija plānās ūdens virsmas, un izvadītais daudzums vienā asins cirkulācijā no viena litra asinīm ir: $[H_3O^+] = 459 \cdot 6 \cdot 10^{-5} = 0,0275 \text{ M} = [CO_2 \uparrow_{\text{gas}}]$.

Audos desorbējas skābeklis: $Hb_R(O_2)_4 + 4H^+ + 4 HCO_3^- \leftrightarrow 4O_{2\text{ aqua}} + (H^+ \text{His}63,58)_4 Hb_T \cdots \text{sāls} \cdots \text{tiltiņi}(HCO_3^-)_4$. **Deoksi** hemoglobīns $(H^+ \text{His}63,58)_4 Hb_T$ satver četrus protonu $4 H^+$ pie histidīna atlikuma un $4 HCO_3^-$ sāls tiltiņos $HCO_3^- \cdots H_3^+ N^-$ pie protonētiem amīniem un transportē līdz **plaušām**.

Cilvēka hemoglobīna **atspoles** un karbo anhidrāzes CA buffera sistēmas stabilizē atraktoru uz ko tiecas $pH = 7,36$ homeostāze. Hidrogen karbonāta jonu norma $[HCO_3^-] = 0,0154 \text{ M}$, $[CO_{2\text{ aqua}}] = 0,0076 \text{ M}$ atbilst 56,23 mL (50-60 mL) atbrīvotam tilpuma CO_2 no 100 mL asiņu kā *sārma rezerve* 2,036. Nevērtīgo nulles oglekļa dioksīdu un ūdeni aktivē CA liela ātruma protolīzes reakcija ieguldot enerģiju $G_{H_3O^+ + HCO_3^-} = 68,5 \text{ kJ/mol}$ hidrogēnkarbonātā un hidroksonija jonus. Karbo anhidrāzes CA enzīma Zn^{2+} jona koordinētajā aktīvā centrā kabatā protolītiskā sadursmē produktos ir:



[O2SolutionsL.pdf](#). Skābekli adsorbē donoru-akceptora saite koordinācijas centrā uz dzelzs(II) Fe^{2+} hēmā un atbrīvo protonus H^+ $Hb_R O_2$. Protonēta ūdens molekula veido hidroksonija H_3O^+ jonu. *Audos* desorbētais skābeklis atjauno $[O_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ koncentrāciju asins plazmā 459 reizes un **deoksi**-hemoglobīns satver četrus protonus H^+ tā turpinot uzturēt konstantu $pH=7,36$.

Skābeklis pārvēršas oksidēšanās produktā CO_2 . Liela ātruma protolīze ar karbo anhidrāzi CA producē HCO_3^- un H_3O^+ . Pašorganizējošie atraktori :

$pH=7,36$ $[H_3O^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$, ūdens koncentrācija $[H_2O] = 55,3 \text{ M}$, karbo anhidrāzes CA sintēze un skābekļa 20,95% gaisā 500 miljons gadus stabilizē arteriālo koncentrāciju $[O_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ar **atspoles** hemoglobīnu:

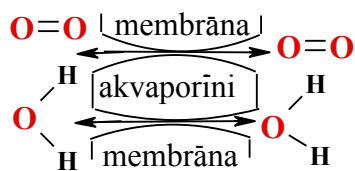
Atspoles hemoglobīna - CA oksidēšanas virzīts O₂ transports un CO₂ izelpošanas mehānisms

Arteriālā **atspole** **oksi** hemoglobīns, **karbo anhidrāzes** CA, venozā **deoksi** hemoglobīna **atspole**:



kurā **oksi Hb_R(O₂)₄** piesātināts 0,96%, bet **deoksi Hb_T** ir protonēts 4 **H⁺** un sāls tiltiņos četri 4 **HCO₃⁻** saistīti.

Šķīdība: $\text{O}_{2\text{AIR}} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{akvaporīns}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2\text{aqua}}$ palielina brīvās enerģijas saturu $G_{\text{O}_2\text{šk}} = 26,58 \text{ kJ/mol}$. Process **plaušās**:



eritrocītu membrānu akvaporīnos ūdens **H₂O** ar skābekli **O_{2aqua}** pārvietojas ar ātrumu 10^9 sek^{-1} un **O_{2aqua}** koncentrācija asins plazmā nozīmīgi pieaug no **venoza** $[\text{O}_2] = 0,426 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ līdz arteriālai koncentrācijai $[\text{O}_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

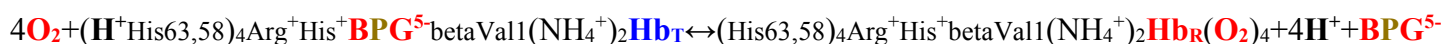
$$G_{\text{O}_2\text{arteriāla}} = G_{\text{O}_2\text{aqua}} + \Delta G_{\text{arteriāla}} + G_{\text{O}_2\text{šk}} = 237,19 - 251,6 + 26,58 = 12,2 \text{ kJ/mol}. \quad [14]$$

Skābeklis **O_{2aqua}** samazina brīvās enerģijas saturu no ūdens $G_{\text{O}_2\text{aqua}} = 237,2 \text{ kJ/mol}$ uz $G_{\text{O}_2\text{Bioķīmija}} = 12,2 \text{ kJ/mol}$.

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}} = E^- - E_0 = 1,383 - 0,731 = -0,652 \text{ Volts}; \quad \Delta G_{\text{arteriāla}} = \Delta E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F \cdot n = -0,652 \cdot 96485 \cdot 4 / 1000 = -251,6 \text{ kJ/mol}.$$

Bisfosfo glicerāts **BPG⁵⁻** virza hemoglobīna **O₂** koncentrācijas jūtīgo adsorbcijas \leftrightarrow desorbcijas līdzsvaru.

Hemoglobīna piesātinājums 0,96% 459 reizes atjauno līdz venozā piesātinājuma 0,63% **atspoles deoksi** hemoglobīnam atbrīvojot kopējo daudzumu $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = [\text{O}_2] = 495 \cdot 6 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 0,0275 \text{ M}$.

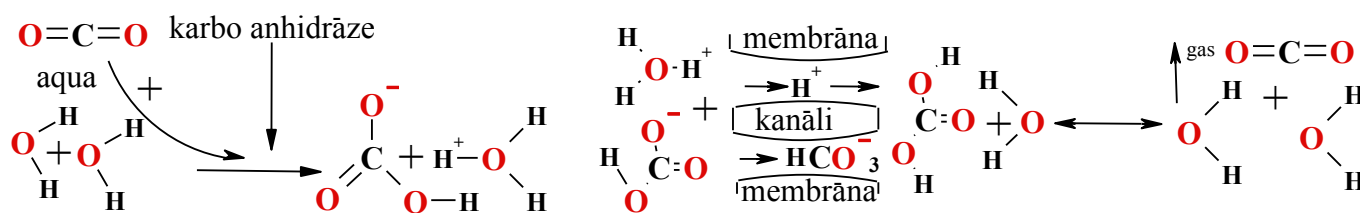
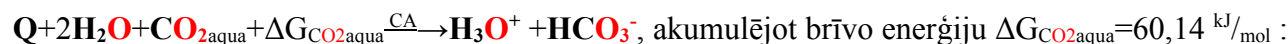


Adsorbēta molekula **O_{2aqua}** atbrīvo protonu **H⁺** un **HCO₃⁻**, kurš palielina skābumu uz epitēlija šūnu virsmas **plaušās**. Epitēlija virsmai ir specifiska uzbūve: super plāns 0,6 nm ūdens slānis kvadrāta laukumā $S = 950 \text{ nm} \cdot 950 \text{ nm} = 0,9 \mu\text{m}^2$ ar mazu tilpumu $0,5415 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3 = 0,5415 \cdot 10^{-18} \text{ L}$ litros veido skābuma pieaugumu līdz $\text{pH} = 5,5$, ja viens protons šķērsojot membrānas kanālu sasniedz virsmu, un tas izraisa strauju neitralizāciju **H₃O⁺ + HCO₃⁻**. Bez CA strauji izdalās **CO₂↑** gāze un tiek izelpota GAISĀ.

Oksidēšanās ar **O_{2aqua}** producē **CO_{2aqua}** **audu** šūnās transportēšanai līdz gala mērķim plaušās:



Enzīms karbo anhidrāze CA virza pa labi līdzsvara maisījumu endotermiskā $\Delta H_{\text{Hess}} = 9,76 \text{ kJ/mol}$ reakcijā:



Eksotermiska neitralizācija $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \xrightarrow{\text{membrāna}} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2\text{aqua}} + \text{H}_2\text{O}$ (4. , 45. , 46. [lapaspusēs](#)) iztvaiko endotermiski $\Delta H_{\text{Hess}} = 20,3 \text{ kJ/mol}$ $\text{CO}_{2\text{aqua}} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{CO}_2\uparrow_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{O}$ bet eksoergiski $\Delta G_{\text{O}_2\text{aqua}} = -8,379 \text{ kJ/mol}$:

Protonus **H⁺** un bikarbonātu **HCO₃⁻** cauri kanāliem virza homeostāzes liela ātruma protolīzes ģenerēti koncentrācijas gradienti: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{labā}} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{kreisā}} = 10^{-7,36} / 0,0339$ un bikarbonāta joniem:

$[\text{HCO}_3^-]_{\text{labā}} / [\text{HCO}_3^-]_{\text{kreisā}} = 0,0154 \text{ M}_{\text{labā}} / 0,0339 \text{ M}_{\text{kreisā}}$ izelpojot no organisma gaisā ogļskābo gāzi **CO₂↑_{gas}**.

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.](#)