

Dabā notiekošo ķīmisko procesu līdzsvāri, pārmaiņas vidē un Lešateljē principa studijas dzīvības homeostāzē un tehnoloģiju attīstībā

<http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/74LidzsvarsDaba.pdf>

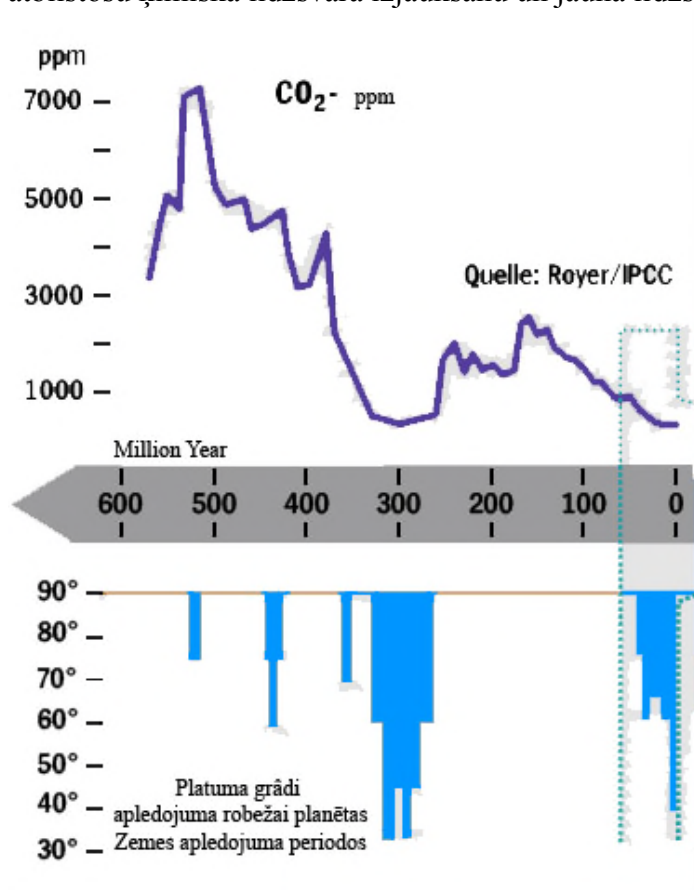
Pēdējos simts gadus globālie novērojumi apstiprina planētas sasilšanu vai planētas Zemes virsmas temperatūras paaugstināšanos par 0,5° grādiem, kuru pavada dažādas izmaiņas vidē. Piemēram, pastiprinās viesuļvētru un vētrainu ciklonu spēks un biežums, paaugstinās ogļskābās gāzes vai oglekļa (IV) oksīda koncentrācija gaisā no 0,02 % tilpuma daļām 1900.gadā līdz 0,038% tilpuma daļām 2007.gadā.

Aizvadot no reakcijas vides siltumu -Q (dzēsējot, ko parasti apraksta kā temperatūras pazemināšanu) līdzsvars nobīdās eksotermiskās reakcijas virzienā vai otrādi pievadot siltumu +Q līdzsvars nobīdās **endotermiskās reakcijas** virzienā, tas ir gaisā izdalās **CO₂**↑.

Daudzās diskusijās par ķīmisko līdzsvaru dabā ir zināms piemērs, ka pastāv līdzsvars starp ogļskābo gāzi (oglekļa (IV) oksīdu) un ūdenī disociēto bikarbonāta (hidrogenkarbonāta) anjonu ar ūdeņraža joniem. Ogļskābās gāzes šķīšanas reakcija ir eksotermiska, tāpēc planētas sasilšana nobīda līdzsvaru **CO₂** gāzes izdalīšanās virzienā, jo pievadot siltumu līdzsvars nobīdās endotermiskās reakcijas virzienā. Tāpēc planētai sasilstot milzīgie okeānu plašumi uz Zemes palielina **CO₂** koncentrāciju gaisā.



Zemes klimata rekonstrukcija parāda temperatūras un **CO₂** svārstības, kur 600 miljonus gadu atpakaļ vēsturē 10000 gadu periodā ir novērojama zemes sasilšana no -50° līdz 45° grādiem un ogļskābās gāzes koncentrācija atmosfērā sasniegusi 60%, kas atbilst 600000 ppm. Kā redzams pārmaiņas vidē ir notikušas ar atbilstošu ķīmiskā līdzsvara izjaukšanu un jauna līdzsvara iestāšanos, ko mēs varam novērot **CO₂**

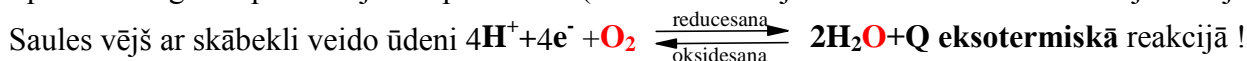


koncentrācijas izmaiņās gaisā.

Pirms 600 miljoniem gadiem **CO₂** koncentrācija atmosfērā aptuveni līdzinājās pašreizējai 0,03% tilpuma daļās, kas atbilst 300 ppm. Skābekļa **O₂** koncentrācija atmosfērā aptuveni 1% no mūsdienu 20,95% tilpuma daļām nebija piemērota lielākajam vairumam mūsdienu dzīvnieku sugu. Apmēram 600 miljonus gadu atpakaļ Zeme bija pilnībā apledojuši atgādinot Zemes lodi sniega bumbu. Apledojuma strauju nokušanu izraisīja **CO₂** koncentrācijas palielināšanās līdz 60% - 600000 ppm. Siltumnīcas efekta dēļ temperatūra paaugstinājās no -50° līdz 45°, kas fotosintēzes reakcijā izraisīja skābekļa **O₂** koncentrācijas strauju palielināšanos virs mūsdienu 20,95% līdz 30% tilpuma daļām, un nostabilizēja atmosfēras skābekļa **O₂** sastāvu līmenī 20,95% tilpuma daļās turpmākajiem 500 miljoniem gadiem.

Pēdējos 2,6 miljonus gadu vai tā sauktajā **kvartārā** periodā, ledus laikmeti, kā arī nosaukti par glaciāliem laikmetiem, bija periodi ar **Zemes klimata** ekstrēmu atdzišanu, kuros apledojums un citu veidu **glečeri izpletās** pārklājot milzīgas zemes platības. Pa vidu starp ledus laikmetiem bija siltāki starp glečeru periodi un mēs tagad dzīvojam šādā

laikā. **Pēdējos 2,6 miljonos gadu** ir bijuši daudzi ledus laikmeti, bet kad ļaudis runā par Ledus Laikmetu, tie visbiežāk attiecināti uz pašu pēdējo glaciāro periodu, kurš sākās pirms 13558 gadiem un beidzās aptuveni pirms 11500 gadiem un iepriekšējais starp Ledus Laikmets beidzās pirms 13558 gadiem, jo kā norādīts indiešu, ēģiptiešu, asīriešu un maiju kalendārā, iepriekšējā proto civilizācija ir gājusi bojā 11542.gadā p.m.ē. t.i. pirms 13558 gadiem. Kas izraisa ledus laikmetus nav pilnīgi skaidrs. **Atmosfēras sastāva**, mūsu **planētas pozīcijas** izmaiņas apkārt **Saulei**, **okeāna straumju** izmaiņas un **Saules radiācijas** neregulāra tāpat arī regulāra **plankumu** aktivitātes veidošanās (11 gadu periods) ir daži no zināmajiem faktoriem, kuri nosaka (kontrolē) klimatu. Vai eksistē nezināmi faktori, kuri ietekmē klimatu? Saules un zemes palielināšanās! Zemes aploce 3000gados palielinājusies par 60 km (mūsdienu mērījumi 40 074 km-60 km maiju mērījumi)!





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

Pirms-Kembrijas Ediakaranas periods pirms 635 – 545 miljoniem gadu



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

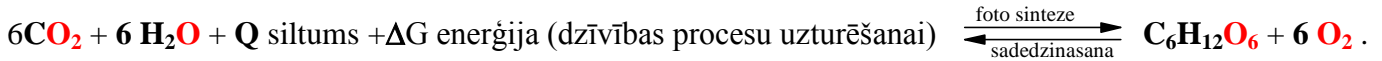
Kembrija periods pirms 545 – 495 miljoniem gadiem



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

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

Ogļskābās gāzes koncentrācijas palielināšanās gaisā izmaina globālo līdzsvaru zaļo augu fotosintēzes reakcijā **sarkanās** un **zilās** gaismas absorbēto fotonu ΔG brīvā enerģija dzīvības procesu ilgtspējīgā attīstībā

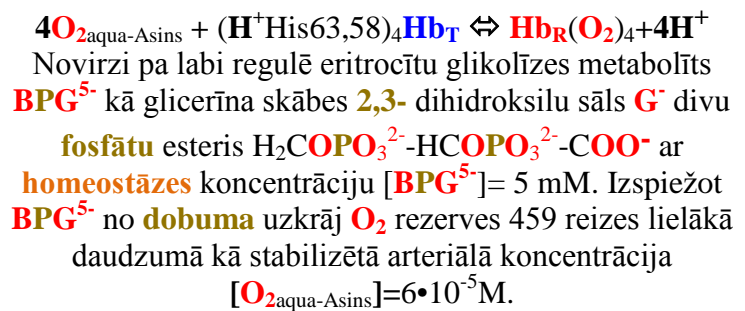
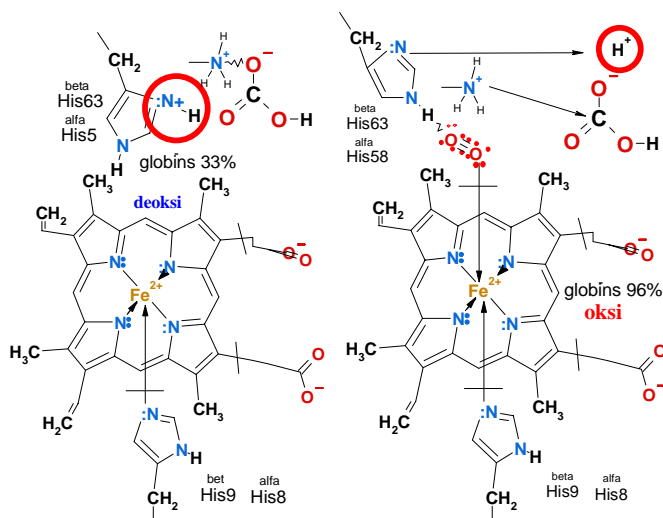


Globālajā dzīvās dabas līdzsvarā glikoze ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) un skābeklis (O_2) organismos tēlaini izsakoties tiek „sadedzināts” pārvērsties atpakaļ par ūdeni un ogļskābo gāzi. Tā šūnas un arī mūsu organisms izmanto fotosintēzes ķīmiskajā reakcijā uzkrāto saules sarkanās un zilās gaismas fotonu enerģiju. Dzīvā dabā notiekošā ir foto sintēzes pretreakcija – glikozes „sadedzināšana” organismu metaboliskajās reakcijās, kurās izdalītā enerģija tiek izmantota mūsu organismu sildīšanai un dzīvības procesu uzturēšanai ķermenī.

Pētījumi rāda, ka 600 miljons gadu atpakaļ 10000 gadu periodā bija novērojama palielināta skābekļa koncentrācija gaisā 30% tilpuma daļās salīdzinot ar mūsdienās 20,95% tilpuma daļām. Lielāka temperatūra un lielāka skābekļa koncentrācija paātrināja dzīvnieku evolūcijas dzīvajā dabā un zinātnieki domā, ka tas veicināja daudzšūnu organismu un cilvēka – homo sapiens izcelšanos uz planētas Zemes.

Zinātnieki pētījumos ir noskaidrojuši, ka parasto augu sugu pastāvēšana ir iespējama ja ogļskābās gāzes koncentrācija gaisā nav zemāka par 0,005% tilpuma daļas. Ja CO_2 koncentrācija gaisā samazinātos zem 0,005% tilpuma daļām, tad augu valsts uz zemes aizietu bojā nepietiekamo izejvielas CO_2 resursu dēļ, kas dramatiski novestu līdz skābekļa O_2 izžušanai planētas Zeme atmosfērā un mums nebūtu ko elpot un galu galā arī ko ēst, jo glikoze $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ vairs neveidotos, bet uz Zemes šāds evolūcijas risks nekad nav pastāvējis.

No GAISA 20.95% O_2 ↑ gas skābeklis asimilējas cauri membrānu akvaporīniem, veidojot $\text{O}_{2\text{aqua-Asins}}$
 $\text{O}_{2\text{AIR}} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{aquaporin}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2\text{aqua-Asins}}$. Četras skābekļa $\text{O}_{2\text{aqua-Asins}}$ molekulas adsorbējas **deoksi atspoles** hemoglobīnā $4\text{O}_{2\text{aqua}} + (\text{H}^+ \text{His63,58})_4 \text{Hb}_T \cdot \text{sāls tiltiņi} (\text{HCO}_3^-)_4 \leftrightarrow \text{Hb}_R(\text{O}_2)_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{HCO}_3^-$ s, atbrīvojot 4HCO_3^- , 4H^+ , izmaina venozo asiņu koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, to stabilizējot līdz arteriālo asiņu $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ koncentrācijai, novirzot pa labi skābekļa koncentrācijas jūtīgo līdzsvaru:



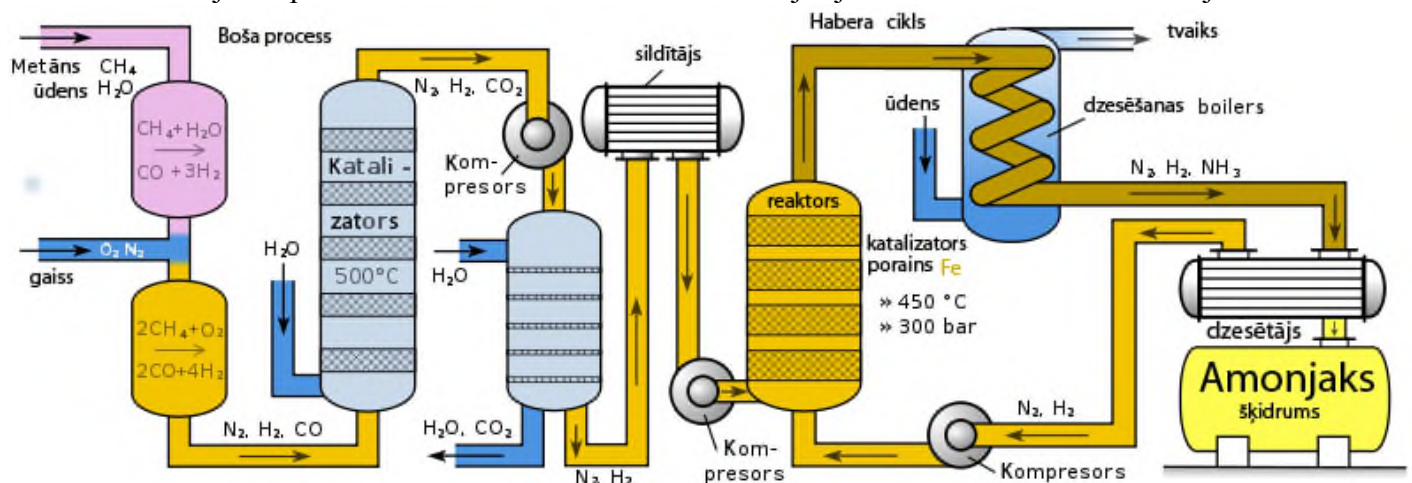
Krebsa-Citrāta ciklā eksotermiskās un eksoerģiskās reakcijas patērē skābekli un **BPG⁵⁻** iesprauca **dobumā** stabilizējot ūdens koncentrāciju no uzkrātajām rezervēm 459 reizes sākotnējās arteriālās asins koncentrācijas $[\text{O}_{2\text{aqua-Blood}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ daudzuma.

Katrs H^+ un HCO_3^- jons cauri membrānu kanāliem nobīda līdzsvaru pa labi: $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{Q} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$. **Atspole** $(\text{H}^+ \text{His63,58})_4 \text{Hb}_T$ pēc 4 O_2 desorbcijas no $\text{Hb}_R(\text{O}_2)_4$ Krebsa cikla oksidatīvas fosforilēšanas patēriņam producējot $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ satver četrus 4H^+ un četrus bikarbonāta jonus ar sāls tiltiņu $\text{HCO}_3^- \dots \text{H}_3\text{N}^-$ vienādā $[\text{CO}_{2\text{Krebsa}}] = 0,0275 = [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$ daudzumā ar producēto protonu skaitu saistīti **deoksi** $(\text{H}^+ \text{His63,58})_4 \text{Hb}_T$ **atspolē** venozo asiņu cirkulācijā nonāk **plaušās**. Enzīms karbo anhidrāze H_2O un $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ pārvērš HCO_3^- un H_3O^+ jonus uzturot stabili asins $\text{pH} = 7.36 \pm 0.01$.

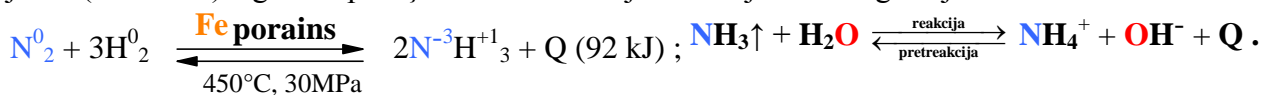
$\text{Q}_{\text{aqua}} + \text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \xleftarrow{\text{Membrānas}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Q}_{\text{gas}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{O} \uparrow_{\text{gas}}$.
 Endotermiska iztvaikošanas reakciju graduāla secība: **1)** $\text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q} \xleftarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ endotermiska $\Delta H_r = +9.75 \text{ kJ/mol}$; **2)** $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \xleftarrow{\text{Membrane}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Q}$ $\Delta H_r = -9.76 \text{ kJ/mol}$ ir eksotermiska. Ūdeņraža jonu ūdens skābums nobīda H_2CO_3 endotermisko $\Delta H_r = +20.291 \text{ kJ/mol}$ sadalīšanos **3)** $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Q} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$ izelpojot GAISĀ. Vispārējo procesu virza koncentrācijas gradients, siltuma pievadīšana un protonu kustība cauri kanāliem plaušās pēc skābekļa adsorbcijas $\text{O}_2 + \text{H}^+ \text{Hb}_T \leftrightarrow \text{Hb}_R \text{O}_2 + \text{H}^+$.
 1) **atspole Hb** adsorbējot O_2 atbrīvo H^+ ūdeņraža jonus un skābums $\text{pH} = 5$ nobīda līdzsvaru pa labi \Rightarrow ;
 2) **atspole Hb** atbrīvo bikarbonātu HCO_3^- kura koncentrācijas palielināšanās nobīda līdzsvaru pa labi \Rightarrow ;
 3) sildīšana + **Q** nobīda līdzsvaru pa labi \Rightarrow (Cilvēku un dzīvnieku plaušās lokalizētas ķermeņa vidū un aprīkotas ar siltumu producējošām šūnām alveolās, jo siltums atvieglo $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$ izelpu).

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

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



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

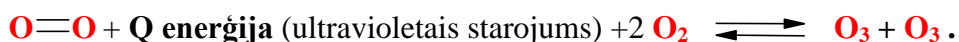


1. Gāzveida produkta $NH_3\uparrow$ koncentrāciju samazina to izšķīdinot ūdenī vai sašķidrinot, līdzsvars nobīdās uz produktu NH_3 pusi un NH_3 iznākums palielinās;
2. Palielinot spiedienu virs 30 MPa līdzsvars nobīdās pa kreisi un produkta NH_3 iznākums samazinās;
3. Samazinot spiedienu zem 30 MPa palēninās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

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

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

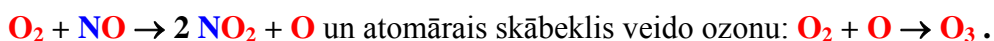
Dzīvo dabu uz zemes virsmas no ultravioletajiem saules stariem aizsargā ozona slānis, kurš veidojas augšējos atmosfēras slāņos 10 līdz 35 kilometru augstumā. Ultravioletais starojums sarauj divkāāršo saiti skābekļa molekulā, jo sadursmes enerģija ir pietiekoša enerģijas barjeras pārvarēšanai reakcijā,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



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

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

Ozons veidojas iekārtās, kuras ir aprīkotas ar ultravioletajām lampām (kopētāji, slimnīcu sanitāro mezglu, bioloģisko laboratoriju, lauksaimniecisko tehnoloģiju un sterilizācijas telpās). Ozons veidojas elektriskajā izlādē dzirkstelēs. Piemēram, Rīgas ūdens attīrīšanas skābekļa ozonatorā un pērkona laikā, jo gaisā elektriskajā izlādē no slāpekļa un skābekļa veidojas slāpekļa (II) oksīds:



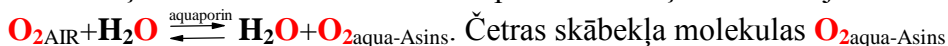
Slāpekļa (II) oksīds reaģē arī ar ozonu: $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ un ozons izreaģē pārvēršoties par skābekli un slāpekļa(IV) oksīdu.

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

Dabā notiekošo ķīmisko procesu līdzsvara izjaukšana, pārmaiņas vidē un Lešateljē principa atklāšanas nozīme dzīvības homeostāzē un tehnoloģiju attīstībā

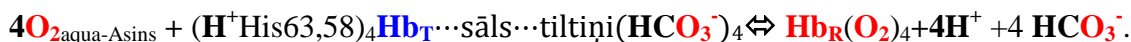
1. Planētas Zemes sasilšana palielina ogļskābās gāzes CO_2 koncentrāciju gaisā.
2. Ogļskābās gāzes koncentrācijas palielināšanās nobīda līdzsvaru zaļo augu fotosintēzes reakcijā produktu veidošanās virzienā un palielina reakcijā saražoto glikozes $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ un skābekļa O_2 daudzumu.
3. Lešateljē princips **homeostāzē** darbojas divu līdzsvaru nobīdē ieelpoto skābekli O_2 adsorbējot hemoglobīnā vai mioglobīnā un sekojoši nobīda vairāk izelpošanai CO_2 plaušās uz epitēlija šūnu virsmas, kas pierāda bioloģiskās vides oksidēšanās reakciju ar skābekli dzīvīvajās šūnās.
4. Katalizatori neizmaina reakcijas līdzsvara stāvokli: koncentrācijas, spiediena un temperatūras ietekmi uz līdzsvaru, bet paātrina līdzsvara iestāšanos.
5. Hābers amonjaka sintēzes ciklam atrada optimālos apstākļus, pielietojot Lešateljē principu un nosakot katalizatoru, kurš palielina līdzsvara iestāšanās ātrumu.
6. Ozona līdzsvaru augšējos atmosfēras slāņos ietekmē vielas, kuras izreaģē ar ozonu, samazinot ozona koncentrāciju 10 līdz 15 kilometru augstumā.

No GAISA ūdenī izšķīdušais skābeklis cauri akvaporīniem nokļūst arteriālajās asinīs :



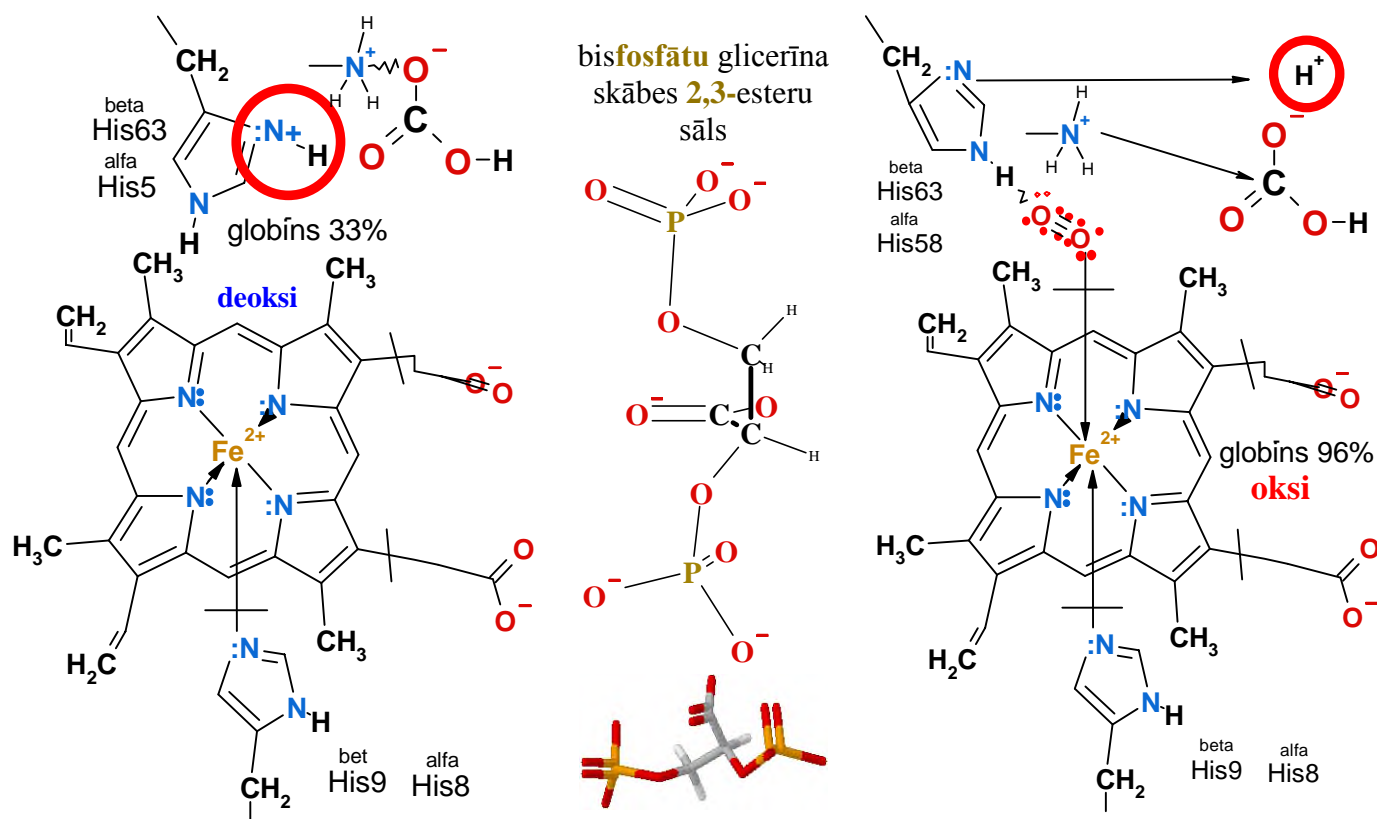
no asins plazmas ūdens vides adsorbējas **atspoles deoksi** hemoglobīnā **Hb_T**:

$(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T + 4\text{O}_{2\text{aqua-Asins}} \rightleftharpoons \text{Hb}_R(\text{O}_2)_4 + 4\text{H}^+$, atbrīvojot četrus protonus 4H^+ un 4HCO_3^- .
Tas venozo asiņu koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, stabilizē līdz arteriālo asiņu $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ koncentrācijai un novirza pa labi skābekļa koncentrācijas jūtīgo **oksi** \rightleftharpoons **deoksi** **atspoles** hemoglobīna līdzsvaru :



Novirzi pa labi regulē eritrocītu glikolīzes metabolīts kā $\text{H}_2\text{COPO}_3^{2-} - \text{HCOPO}_3^{2-} - \text{COO}^-$ bisfosfo glicerīna skābes **G⁻ 2,3**-estera sāls **BPG⁵⁻** ar koncentrāciju $[\text{BPG}^{5-}] = 5 \text{ mM}$. No **dobuma** izspiežot **BPG⁵⁻** uzkrāj skābekļa O_2 rezerves 459 reizes lielākā daudzumā kā stabilizētā arteriālā koncentrācija $[\text{O}_{2\text{aqua-Asins}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Krebsa-Citrāta ciklā eksotermiskās un eksoergiskās reakcijas patērē skābekli un **BPG⁵⁻** iespraucas **dobumā** stabilizējot ūdens koncentrāciju desorbējot no uzkrātajām rezervēm 459 reizes pret sākotnējo arteriālo asiņu koncentrācijas $[\text{O}_{2\text{aqua-Asins}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ daudzuma. No ūdens un $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ enzīms karbo anhidrāze producē HCO_3^- un H_3O^+ jonus vienādu skaitu H^+ un HCO_3^- daļiņu apmaiņā pret vienādu desorbētā skābekļa O_2 molekulu skaitu: $\text{Hb}_R(\text{O}_2)_4 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{O}_{2\text{aqua-Asins}} + (\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$, saglabājot fizioloģisko $\text{pH} = 7.36 \pm 0.01$ vērtību. Bikarbonāts ar sāls tiltiņu $\text{HCO}_3^- \cdots \text{H}_3\text{N}^+$ satverts vienādā daudzumā ar $[\text{CO}_{2\text{Krebsa}}] = 0,0275 = [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$ protonu skaitu **deoksi** $(\text{H}^+\text{His63,58})_4\text{Hb}_T$ hemoglobīna **atspolē** venozo asiņu cirkulācijā nonāk **plaušās**.



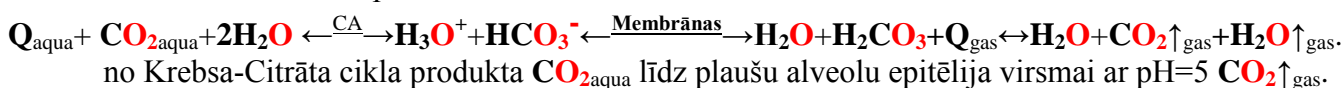
Cauri membrānu kanāliem uz **plaušu** epitēlija virsmas iznākušie joni H_3O^+ , HCO_3^- nobīda līdzsvaru pa labi:



Endotermiskas $\Delta H_r = +20.281 \text{ kJ/mol}$ izelpošanas trīs stadiju reakcijas pakāpeniskā secība:

- 1) $\text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q} \xleftarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ endotermiska $\Delta H_{\text{HCO}_3^-} = +9.75 \text{ kJ/mol}$;
- 2) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \xleftarrow{\text{Membrane}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Q}$ $\Delta H_{\text{H}_2\text{CO}_3} = -9.76 \text{ kJ/mol}$ ir eksotermiska.
- 3) Ūdeņraža jonu ūdens skābums $\text{pH}=5$ nobīda H_2CO_3 endotermisko $\Delta H_{\text{CO}_2} = +20.291 \text{ kJ/mol}$ sadalīšanos $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Q} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$ izelpojot GAISĀ. Vispārējo procesu virza koncentrācijas gradients, siltuma pievadīšana un protonu kustība cauri kanāliem plaušās pēc skābekļa adsorbcijas. Plaušās izelpo $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$

Endotermiskā virknes procesā $\Delta H_r = \Delta H_{\text{HCO}_3^-} + \Delta H_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \Delta H_{\text{CO}_2} = +9.75 - 9.76 + 20.291 = +20.281 \text{ kJ/mol}$



KOMPLEKSIE un ENZĪMU virzītie LĪDZSVARI cilvēka organismā

Visi ~3000 Kompleksie reakciju līdzsvāri cilvēka organismā ir ENZĪMU virzīti **HOMEOSTAZĒ**.

Cilvēkā komplekso līdzsvāru četri 4 veidi no pieciem izņemot 2. paralēlas ne-enzimātiskas reakcijas:

1. virknes-pakāpenisko reakciju līdzsvāru secība,
3. saistīto-tandēmo reakciju līdzsvāru kompleksi,
4. konkurējošo-regulējošo līdzsvāru kompleksi un
5. ierobežoto radikālu reakciju līdzsvāri.

Enzīmu reakcijas

5 kompleksas reakcijas

Ne Enzimātiskas reakcijas

dzīvībai briesmas organismos

7.lapa : <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/KineticsLat.pdf>

1. PAKĀPENISKĀS-VIRKNES REAKCIJAS

ENZĪMU organizētas secīgas reakciju virknes

Glikolīzē, Krebsa ciklā, Replikācija, Polimerizācija (Polikondensācija)

1. Haotiski

7.lapa : <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/74LidzsvarsDaba.pdf>

ENZĪMI ir **SPECIFISKI** un **SELEKTĪVI**

viens produkts **Neiespējami=>**

2. PARALĒLU produktu veidošana

daudzveidīgi produkti

3. SAISTĪTĀS-TANDĒMĀS SINTĒZES

Ribosomās polipeptīdi,
Fotosintēzē glikoze un skābeklis

Termodinamiski aizliegta

$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T > 0$ ir pozitīva reakcija neiespējama

4. KONKURĒJOŠĀ regulācija inhibēšana un alostērija

ar $O_{2(aqua)}$, HCO_3^- , H^+ koncentrācijas jūtīgu

His63,58 hemoglobīns, His64 mioglobīns

atgriezeniski regulētu atbildi novērš pārprodukciju stabilizē

pH=7.36, arteriālās $[O_{2(aqua)}]=6 \cdot 10^{-5}$ M, venozās $[O_{2(aqua)}]=1.8 \cdot 10^{-5}$ M.

4. Haotiski

5. ENZĪMU vadītās RADIKĀLU REAKCIJAS

izolētā aktīvajā centrā viens produkts

novērš radikālu-ķēdes reakciju

ne-ENZIMĀTISKA radikālu-ķēdes reakcija

daudzskaitlīgu ķēdes produktu veidošana

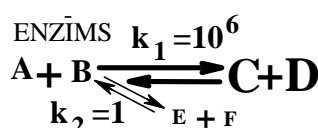
1. ne ENZIMĀTISKU

PARALĒLU Produktu LĪDZSVARI

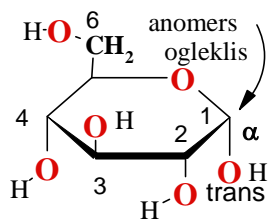
Organiskās vielas glāzē (in vitro) ne-ENZIMĀTISKI veido daudzus atšķirīgus reakcijas produktus. Cilvēka organismā (in vivo) ENZĪMI veido tikai vienu produktu. ENZĪMI vienu līdzsvāru veicina ar miljons reizes lielāku ātrumu, tā kā iespējams tikai viens 1 paralēls blakus produkts uz 10^6 producētām bio molekulām.. Tā kā ENZĪMI virza reakcijas nepieciešamā vienā noteiktā virzienā **HOMEOSTĀZES PĀRVĒRTĪBU CEĻOS**.

Paralēlo reakciju līdzsvārus cilvēka organismā izslēdz ENZĪMI,

veidojot vienu bioloģisku produktu no vienas izejvielas.

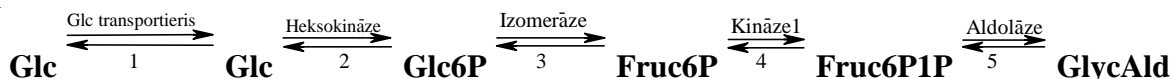


A un B reaģē, veidojot divus dažādus produktus. Divas produktu 10^6 reizes atšķirīga daudzuma veidošanās iespējas virza ENZĪMS ar reakcijas ātruma konstanti k_1 , kura ir miljons reizes lielāku kā nevēlamā paralēlā reakcijas konstante k_2 . ENZĪMI virza vēlamo līdzsvāru bio-reakcijā ar procentuālo iznākumu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

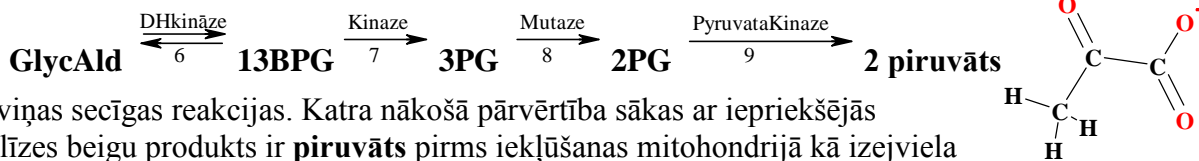


2.VIRKNES PAKĀPENISKI secīgi LĪDZSVARI

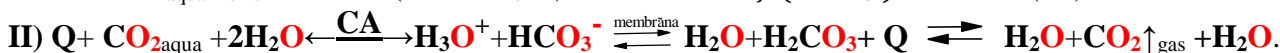
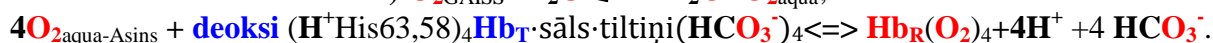
Glikolīze ir viens no virknes secīgu līdzsvaru kompleksiem cilvēka organismā
HOMEOSTĀZES PĀRVĒRTĪBU CEĻOS.



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



Virkni veido deviņas secīgas reakcijas. Katra nākošā pārvērtība sākas ar iepriekšējās produktu. Glikolīzes beigu produkts ir **piruvāts** pirms iekļūšanas mitohondrijā kā izejviela Krebsa ciklam. Skābekļa O_2 iekļūšana un Krebsa cikla CO_2 izelpošana no cilvēka organisma.



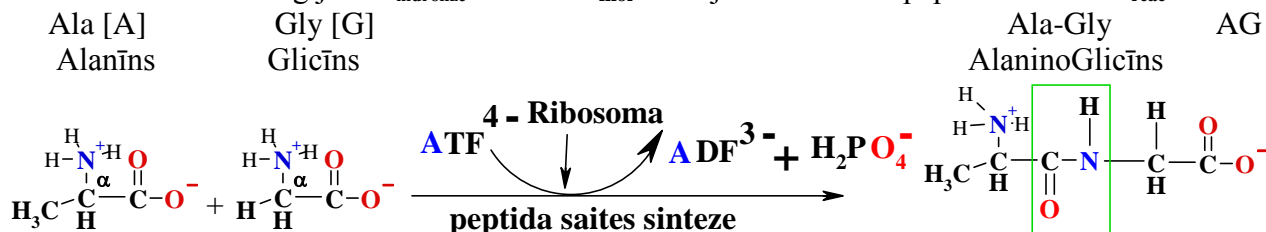
3. Saistītie tandēmie enzīmu līdzsvaru kompleksi virza termodinamiski aizliegtus procesus

<http://aris.gusc.lv/BioTermodinamisks/BioChemicalPproces.pdf>

Zaļo augu **fotosintēzes** atsevišķs līdzsvars ir termodinamiski aizliegts kā endoerģisks $\Delta G_r = +2970,441 \text{ kJ/mol}$: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Q} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ un kā endotermisks process $\Delta H_{\text{reac}} > 0$ $\Delta H_{\text{reac}} = +2805,27 \text{ kJ/mol}$. Saistītie līdzsvaru kompleksi ir parasts risinājums bioķīmijā, kurā veidojas ar brīvo enerģiju bagātas vielas kā **glikoze** $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, **skābeklis** 6O_2 , olbaltums, un kurās entropija samazinās bet *Gibsa enerģija* saturs pieaug. Tā kā atsevišķs process viens pats ir termodinamiski aizliegta, tad saistītā - tandēmā līdzsvarā **sarkanās** un **zilās** gaismas fotona absorbciju virza *Gibsa enerģijas* samazināšanās virzienā produktos un ar uzviju kompensē enerģijas uzkrāšanos **fotosintēzes** produktos $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$. Globālajā līdzsvara skābekļa koncentrācija gaisā ir nostabilizējusies $20,95\% = [\text{O}_2\uparrow_{\text{gais}}]$. Pazeminoties koncentrācijai, piemēram, $2\% = [\text{O}_2\uparrow_{\text{gais}}]$ augu fotosintēze strauji atjauno Globālā līdzsvara koncentrāciju gaisā $20,95\%$. Globālo līdzsvara iestāšanos ietekmē siltuma Q un CO_2 pievadīšana. Globālā sasīšana veicina siltuma Q un CO_2 palielināšanos tā tad veicina fotosintēzi, bet ledus laikmetā fotosintēze apstājas:



Ribosomas ENZĪMU kompleksā peptīda saite akumulē brīvo enerģiju $\Delta G_{\text{reac}} = +17,2 \text{ kJ/mol}$ olbaltumvielas sintēzes poli kondensācijas reakcijā: $\text{ala} + \text{gly} \rightarrow \text{ala-gly} + \text{H}_2\text{O}$, kuru virza tandēmā **ATF** hidrolīze ar brīvo enerģiju $\Delta G_{\text{hidrolīze}} = -30,5 \text{ kJ/mol}$ uzkrājot vienā molā peptīdu saites $\Delta G_{\text{reac}} = +17,2 \text{ kJ/mol}$.

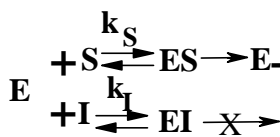


4. Konkurējoši regulējoši LĪDZSVARI alostērisks un inhibējoši

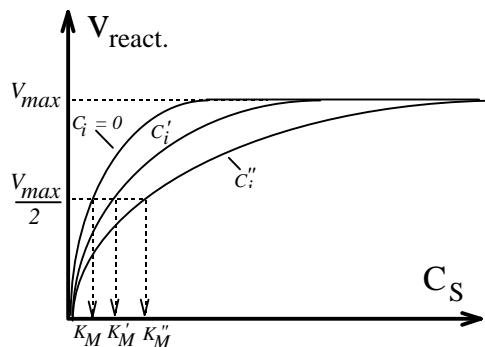
ar $\text{O}_{2\text{aqua}}$, HCO_3^- , H^+ koncentrācijas jutīgu His63,58 hemoglobīna un His64 mioglobīna atspolēm caur atgriezeniski regulētu atbildi līdzsvaros pēc Lešateljē principa novērš pārprodukciju un stabilizē $\text{pH}=7,36$ un arteriālo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, venozo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Konkurējošās reakcijās divas atšķirīgas izejvielas konkurē uz vienu ENZĪMU caur dažādām līdzsvara reakcijām pēc Lešateljē principa (teorēmas) regulē produkta

daudzumu, K_{eq} līdzsvara konstantes izteiksmē: $K_{eq} = \frac{[\text{produkts}]}{[\text{izejvielas}]}$



ENZĪMU virzītos līdzsvarus regulē inhibitoru **I** koncentrācijas, kuras samazina E+S produktu. Inhibitora molekula **I** konkurē ar substrāta molekulu **S** un novirza substrāta reakciju pa kreisi atbilstoši Lešateljē principam, samazina brīva ENZĪMA koncentrāciju C_E , saistot konkurējoši inhibē līdzsvaru. Fizioloģiski regulēšana ir inhibēšanas līdzsvara novirze pa labi veicinot inhibitora koncentrācijas C_I palielināšanu, piemēram, ar zālēm (aspirīnu, varfarīnu un tā tālāk).



$$v_{\text{reakt.}} = \frac{v_{\text{max}} C_S}{K_m + C_S}$$

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

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

$$v_{\text{reakt.}} = v_{\text{max}} / 2$$

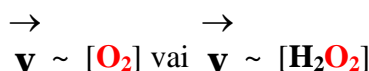
5. Ierobežoto RADIKĀĻU reakciju LĪDZSVARI un

ne ENZIMĀTISKĀS radikālu ķēdes reakciju ar daudzskaitlīgiem produktiem

Enzimātiskās reakcijas novērš brīvo atvērto radikālu-ķēžu reakcijas organismā viena veidā. Cilvēka organisma ENZĪMU realizētās reakcijas norisinās olbaltumvielas noslēgtā aktīvā centra kabatiņā prostētiskajā grupā uz dzelzs Fe^{3+} hēma. Šūnu ENZĪMU virzītos radikālu reakciju veidos **oksidēšana, peroksidēšana** rodas stabili produkti un katalāze novērš toksiskā peroksīda $2\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ uzkrāšanos, kura visātrākajā veidā pārvērš aktīvo radikālu molekulas bioloģiskos labumos : skābeklī O_2 , ūdenī $2\text{H}_2\text{O}$, siltumā Q .

Aktīvētai singleta skābekļa molekulai $\cdot\text{O} \cdot \text{O} \cdot \cdot$ ir viena kovalentā saite hēma kabatiņās dzelzs Fe^{3+} aktīvajā ENZĪMA centrā ar donora akceptora saiti (**peroksidāzēs, dismutāzēs, katalāzēs**). ENZĪMU aktīvais centrs ir izolēts no apkārtējās ūdens vides $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ar skābekļa koncentrāciju (no skābekļa koncentrācijas **venozās** asinīs $[\text{O}_2]=1,85 \cdot 10^{-5}$ M un arteriālajās asinīs $[\text{O}_2]=6 \cdot 10^{-5}$ M). Paaugstinātu skābekļa koncentrāciju apzīmē par hiperoksiju un medicīniskos simptomus sauc par oksidatīvo stresu. Oksidatīvā stresa risks ir proporcionāls skābekļa vai uzkrāta peroksīda koncentrācijai.

Piecas reizes lielākā skābekļa koncentrācijā **singleta** risks palielinās piecas reizes. Peroksīda uzkrāšanās risks samazinās $30 \cdot 10^6$ trīsdesmit miljonus reizes ar KATALĀZES enzīmu.



Ne ENZIMĀTISKĀS ķēdes radikālu reakcijas dabā ir bīstamas dzīvībai

Ne-ENZIMĀTISKĀS radikālu-ķēdes reakcija producē daudzus atšķirīgus produktus, kas sabojā organizēto dzīvības molekulāro struktūru un komplekso enzimatisko procesu norisi. Oksidatīvā stresa un tehnoloģiskās briesmas bija par iemeslu Apollo kosmosa projekta slēgšanai 1970-to gadu sākumā.

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

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

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



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

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

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

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



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

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