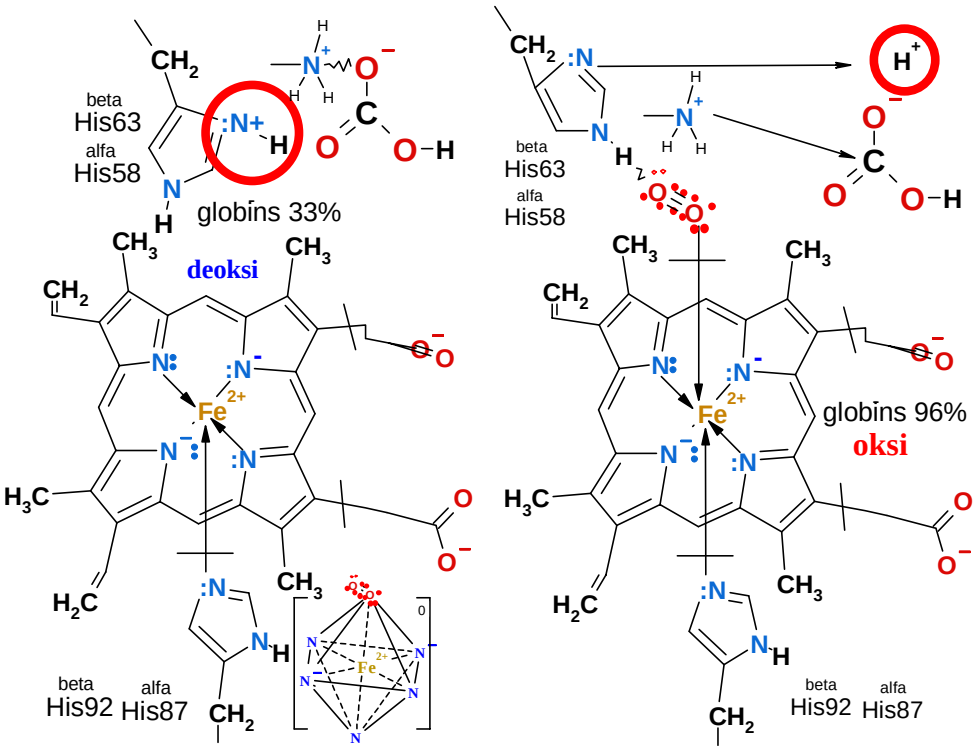
**Atspole** deoksi - oksi **hemoglobīns** ar karbo anhidrāzes (**CA**) enzīmu $O_2$ un $CO_2$ vielmaiņā stabilizē fizioloģisko pH=7.36 un skābekļa arteriālo koncentrāciju $[O_{2asinis}]=6\cdot10^{-5}$ M

**I)** Skābeklis $O_2$ GAISA 20.95% $O_2\uparrow$gas asimilācijas reakcijā izšķīst ūdenī eksotermiski: $\Delta H_r$=-11,7 $^{kJ}/_{mol}$ un endoerģiski $\Delta G_{sum}$=12,11 $^{kJ}/_{mol}$ kā ūdenī šķīstoša viela endoerģiski veidojot $O_{2aqua}$ **1)** $O_{2AIR}+H_2O+\Delta G_r \Leftrightarrow H_2O+O_{2aqua}+Q$. Koncentrācijas gradienta $[O_2]=9{,}768\cdot10^{-5}$ M/venozām asinīm $[O_2]=1{,}85\cdot10^{-5}$ M eksoerģiski $\Delta G_{O2}= RTln([O_{2asins}]/[O_{2aqua}])$= -4,29 $^{kJ}/_{mol}$ ar osmozi plūsmā: 2) $O_{2aqua} + H_2O \xrightarrow{Aquaporins} H_2O+O_{2aquaAsins}+\Delta G_{H2O}$. $\Delta G_{H2O} =RTln([H_2O]_{palabi}/[H_2O]_{pakreisi})$= -1.088 $^{kJ}/_{mol}$ eksoerģiski summā $\Delta G_{sum}=\Delta G_{O2}+\Delta G_{H2O}+\Delta G_r$= +12,11 $^{kJ}/_{mol}$ endoerģiski ieelpojot svaigu gaisu.

No asins plazmas deoksi $Hb_T$ adsorbē četras molekulas $O_{2aquaAsins}$ un atbrīvo **4**$HCO_3^-$, $4H^+$: Tas stabilizē arteriālo $4O_{2aqua}+(H^+His63,58)_4Hb_T$ ·sāls tiltiņi$(HCO_3^-)_4 \Leftrightarrow Hb_R(O_2)_4+4H^++4HCO_3^-$ koncentrāciju $[O_{2aqua}]=6\cdot10^{-5}$M un pH=7,36.

$[O_{2aqua}]=6\cdot10^{-5}$ M koncentrācijas jūtīgā līdzsvara $(H^+His63,58)_4Hb_T \leftrightarrow Hb_R(O_2)_4$ nobīdi pa labi regulē eritrocītu glikolīzes metabolīts $BPG^{5-}$ glicerīna skābes sāls dihidroksi divu **fosfātu 2,3-esteris** $G^-$ $H_2COPO_3^{2-}$-$HCOPO_3^{2-}$-$COO^-$ ar homeostāzes koncentrāciju $[BPG^{5-}]$=5 mM. Tā $BPG^{5-}$ izspiežot no **dobuma** stabilizē ar noglabātajām rezervēm 459 reizes arteriālo asiņu koncentrāciju $[O_{2aqua-Blood}]=6\cdot10^{-5}$M summā ir $[O_{2desorb}]=459*6\cdot10^{-5}$ M=0,02754 M rezerve




O2SolutionsL.pdf.. Skābekli adsorbē donoru-akceptora saite koordinācijas centrā uz dzelzs(II) $Fe^{2+}$ hēmā un atbrīvo protonu $H^+$ $Hb_RO_2+H^+$. Katrs protons piesaistās ūdens molekulai $H^++H_2O\rightarrow H_3O^+$ radot hidroksonija jonu. ***Audos*** desorbētais skābeklis $[O_{2desobed}]$ atjauno koncentrāciju $[O_2]=6\cdot10^{-5}$ M asins plazmā 459 reizes un deoksi–hemoglobīns satver četrus protonus $H^+$ $(H^+His63,58)_4Hb_T$ tā turpinot uzturēt konstantu pH=7,36.

Katrs desorbētais skābeklis pārvēršas Krebsa cikla oksidatīvajā fosforilēšanā mitohondrijas produktā $CO_{2aqua}$ . **II) process** sākas ar karbo anhidrāzes **CA** līdzsvara nobīdi pa labi. $CO_2$ producē $[HCO_3^-]$=0,0339 M daudzumu no kopējā 0,05054 M. **Atspole** deoksi hemoglobīns $Hb_T$ satver summā $[H^+]$=0,0275 M. Tā tiek stabilizēta pH=7,36 ± 0,01 vērtība.

**II)** $Q_{aqua}+CO_{2aqua}+2H_2O \xleftrightarrow{CA} H_3O^++HCO_3^- \xleftrightarrow{Membrāna} H_3O^++HCO_3^- \Leftrightarrow H_2O+H_2CO_3+Q_{gas} \leftrightarrow H_2O+CO_2\uparrow_{gas}+H_2O$.

endotermiskiΔ$H_r$= +9.75 $^{kJ}/_{mol}$; atermiski Δ$H_r$= 0 $^{kJ}/_{mol}$; eksotermiski ΔHr=-9.76 $^{kJ}/_{mol}$; endotermiski Δ$H_r$= +20.3 $^{kJ}/_{mol}$; endoerģiski Δ$G_r$= +58.4 $^{kJ}/_{mol}$; eksoerģiski Δ$G_r$=-22.5-1,96 $^{kJ}/_{mol}$; eksoerģiski; ΔGr=-58.2 $^{kJ}/_{mol}$; eksoerģiski Δ$G_r$= -8,54 $^{kJ}/_{mol}$;

**II)** $Q_{aqua}+CO_{2aqua}+2H_2O \xleftrightarrow{CA} H_3O^++HCO_3^- +Q \xleftrightarrow{Membrane} H_2O+CO_2\uparrow_{gas}+H_2O\uparrow_{gas}$.

endotermiskiΔ$H_r$= +9.75 $^{kJ}/_{mol}$; endotermiski Δ$H_r$= +54,5 $^{kJ}/_{mol}$; summā endotermiski Δ$H_r$= +64,25 $^{kJ}/_{mol}$;

endoerģiski Δ$G_r$= +58.4 $^{kJ}/_{mol}$; eksoerģiski Δ$G_r$= -82,1 $^{kJ}/_{mol}$; summā eksoerģiski Δ$G_r$= -23,7 $^{kJ}/_{mol}$;

**Atspole** ir venozais **deoksi** hemoglobīns $Hb_T$ , adsorbē četras molekulas $4O_2$ no svaigā GAISA, atbrīvo $4H^+$, veicinot $CO_2$ izelpošanu: Katrs $H^+$ un $HCO_3^-$ jonu daudzums $[H^+]=459*6\cdot10^{-5}$ M =0,0275 M=$[HCO_3^-]$ nobīda līdzsvaru pa labi $H^+ +HCO_3^-+ Q \leftrightarrow H_2O +CO_2\uparrow_{gas}$ cauri membrānu kanāliem. Tā kā pH=7,36 saglabājas konstants, jo viens bikarbonāts jons un viens ūdeņraža jons producē vienu $CO_2$ labajā vienādojuma pusē, izelpojot samazina osmo molāro koncentrāciju 0,2 M.

***Plaušu*** epitēlija virsmai ir specifiska uzbūve ja kvadrāta laukums ir: S=950 nm x 950 nm= 0.9 $\mu m^2$ uz super plāna 0.6 nm slāņīša ar mazu ūdens tilpumu: $0.5415\cdot10^{-3}$ $\mu m^3$ = $0.5415\cdot10^{-18}$ L. Radītais skābums plānajā ūdens slāņīša tilpumā palielinās līdz pH=5.5, ja viens protons $H^+$ šķērsojot membrānu kanālus sasniedz virsmu. Tādējādi ūdeņraža jonu koncentrācija ir: $[H_3O^+]=10^{-pH}=10^{-5.5}$ M. Svaiga GAISA ieelpošana plaušās hemoglobīnā atbrīvo protonus $H^+$ skābekļa adsorbcijas laikā kopējā daudzuma koncentrācijā: $[O_{2adsorbed}]=[H_3O^+]=459*6\cdot10^{-5}$ M= 0,02754 M veido ūdeņraža jonu koncentrācijas gradientu: $[H_3O^+]_{right}/[H_3O^+]_{left}=10^{-5,5}/0{,}0275$, kurš virza eksoerģiski Δ**G** = -22,5 $^{kJ}/_{mol}$ protonu plūsmu cauri epitēlija šūnu membrānu protonu kanāliem: $H_3O^+_{left} \xleftarrow{protonu_kanāls} H_3O^+_{right}$ +Δ**G**. Vispārīgajam procesam $H_2O+CO_2\uparrow_{gas}+H_2O\uparrow_{gas}$ nepieciešama siltuma piegāde endotermiski ΔH=54,5 $^{kJ}/_{mol}$ virzot ΔG= -82,0679 kJ/mol patvaļīgu produktu $CO_2\uparrow_{gas}$ un $H_2O\uparrow_{gas}$ iztvaikošanu saglabājot mitrumu $H_2O$ uz membrānas virsmas. Ūdeņraža jonu ūdens skābums nobīda līdzsvaru endotermiski Δ$H_r$= +54,5 $^{kJ}/_{mol}$ un eksoerģiski Δ$G_r$= -82,1 $^{kJ}/_{mol}$ uz $H_3O^++HCO_3^-$ sadalīšanos izelpojot GAISĀ $CO_2\uparrow_{gas}$ ar $H_2O\uparrow_{gas}$:

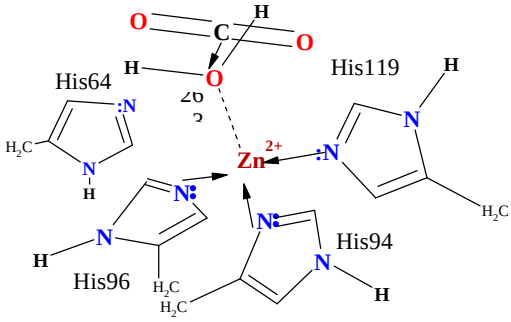
endotermiski Δ$H_r$= +54,5 $^{kJ}/_{mol}$; $H_3O^++HCO_3^- +Q \xleftrightarrow{Membrāna} H_2O+CO_2\uparrow_{gas}+H_2O\uparrow_{gas}$ + Δ$G_r$= -82,1 $^{kJ}/_{mol}$ eksoerģiski .

## **Brensteda** skābes/bāzes CA un hemoglobīna **atspoles** enzīmu $O_2$, $CO_{2aqua}/HCO_3^-$ +$H^+$ mehānisms

Enzīma **karbo anhidrāzes** (**CA**) veidots skābes/bāzes līdzsvars $2H_2O^{-CA-}CO_2/HCO_3^-+H_3O^+$

Cilvēka organismā ir **Atspoles** bufera sistēmas, kas stabilizē **pH** un darbojas uzturot šaurā intervālā konstantu **pH** = $7.36^{+0,02}_{-0,01}$ ar atļautām niecīgām izmaiņām par spīti faktam, ka organisms producē lielu daudzumu metaboliska [$CO_{2Krebsa}$]= 0,0275 M. **CA** izveidotie skābes produktu daudzumi ir [$H_3O^+$]=[$HCO_3^-$]=0,0275 M kompensēti bufera šķīdumā ar **atspoles** hemoglobīnu piesaistot protonu $H^+$ desorbēta skābekļa $O_{2aquaAsins}$ vietā. Tā tad desorbējot skābekli aizstāj protons $H^+$ un bikarbonāts $HCO_3^-$ no Krebsa cikla producētā $CO_{2aqua}$:

**Hidrogen karbonāta bufera sistēma** karboanhidrāzes līdzsvarā uztur vāju skābi $CO_{2aqua}$ un bikarbonāta, hidrogen karbonāta jonus homeostāzes normas daudzumos [$HCO_3^-$]=0.0154 M, [$CO_{2aqua}$]=0.0076 M, atbilstot 56,23 mL (50-60 mL) atbrīvotam tilpuma $CO_2$ no 100 mL asiņu kā *sārma rezerves* 2,036 / 1 klīnisks vērtējums.




Oglekļa dioksīds rodas, oksidējoties ogļhidrātiem, taukiem un olbaltumvielām. Hidrogēnkarbonāts rodas oglekļa dioksīda hidratācijas $2H_2O$ rezultātā CA enzīma $Zn^{2+}$ jona koordinētajā aktīvajā centrā. Šis centrs atrodas fermenta karboanhidrāzes $Zn^{2+}$ jona koordinācijas kabatā: $CO_{2aqua} + 2H_2O \rightleftarrows CA(Zn^{2+}) \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$

$$H_2O(263)+H_2O+CO_{2aqua} <= (Zn^{2+} \leftarrow OH^-CA + H^+ + H_2O) => HCO_3^- + H_3O^+$$

$Hb_R(O_2)_4+4H^+ \Leftrightarrow 4O_{2aquaAsins} + (H^+His63,58)_4Hb_T$ stabilizē arteriālo koncentrāciju [$O_2$]=$6\cdot10^{-5}$ M asinīs. Deoksi hemoglobīns $(H^+His63,58)_4Hb_T$ satver četrus protonus 4 $H^+$ pie histidīna atlikuma un 4 $HCO_3^-$ hemoglobīna venozo asiņu formā eritrocītos deoksi $(H^+His63,58)_4Hb_T$ (T-saspringts). **Plaušās atspole** adsorbē skābekli arteriālo asiņu oksi hemoglobīnā $(O_2His63,58)_4Hb_R$ (R-relaksēts) atbrīvojot 4 $H^+$ un 4 $HCO_3^-$ .

**1**) Pirmā no četrām cilvēka bufera sistēmām ir **CA** veidotā Brensteda skābes/bāzes līdzsvara reakcija: $Q+CO_{2aqua}+2H_2O \xleftrightarrow{CA} H_3O^+ + HCO_3^-$ kurai siltuma pievada Krebsa cikla eksotermiskās reakcijas. Novirzi pa labi veicina augsta ūdens $2H_2O$ koncentrācija kvadrātā [$H_2O$]$^2$ =(993,36/18,0153)$^2$ = 55,139$^2$ =3040,4 un maza stabilizēta pH=7,36±0,01 ūdeņraža jonu $H_3O^+$ koncentrācija [$H_3O^+$] =$10^{-7,36}$ M produktos. $CO_{2Krebsa}$ daudzuma bikarbonāts sāls tiltiņos $HCO_3^-\ldots H_3^+N$- un vienāds producēto protonu skaitu [$H^+$]=[$CO_{2Krebsa}$]=0,0275=[$HCO_3^-$] satverti deoksi $(H^+His63,58)_4Hb_T$ **atspolē** venozo asiņu cirkulācijā nonāk **plaušās**.

***Plaušās*** iztvaiko $CO_2+H_2O$: endotermiski **Q**=$\Delta H_r$= +54,5 $^{kJ}/_{mol}$ , bet eksoerģiski $\Delta G_r$= -82,1 $^{kJ}/_{mol}$:

$$H_3O^+ + HCO_3^- + Q \xleftrightarrow{\text{Membrānu transporta } H^+ + HCO_3^- \text{ kanāli}} H_2O + CO_2\uparrow_{gāze} + H_2O\uparrow_{gāze} + \Delta G_r.$$

Simbols $(H^+His63,58)_4Hb_T$ deoksi **atspoles** hemoglobīna molekulai ir praktisks, jo ir neērti katru reizi lietot komplicētu struktūru hemoglobīnam. Deoksi hemoglobīns ir satvēris un oksi hemoglobīns pilnīgi disociējis protonus 4 $H^+$ un 4 $HCO_3^-$ . Vienādojums ir skābekļa koncentrācijas [$O_2$]=$6\cdot10^{-5}$ M atkarīgs līdzsvars:

$$4O_{2aqua} + (H^+His63,58)_4Hb_T\ldots\text{sāls tiltiņš}\ldots 4HCO_3^- <=> (O_2His63,58)_4Hb_R + 4H^+ + 4HCO_3^-.$$

***Plaušās*** venozo asiņu hemoglobīna piesātināšana ar skābekli turpmāk 459 reizes atjauno cirkulācijā esošo arteriālo asiņu [$O_2$]=$6\cdot10^{-5}$ M daudzumu vienā litrā O2SolutionsL.doc. Adsorbējot četrus $4O_{2aqua}$ , produktos atbrīvojas $(O_2His63,58)_4Hb_R+4H^+$+$4HCO_3^-$ četri protoni 4 $H^+$ un bikarbonāta joni 4 $HCO_3^-$ , lai iztvaikotu $CO_2\uparrow_{gas}+H_2O\uparrow_{gas}$ uz plaušu epitēlija virsmas, un izvadās no organisma [$H^+$]=459*6*$10^{-5}$ =0,0275 M daudzums $H^+ + H_2O => H_3O^+$ , kurš ir vienāds ar kopējo izelpā iztvaikotā [$CO_2\uparrow_{gas}$] =0,0275 M daudzumu.

Ar skābekļa atkarīgās koncentrācijas [$O_2$]=$6\cdot10^{-5}$ M adsorbcijas-desorbcijas līdzsvara novirzi pa kreisi uz oksi $(O_2His63,58)_4Hb_R$ +$4H^+$ no satvērēja atspoles deoksi $(H^+His63,58)_4Hb_T$ izskaidrojama pH stabilizācija 7,36.

Tas izskaidrot, kā pēc pH nemainās par spīti Krebsa cikla skābes $CO_{2\,aqua}$ produktam, jo katrs desorbētais skābeklis $O_{2aqua-asins}$ veido Krebsa ciklā oglekļa dioksīda produktu, kurš iesaistīts **CA** līdzsvarā Hendersona-Haselbalha homeostāzes pH vērtība izteiksmē ir praktiski nemainīga ar [$HCO_3^-$]/[$CO_{2aqua}$]=2,0263 attiecību. Neizmainās abi bikarbonāts [$HCO_3^-$]=0.0154 M un oglekļa dioksīds [$CO_{2aqua}$] = 0.0076 M:

$$7.36 = pH = pK + \log([HCO_3^-]/[CO_{2aqua}]) = 7.0512 + \log([HCO_3^-]/[CO_2])$$

un pēc anti logaritma iegūst [$HCO_3^-$]/[$CO_{2aqua}$] =$10^{(pH-pK)}$ = $10^{(7.36-7.0512)}$ = $10^{0.3088}$ = 2,0361/1 sārma rezervi.

***Plaušās*** venozo asiņu eritrocītos deoksi $(H^+His63,58)_4Hb_T$ (Tense) **atspoles** hemoglobīnā skābekļa $O_{2aqua-asins}$ adsorbcija atbrīvo protonus $H^+$ iztvaikojot, izelpojot oglekļa dioksīdu $CO_2\uparrow_{gas}$ GAISĀ.

Tādā veidā divos līdzsvaros ar stabilizētu arteriālo skābekļa koncentrāciju [$O_{2aqua-asins}$]=$6\cdot10^{-5}$ M un ar **atspoles** hemoglobīna skābekļa adsorbciju-desorbciju un **CA** bufera sistēmas veidoto vērtību pH=7,36 Krebsa cikls virza $O_2$ un $CO_2$ vielmaiņu cilvēka ķermenī saskarē ar apkārtējo vidi ieelpojot $O_2$ un izelpojot $CO_2$.

**2**) Otrā bufera sistēma, kura atrodas asinīs, ir olbaltumvielu bufera sistēma. Tā ir nedaudz atšķirīga no parastiem buferu šķīdumiem, kurus veido vājas skābes/to sāļi vai vājas bāzes/to sāļi. Olbaltumvielas līdzīgi hemoglobīnam **Hb** ir garas aminoskābju polipeptīdu virknes ar četru veidu protolītisko skābju grupām:

| Amino Acid | $pK_{aCOOH}$ | $pK_{aNH3+}$ | $pK_{aRgrupa}$ |
|---|---|---|---|
| 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 |

**-COO⁻** deprotonēta karbonskābes negatīva anjona sāls grupas,
protonēta pozitīvi lādētas amonija grupas **-NH$_3^+$**,
neitrālas fenola skābes **–OH** un
**-SH** neitrālas sulfhidrila grupas.
Fizioloģiskajā vidē pH=7,36 ±0.01
karbonskābes grupas deprotonētas negatīvi lādētas **-COO⁻** un
amino grupas **R-NH$_3^+$** protonētas pozitīvi lādētas.
Tabulā dotā maksimālā $pK_{a\text{-}COOH}^-$ vērtība ir mazāka par 7,36:
$pK_{a\text{-}COOH}^-$=4.25<7,36 un
dotā mazākā $pK_{a\text{-}NH3+}$ vērtība ir lielāka par 7,36 < 9,04 = $pK_{a\text{-}NH3+}$
20 aminoskābēm ir četri protolītiskie $pK_a$ līdzsvari 47 grupās:

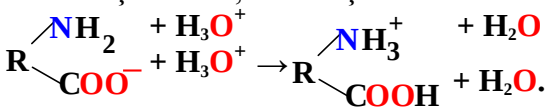
1. **R-COOH** ⇔**R-COO⁻** +**H$^+$**, 22 grupas no 47
2. **R-NH$_3^+$** ⇔**R-NH$_2$** + **H$^+$** 22+1 grupa no 47
3. **Tirozīna**-fenols-**OH**⇔**Tirozīna**-fenols-**O⁻** +**H$^+$** viena grupa,
4. **Cisteīns-SH** ⇔**Cisteīns-S⁻⁻** + **H$^+$** viena grupa .

Paralēlo protolītisko līdzsvaru skaita $NpK_a$ vidējā $pK_a$ vērtība ir aprēķināma kā $pK_a$=(Σ $pK_{a\ R\ grupa}$+ $pK_{a\text{-}NH3+}$+ $pK_{a\text{-}COOH}$)/$NpK_a$

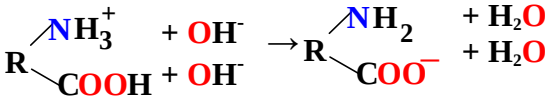
*Ostvalda atšķaidīšanas likumā* aprēķina pH šķīduma koncentrācijas C logaritmā: $pH=\frac{pK_a - \log C}{2}$ =.....

14.lpp: http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/Data_bookSpring2015CTL.pdf

Ja stipru skābes šķīdumu pievieno hemoglobīnam Hb līdzīgam olbaltumvielas šķīdumam, tad ūdeņraža **H$_3$O$^+$** joni reaģēs ar vāji bāzisko amino grupu un bāzisko karboksilāta grupu. Stiprā skābe **H$_3$O$^+$** transformēsies par ūdeni, par vāju bāzi **H$_2$O** .

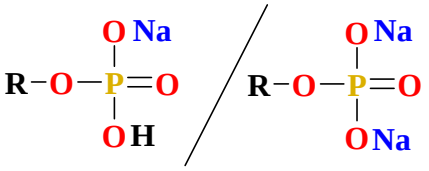



Ja stipru bāzi pievieno olbaltumvielu šķīdumam, tad hidroksila **OH⁻** joni reaģē ar skābes amonija grupu un vājas skābes karboksila grupu. Stiprā bāze **OH⁻** transformējas par ūdeni, par vāju skābi **H$_2$O**.

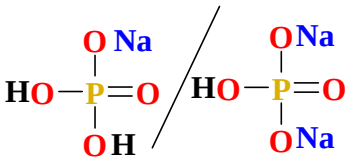



**3**) Bioloģiski nozīmīgo fosfāta bufera sistēmu ar pK=7,199 **NaH$_2$PO$_4$/Na$_2$HPO$_4$** izpētīsim laboratorijas darbā.

4) Bioloģiski universāla bez neorganiskās fosfātu bufera sistēmas ir arī organisko fosforskābes esteru kā ATF (adenozīna tri fosfāts), ADF (adenozīna di fosfāts), CTF, CDF, GTF, GDF, TTF, TDF, UTF, UDF, NADH B$_3$ vitamīns, FADH$_2$ B$_2$ 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. Līdzīgi kā fosfātiem **NaH$_2$PO$_4$/Na$_2$HPO$_4$** .




Piezīme: visas **4** bufera sistēmas darbojas tā paša organisma ķermeņa ūdens šķīdumos.

*Eritrocītos* galvenais ir bikarbonāta buferis ar uz **atspoli** hemoglobīnu bāzēto protona skābekļa **O$_{2aqua\text{-}asinis}$** jūtīgo apmaiņu: (**O$_2$**His63,58)$_4$**Hb$_R$** **+4H$^+$**←[**O$_{2aqua\text{-}asins}$**]=6·10$^{-5}$ M → **4O$_{2aqua\text{-}asins}$** + (**H$^+$**His63,58)$_4$**Hb$_T$**. Krebsa cikla produkts **CO$_{2aqua}$** pārvēršas bikarbonāta bufera šķīdumā: **Q+CO$_{2aqua}$+2H$_2$O** ←$^{CA}$→**H$_3$O$^+$+HCO$_3^-$** .

*Asins plazmā* dominē enzīma **CA** bikarbonāta **pH**=7.36±0,01, olbaltumvielu un fosfāta bufera šķīdumi.

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±0,01, ar deoksi hemoglobīns (**H$^+$**His63,58)$_4$**Hb$_T$** (T saspringts), oksi hemoglobīns (**O$_2$**His63,58)$_4$**Hb$_R$** (**Relaksēts** stāvoklis) un **CA** karbo anhidrāzi virza bikarbonāta bufera sistēmu saistītā fizioloģiskā mehānisma darbībā, kurš realizē vielmaiņu ieelpot **O$_2$** un izelpot **CO$_2$** no ***plaušām*** GAISĀ un audos cilvēka ķermeņa saskarē ar apkārtējo vidi.

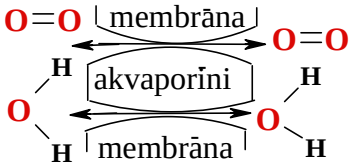
Cilvēka **hemoglobīna atspoles - bikarbonāta** bufera sistēmas un Krebsa cikla virzīts
$O_2$ ieelpošanas no **GAISA** un $CO_2$ izelpošanas **fizioloģiskais** mehānisms

Vis pirms mums ir jāsakārto trīs bufera sistēmā iesaistītās molekulas. **Atspole oksi** hemoglobīns, otrā ir **karbo anhidrāzes** (**CA**) ar konstantes vērtību pK=7.0512 un **deoksi** hemoglobīna **atspole**:

**oksi** $Hb_R(O_2)_4$+4$H^+$<=>**deoksi** $Hb_T$ ($H^+$His63,58)$_4$$Hb_T$+4$O_{2aqua}$ , kurā **oksi** $Hb_R$ pilnīgi deprotonēts 4 $H^+$ bet **deoksi** $Hb_T$ hemoglobīns satver saistot četrus protonus 4 $H^+$ un 4 $HCO_3^-$ desorbējot četras molekulas 4$O_{2aqua}$.

**Atspole** un **karbo anhidrāze** (**CA**) stabilizē apmaiņas procesu ieelpojot GAISA $O_2$ un izelpojot GAISĀ $CO_2$.

Divu **I** un **II procesu** virknēs notiek secīgas rekcijas pirmā ir: **I)** $O_{2AIR} + H_2O \xrightleftharpoons{\text{akvaporins}} H_2O + O_{2aqua}$




Process ***plaušās*** **I) Virknes** pirmajā reakcijā šūnu membrānu akvaporīnos ūdens $H_2O$ ar skābekli $O_{2aqua}$ pārvietojas ar ātrumu $10^9$ $sek^{-1}$ eritrocītu šūnā un skābekļa koncentrācija asins plazmā nozīmīgi pieaug no **venozo** [$O_2$]=1,85•$10^{-5}$ M līdz arteriālās asins plazmas koncentrācijai [$O_2$]=6·$10^{-5}$ M.

Bisfosfo glicerāts $BPG^{5-}$ virza hemoglobīna $O_2$ koncentrācijas jūtīgo adsorbcijas⇔desorbcijas līdzsvaru. Arteriālais hemoglobīns 459 reizes uzkrājot rezervē 0,0275 M virs [$O_2$]=6·$10^{-5}$ M **atspoles oksi** hemoglobīnā un izspiež bisfosfo glicerātu $BPG^{5-}$ no **atspoles deoksi** hemoglobīna atbrīvojot 4 $H^+$ un 4 $HCO_3^-$.

$4O_2$+($H^+$His63,58)$_4$Arg$^+$His$^+$$BPG^{5-}$betaVal1($NH_4^+$)$_2$$Hb_T$↔(His63,58)$_4$Arg$^+$His$^+$betaVal1($NH_4^+$)$_2$$Hb_R$($O_2$)$_4$+4$H^+$+$BPG^{5-}$

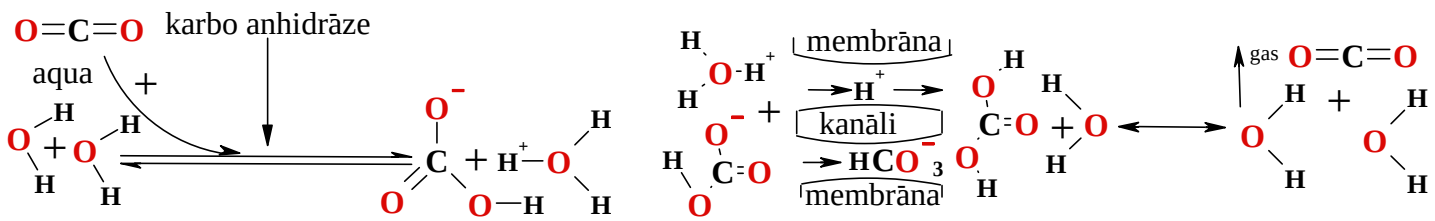
Katra **atspoles** hemoglobīnā adsorbēta molekula $O_{2aqua}$ atbrīvo protonu $H^+$ , kurš palielina skābumu uz epitēlija šūnu virsmas ***plaušās***. ***Plaušu*** epitēlija šūnu virsmai ir specifiska uzbūve: super plāns 0.6 nm ūdens slānis kvadrāta laukumā S=950 nm * 950 nm= 0.9 $\mu m^2$ ar mazu tilpumu 0.5415•$10^{-3}$ $\mu m^3$ =0.5415•$10^{-18}$ L litros veido skābuma pieaugumu līdz pH=5.5, ja viens protons šķērsojot membrānas kanālu sasniedz virsmu, un tas izraisa strauju ogļskābes $H_2CO_3$ sadalīšanos iztvaikojot $CO_2$↑ gāze tiek izelpota GAISĀ.

**II)** Otrais **process** sākas vielmaiņas Krebsa ciklā no oksidēšanās ar skābekli $O_{2aqua}$ producē $CO_{2aqua}$ ***audu*** šūnās:

$Q_{aqua}$+ $CO_{2aqua}$ + 2$H_2O$ $\xleftrightarrow{CA}$ $H_3O^+$+$HCO_3^-$ $\xleftrightarrow{membrāna}$ $H_2O$+$H_2CO_3$+ $Q_{(gas)}$ ⟷ $H_2O$ + $CO_2$↑$_{gas}$ + $H_2O$

Enzīms karbo anhidrāze (**CA**) virza pa labi līdzsvara maisījumu pirmajā virknes endotermiskajā reakcijā:

Q+2$H_2O$+$CO_{2aqua}$ $\xleftrightarrow{CA}$ $H_3O^+$ +$HCO_3^-$.




Otra virknes **eksotermiskā** reakcija veido ogļskābi $H^+$+$HCO_3^-$ $\xrightarrow{membrana}$ $H_2CO_3$+Q. Protonu $H^+$ un bikarbonātu $HCO_3^-$ cauri kanāliem virza koncentrācijas gradienti [$H_3O^+$]$_{labā}$/[$H_3O^+$]$_{kreisā}$=$10^{-7,36}$/0,0339 un bikarbonāta joniem [$HCO_3^-$]$_{labā}$/[$HCO_3^-$]$_{kreisā}$=0,0154 $M_{labā}$/0,0339 $M_{kreisā}$ izelpojot no organisma GAISĀ ogļskābo gāzi $CO_2$↑$_{gas}$.

Trešā virknes reakcija uz ***plaušu*** epitēlija šūnu virsmas (ārpus organisma) bez **CA** ogļskābe $H_2CO_3$ sadalās par gāzi $CO_2$↑$_{gas}$ endotermiskā reakcijā: $H_2CO_3$ + $Q_{(gas)}$→$H_2O$ + $CO_2$↑$_{gas}$ . Siltuma pievadīšana ir nepieciešama endotermiskā procesa novirzīšanai pa labi, tas nozīmē $CO_2$ izelpošanai.

***Procesi audos***. Tiklīdz *arteriālās* ***asinis*** sasniedz ***audus***, sekojošas reakcijas notiek.

Vielmaiņas $CO_{2aqua}$ produktu enzīms karbo anhidrāze (**CA**) pārvērš par $HCO_3^-$ bikarbonāta un hidroksonija $H_3O^+$ joniem atbilstoši pH=7.36 ***sārma rezervei*** 2.036/1=[$HCO_3^-$]/[$CO_2$]= 0,0339 M/0,01665 M. **1**) Skābekļa koncentrācija asinīs audos nedaudz samazinās zem [$O_{2aqua}$]=6·10$^{-5}$ M arteriālās koncentrācijas. Skābekļa koncentrācijas atkarīgais līdzsvars $(O_2His63,58)_4Hb_R + 4H^+ => 4O_{2aqua\text{-}asins} + (H^+His63,58)_4Hb_T$ novirzās pa labi desorbē skābekli izlietojot **atspoles oksi** hemoglobīna rezervē $(O_2His63,58)_4Hb_R$ (**Relaksēts** stāvoklis) noglabāto 459 reizes virs arteriālā daudzuma [$O_{2aqua}$]=6·10$^{-5}$ M litrā. Asinis sasniedzot zemāko venozo [$O_2$]=1,85•10$^{-5}$ M koncentrācijas līmeni nonāk ***plaušās***. Katru desorbēto skābekli $O_2$ pie distālā histidīna aizvieto protons $H^+His63,58$ deoksi hemoglobīnā $(H^+His63,58)_4Hb_T$ (Tens sasprings stāvoklis) un piesaista producēto bikarbonāta metabolītu $HCO_3^-$ novēršot paskābināšanas efektu stabilizē pH=7.36 vērtību konstantu.

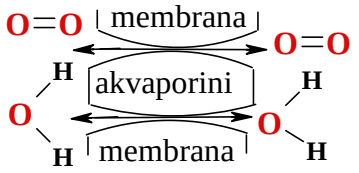
2**)** Krebsa cikla metabolītu $CO_{2aqua}$,***audos*** endotermiski reakcijā ar ūdeni karbo anhidrāze virza līdzsvaru pa labi $Q + CO_{2aqua} + 2H_2O \xleftrightarrow{CA} H_3O^+ + HCO_3^-$, producējot sārma rezervi, attiecību 1/2,0361=[$CO_{2aqua}$]/[$HCO_3^-$]. Enzīms karbo anhidrāze (**CA**) novirza reakcijas līdzsvaru bikarbonāta virzienā novēršot oglekļa dioksīda akumulēšanos, atbilstoši Lešateljē dēļ augstas ūdens [$H_2O$] koncentrācijas 55.3 M un zemas ūdeņraža jonu koncentrācijai [$H_3O^+$]=10$^{-7.36}$ M, enzīma **CA** konstantes pK=7.0512 vērtības kā tuva pH=7,36 vērtībai. Šūnu membrānu izolēta ārpuse cilvēka organismā nesatur **CA** enzīmu, tā pēc pH paskābinās par dažām kārtām stiprāka skāba vide pH=5,5 uz virsmas pietiekoša patvaļīgai izelpai $Q + H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow_{gas}$.

Mēs izsekosim pilnu procesa ciklu dodoties atpakaļ pie venozo asiņu satura, lai izprastu enzīmus: karbo anhidrāzi (**CA**) un **atspoles** molekulas hemoglobīna (mioglobīna) darbības mehānismu dzīvajos organismos.

Pirmkārt, hemoglobīna molekulas ir **atspoles** ar skābekļa [$O_{2aqua}$]=6·10$^{-5}$ M koncentrācijas jūtīgo līdzsvaru ***plaušās*** $(O_2His63,58)_4Hb_R + 4H^+ \rightarrow 4O_{2aqua\text{-}Blood} + (H^+His63,58)_4Hb_T$ stabilizē arteriālo asiņu koncentrāciju, novēršot deficītu (hipoksiju) un oksidatīvu stresu, tā pēc ierobežo skābekļa koncentrāciju. **Atspole *audos*** desorbē skābekli aizvietojot ar protonu , tā pēc novērš acidozi un stabilizē pH=7,36. **Atspole *plaušās*** adsorbē skābekli no GAISA atbrīvojot protonu uz epitēlija šūnu virsmas uzturot pH=5,5 veicina ogļskābes sadalīšanos.

Otra, enzīma **CA** līdzsvars $H_2O/CA/CO_{2aqua}$ stabilizē pH=7,36 novēršot acidozi. Iztvaikošana: endotermiska $\Delta H_r$= +54,5 $^{kJ}/_{mol}$; $H_3O^+ + HCO_3^- + Q \xleftrightarrow{Membrane} H_2O + CO_2\uparrow_{gas} + H_2O\uparrow_{gas}$ + $\Delta G_r$= -82,1 $^{kJ}/_{mol}$. eksoerģiska. Līdzsvars saglabā virsmas mitrumu $H_2O$ izelpojot GAISĀ oglekļa dioksīdu $CO_2\uparrow_{gas}$ un ūdens tvaikus $H_2O\uparrow_{gas}$. Membrānas ar mitriem protonu $H^+$ kanāliem ir caurlaidīgas, citādi sausi protonu $H^+$ kanāli ir necaurlaidīgi. Tā dēļ membrānas ir aprīkotas ar akvaporīniem, kuras ir ūdens un skābekļa O=O caurlaidīgas abos virzienos : O=O+$H_2O$ akvaporīna kanālu⇔$H_2O$+O=O. **AQP1** caurlaidība cilvēka eritrocītos ir 3·10$^9$ molekulas sekundē.

Membrānas protonu caurlaidībai cauri protonu kanāliem, nepieciešams ūdens molekulu mitrums abās pusēs membrānai un akvaporīni ir ūdens $H_2O$ molekulu piegādātāji, lai samitrinātu **alveolu plaušu** virsmu.




Brīvā enerģija mainās **ΔG**= -60 $^{kJ}/_{mol}$ $H_2CO_3$ reakcijā eksoerģiski, negatīvi **ΔG**<0 veicinot spontānu - patvaļīgu neitralizācijas reakciju $H_3O^+ + HCO_3^- <=> H_2CO_3 + H_2O + \Delta G$

$(H^+)_4Hb_T + O_{2aqua} \leftrightarrow (O_2)_4Hb_R + 4H^+$

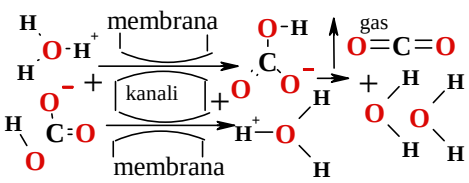
↓↑↔↓↑

**Šūnas iekšpuse–citosols**

**CA** ar **ūdeni** patērē siltumu **+Q**

$CO_2 + 2H_2O + Q \xleftrightarrow{CA} H_3O^+ + HCO_3^-$

aqua eksotermiska




**alveolu virsma plaušās** patērē **+Q** siltumu izdalot **ūdeni** + $H_2O$ un uztur mitru virsmu

$H_2CO_3 + Q \rightleftharpoons CO_2\uparrow_{gas} + H_2O$

endotermiska reakcija

$H_3O^+ + HCO_3^- <==========> H_2CO_3 + H_2O + \Delta G$

# Cilvēka asiņu **pH**=7,36 **Hendersona Haselbalha CA** vienādojums homeostāzē

**CA** Galvenā bufera sistēma lietojot hemoglobīna **atspoli** stabilizē pH=7,36 un arteriālo līmeni $[O_{2aqua}]=6\cdot10^{-5}$ M: deoksi hemoglobīns $(H^+His63,58)_4Hb_T$ T saspringts<=>**oksi** hemoglobīns $(O_2His63,58)_4Hb_R$ **Relaksēts** $+4H^+$.

Karbo anhidrāze (**CA**) virza – bikarbonāta $2H_2O^{/CA/}CO_{2aqua}$ / $H_3O^+ + HCO_3^-$ bufera sistēmu

Organisms noglabā $H^+$ un $HCO_3^-$ kā Krebsa cikla produktu-metabolītu oglekļa dioksīdu, ja **CA** producē bufera sistēmas skābes formas $CO_{2aqua}$ un $H_3O^+$. Šī iemesla dēļ skābes formas jātransportē ārā no organisma uz ***plaušām*** ar diviem metabolītiem cauri membrānu protonu kanāliem $H^+$ un cauri $HCO_3^-$ bikarbonāta kanāliem: ar deoksi hemoglobīna **atspoli** $4O_{2aqua}+(H^+His63,58)_4Hb_T <=> (O_2His63,58)_4Hb_R+4H^+$ satverot protonu distālā histidīnā $(H^+His63,58)_4Hb_T$ un sāls tiltiņā piesaistot bikarbonātu $HCO_3^-\ldots H_3^+N$-. Efektīvs skābes formu regulēšanai organismā ir izelpot $CO_2\uparrow_{gas}$, kas stabilizē asiņu **pH**=7.36. Tā ir vielmaiņa ar skābekļa $O_2$ ieelpošanu un oglekļa dioksīda $CO_2$ izelpošanas ***plaušās***.

Karbo anhidrāze **CA** ātri pārvērš $CO_{2aqua}$ bikarbonāta anjonā $HCO_3^-$ ūdens vidē un nostabilizē skābes-bāzes $Q+CO_{2aqua} + 2H_2O \xleftrightarrow{CA} H_3O^+ + HCO_3^-$ endotermisko līdzsvara pH=7,36 producējot labās puses reakcijas produktus $H_3O^+ + HCO_3^-$ patērējot siltumu. Tā kā sildīšana **+Q** nobīda līdzsvaru pa labi un tūlīt $H^+$ koncentrācija palielinās jo Krebsa cikla produkts $CO_{2aqua}$ veido divus $H_3O^+$ un $HCO_3^-$. Elpojot karbo anhidrāzes **CA** līdzsvars ir novirzīts pa kreisi, jo $CO_2$ iztvaiko patērējot $H^+$ un $HCO_3^-$ **plaušās** un skābes koncentrācija $[H^+]$ stabilizējas kā nemainīga homeostāzes vērtība **pH**=7.36. Ja koncentrācija $H^+$ samazinās, t.i. **pH**>7.36 karbo anhidrāzes **CA** līdzsvars novirzās pa labi un palielinātais $HCO_3^-$ daudzums cauri **nierēm** nokļūst urīnā un transportējas ārā, tā kā pH stabilizējas homeostāzes **pH**=7.36 līmenī atbilstoši Lešateljē teorēmai.

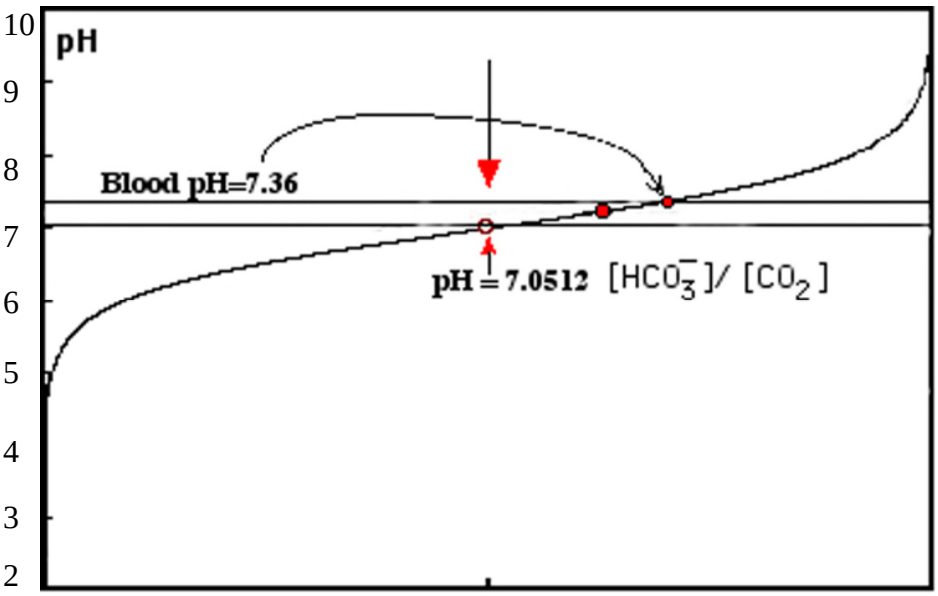
Brensteda skābe ir $CO_{2aqua}$ ūdens šķīdums asinīs, kurš izšķīdis ūdenī $H_2O$ (asinīs) oglekļa dioksīds $CO_{2aqua}$ radies kā metabolīts šūnās ar karbo anhidrāzi **CA** pārvēršas par $H^+$ **un** $HCO_3^-$. Ūdens $H_2O$ un oglekļa dioksīds $CO_{2aqua}$ ir skābe tiešā līdzsvarā ar bikarbonāta bāzi $HCO_3^-$ un skābes jonu $H_3O^+$.

Karbo anhidrāzes līdzsvara konstante pK=7.0512 pazemina skābes formas $CO_{2aqua}$ koncentrāciju ūdenī $H_2O$ novēršot $CO_{2aqua}$ uzkrāšanos. **CA** iesaista bikarbonātu $HCO_3^-$ un ūdeņraža jonus $H^+$ asins **pH** veidošanai atbilstoši bufera šķīduma līdzsvara

**Hendersona-Haselbalha** vienādojumam: $7.36=pH=pK+\log\frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2aqua}]}=7.0512+\log\frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2aqua}]}$ ;

$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2aqua}]}=10^{(pH-pK)}=10^{(7.36-7.0512)}=10^{0.3088}=\frac{2.0361}{1}$ sārma rezerves attiecība $[HCO_3^-]/[CO_{2aqua}]$ ir **2/1**.

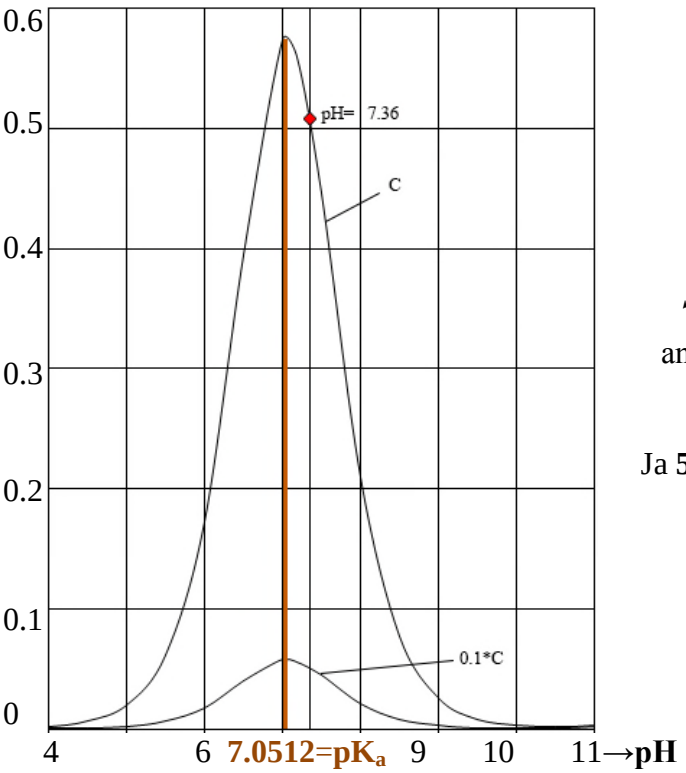
Literatūrā dots $CO_2$ daudzums, bet ja **1** mols $CO_2$ veido **1** molu $H_2O^{/CA/}CO_{2aqua}$, tas ir tas pats ūdens šķīdumā.




Bufera vidus punkta reģions ir pārliekuma punkts grafikā ○: $pH=pK_a=7.0512$; $[HCO_3^-]/[CO_2]=1$ ja vienādas ir bufera komponentu koncentrācijas $[HCO_3^-]=[CO_2]$ tā kā bikarbonāta (**sāls**) $[HCO_3^-]$ koncentrācija ir vienāda ar Brensteda **vājās skābes** asinīs izšķīdinātai $CO_2$ koncentrācijai $[CO_2]$. Sārma rezerve pie 7.36 = **pH** ir **normāla** attiecība $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2aqua}]}=\frac{2.0361}{1}$.

| | | |
|---|---|---|
| $HCO_3^-$ 0% | 50% | 100% **sāls** – bufera sistēmas **bāze** |
| $CO_2$+ $2H_2O$ 100% | 50% | 0% **vāja skābe** bufera komponente |

Tiklīdz $H^+$ koncentrācija palielinās, karbo anhidrāzes **CA** līdzsvars novirzās pa kreisi un cauri kanāliem $H^+$ ar $HCO_3^-$ transportējot $CO_2$ izelpojas no **plaušām** GAISĀ. Tā skābes koncentrācija [$H^+$] stabilizējas. Samazinoties koncentrācijai $H^+$ karbo anhidrāzes līdzsvars novirzās pa labi un papildus daudzums $HCO_3^-$ cauri **nierēm** nonāk urīnā izvadīts no organisma. Bikarbonāta kanāli **nieru** šūnās atveras pie palielinātām **pH**>7.36 vērtībām asins cirkulācijas pusē, bet **plaušās** transporta kanāli joniem $H^+$ un $HCO_3^-$ atveras pie zemākām **pH**<7.36 vērtībām.




Karbo anhidrāzes lieluma **pK**=7.0512 līdzsvara konstante ir tuva asins **pH**=7.36 vērtībai. Krebsa cikla metabolisma produkts $CO_{2aqua}$ ir skābs. Sārma rezervi organismos veido bikarbonāts $HCO_3^-$. Koncentrāciju attiecība starp $HCO_3^-$ un $CO_{2aqua}$ ir **2/1** fizioloģiskās homeostāzes **pH** lielums asinīs ir 7.36.

***Sārma rezervi*** 2.036/1=[$HCO_3^-$]/[$CO_{2aqua}$] ar asins pH=7.36 analizē ar sērskābi $H_2SO_4$ pievienojot **100** mL asins paraugam reaģē ar $HCO_3^-$ sāli un $CO_{2aqua}$ 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 0.023M = [$HCO_3^-$]+[$CO_{2aqua}$] ir **normāla** kā [$HCO_3^-$] = 0.0154 M un [$CO_{2aqua}$]=0.0076M.

Divu veidu **slimības** sastopamas, ja skābes-bāzes līdzsvars organismā izjaukts ***alkaloze*** un ***acidoze***.

**1**) *Respiratorā alkaloze* norisinās **plaušās** ar hiperventilāciju, piemēram, anestēzijas laikā. Ja $CO_{2aqua}$ koncentrācija samazinās **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 AIR 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, $CO_2$-saturošu GAISU 350 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 **pH**<7.36. Metaboliskās acidozes gadījumā hemoglobīna rezerves izsīkst, skābekļa koncentrācija samazinās zem venozām [$O_2$]=1,85•$10^{-5}$ M .

Tā pēc vienīgi oglekļa dioksīda $CO_{2aqua}$ koncentrācija ūdenī $H_2O$ (izvairoties no ogļskābes $H_2CO_3$ veidošanās) un bikarbonāta $HCO_3^-$ un ūdeņraža joni $H^+$ iekļauti **pH** līdzsvara vienādojumā.

Te ir divas līdzsvaru virknes, kuras virza enzīmu **CA** un **atspoles** hemoglobīna vadītas virknes reakcijas

**I)** $O_{2AIR}+H_2O \xleftrightarrow{aquaporini} H_2O+O_{2aqua}$; $4O_{2aqua}+deoxy(H^+His63,58)_4Hb_T <=[O_2]=6\cdot10^{-5}$ M=>$oxyHb_R(O_2)_4+4H^+$,

Glikolīzes, Krebsa cikla produkti $C_6H_{12}O_6+6O_{2aqua}+6H_2O \xleftrightarrow{Krebs_Cycle} 6CO_{2aqua}+12H_2O \xleftrightarrow{CA} 6H_3O^++6HCO_3^-$

**II)** $Q_{aqua}+CO_{2aqua}+2H_2O <=\xleftrightarrow{CA}=> H_3O^++HCO_3^- \xleftrightarrow{membrana} H_2O+H_2CO_3+Q_{(gas)} \rightleftharpoons H_2O+CO_2\uparrow_{gas}+H_2O$.

**II) procesa** pirmā virknes reakcija enzīma karbo anhidrāzes **CA** virzīts līdzsvars:

**Brīvās enerģijas** patērējas $\Delta G_r$ reakcijā endoerģiski: $CO_{2aqua}+2H_2O+\Delta G+Q <=\xleftrightarrow{CA}=> H_3O^++HCO_3^-$

**Entalpija siltums** patērējas $\Delta H_r$ reakcijā endotermiski: $\Delta H_r=\Delta H°_{H3O}-\Delta H°_{HCO3}-2\Delta H°_{H2O}-\Delta H°_{CO2}=9{,}7576\ ^{kJ}/_{mol}$

$= -285{,}81-689{,}93-(2*-285{,}85-413{,}7076) = -975{,}74+985{,}3276=9{,}7576\ ^{kJ}/_{mol}$ endotermiski

Endotermiska reakcija nepieciešama siltuma pievadīšana, lai virzītu reakciju uz priekšu.

**Entropijas** samazināšanās $\Delta S_r$ **<0** negatīva kā enzīma karbo anhidrāzes **CA** virzīta reakcija**:**

$\Delta S_r=\Delta S°_{H3O}+\Delta S°_{HCO3}-2\Delta S°_{H2O}-\Delta S°_{CO2}=-3.854+98.324-(2*69.956+117.57)=94.47-257.482= -163.0134\ ^{J}/_{mol/K}$.

$\Delta G_r = \Delta H_r - T*\Delta S_r=9{,}7576 -(298{,}15*-0{,}1630134)=58{,}36$ kJ/mol endoerģiski akumulē **brīvo** enerģiju produktos.

**CA** virzīta izkliedētās enerģijas samazināšana. $\Delta S_{izkliedēta}= -\Delta H_r/ T= -9.5876 /298.15= -32{,}727$ J/K/mol.

$\Delta S_{kopēja}=\Delta S_r+\Delta S_{izkliedēta}=-163{,}0134-32{,}7271= -195{,}7405$ J/K/mol. $T\bullet\Delta S_{kopēja}=-0{,}1957405*298{,}15=$ **-58,36** kJ/mol

$\Delta G_r=\Delta G°_{H3O}+\Delta G°_{HCO3}-2\Delta G°_{H2O}-\Delta G°_{CO2}=-213{,}275-586{,}94-(2*-237{,}19-385{,}98)= +60{,}145\ ^{kJ}/_{mol}$ endoerģiska.

Karbo anhidrāzes līdzsvara konstantes vērtība $K_{eq} = 10^{-7.0512}$ vai kāpinātājs $pK_{eq} = 7{,}0512$ ir konstants un ļoti tuva **pH** vērtībai 7,36. Ūdens koncentrācija $[H_2O]$=55.3 M ir konstanta tā pēc iekļauta lielumā $K_{eq}$.

$K_{eq}=K\bullet[H_2O]^2=10^{-10.224}\bullet(997{,}07/18{,}0153)^2=10^{-7.0512}$ M$=10^{-pKeq}$ kāpinātāja vērtība ir $pK_{eq}=7.0512$.

**II) procesa** pirmo virknes reakciju virza enzīms **CA** $CO_{2aqua}+2H_2O <=\xleftrightarrow{CA}=> H_3O^++HCO_3^-$

$10^{-7.0512} =K_{eq} =[H_2O]^2\bullet K=[H_3O^+][HCO_3^-]/[CO_{2aqua}]$, jo $K=[H_3O^+][HCO_3^-]/([CO_{2aqua}]\bullet[H_2O]^2)= 10^{-10.224}$

$\Delta G =-RTln(K)=-8.3144\bullet298.15\bullet ln(1\bullet10^{-10.224})= +60.145\ ^{kJ}/_{mol}$, kur R=8,3144 J/mol/K un T=310,15 K (25°C).

$K_{eq}=EXP(-\Delta G_r /R/T)*[H_2O]^2= (10^{-10.5372})*[H_2O]^2= (10^{-10.5372})* (997{,}07/18{,}0153)^2 =10^{-7.0512}=10^{-pKeq}$

**II) procesa** otras virknes reakcijas koncentrācijas gradienta ar elektroķīmisko membrānas potenciālu bikarbonāta jonam $HCO_3^-$ un protona gradientam 1. $H^+$ $E_H$=**P•lg**($[10^{-pH}_{extraMit}/10^{-pH}_{Mitochon}]$)=0,06154***lg**(10^2,36)=0,14523 **V**

2. $E_{HCO3^-Mitochon,}$=**-P•log**($[HCO_3^-{}_{cytosole}]/[HCO_3^-{}_{Mitochon}]$)=-0,06154***log(**0.0154/0,0338919)= 0,0210821 **V**

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

3. $\Delta G_{HCO3^-}$=**RTln([**$HCO_{3cytosol}$**]/[**$HCO_{3Mitoch}$**])**=8,3144*310,15***log**(0,0154/0,0338919)= -2,0341094 kJ/mol

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

Kopēja $\Delta G_{kopēja}=\Delta G_F+(\Delta G_{HCO3^-}+\Delta G_{H+})$=-16,0471 +(-2,0341094)+(-23,3943)= -41,4755 $^{kJ}/_{mol}$ eksoerģiska .

**II) procesa** trešā virknes ogļskābes veidošanās reakcija : $H_3O^++HCO_3^- \rightarrow H_2O+H_2CO_3+Q$ eksotermiska.

$\Delta H_r=\Delta H°_{H2O}+\Delta H°_{H2CO3}-\Delta H°_{H3O}-\Delta H°_{HCO3}= -285.85-699{,}65-(-285.81-689.93)= =-985.5+975.74= -9.76\ ^{kJ}/_{mol}$

$\Delta S_r=\Delta S°_{H2O}+\Delta S°_{H2CO3}-\Delta S°_{H3O}-\Delta S°_{HCO3}=69.956+187-(-3.854+98.324)= 256.956-94.47= +162{,}486\ ^{J}/_{mol/K}$.....

$\Delta S_{izkliedēta} = - \Delta H_r/ T = +9.76 /298.15= +32.735$ J/K/mol....

$\Delta G_r =\Delta H_r - T*\Delta S_r=-9.76 -298.15*0.129751=-38.695$ kJ/mol **eksoerģiska** reakcija ir virzīta ar koncentrācijas gradientiem cauri **protonu** un **bikarbonāta kanāliem membrānās**.

$\Delta G=\Delta G°_{H2O}+\Delta G°_{H2CO3}-\Delta G°_{H3O}-\Delta G°_{HCO3}=-237.19-623.17-(-213.275-586.94)=-860.36+800.215= -60.145\ ^{kJ}/_{mol}$ .

$\Delta S_{kopēja}= \Delta S_r+ \Delta S_{izkliedēta}= +32.735 +162{,}486 =129.751$ J/K/mol....

**II) procesa** ceturtā virknes reakcija ne-enzimātiska sadalīšanās $H_2CO_3 \leftrightarrow CO_2\uparrow_{gas} +H_2O$;

$\Delta G=\Delta G°_{H2O}+\Delta G°_{CO2}-\Delta G°_{H2CO3}=-237.19-385.98-623.17)=- 623.17+623.17=-0.0\ ^{kJ}/_{mol}$ ir **anenerģiska** - neitrāla.

Ogļskābes sadalīšanās reakcijas **entalpijas** izmaiņa $Q + H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2\uparrow_{gas} +H_2O$ endotermiska

| *Substance* | $\Delta H°_r$, $^{kJ}/_{mol}$ | $\Delta S°_r$, $^{J}/_{mol/K}$ | $\Delta G°_r$, $^{kJ}/_{mol}$ |
|---|---|---|---|
| $H_3O^+$ | -285.81 | -3.854 | -213,275 |
| $HCO_3^-$ | -689.93 | 98.324 | -586,94 |
| $H_2O\uparrow_{gas}$ | -241,8352 | 188,7402 | |
| $H_2O$ | -285.85 | 69.9565 | -237,191 |
| $CO_2\uparrow_{gas}$ | -393.509 | 213.74 | -394,359 |
| $CO_{2aqua}$ | -413.7976 | 117.5704 | -385,98 |
| $H_2CO_3$ | -699,65 | 187.00 | -623,17 |

$\Delta H=\Delta H°_{H2O}+ \Delta H°_{CO2}-\Delta H°_{H2CO3}= +20.291\ ^{kJ}/_{mol}$

$=-286-393.509-( -699.65)= -679.509+699.65= +20.291\ ^{kJ}/_{mol}$

ar **dzesēšanas** efektu.

$\Delta S_{izkliedēta}=-\Delta H_r/ T = -20.291/298.15= -68.056$ J/K/mol....

$\Delta S_r=\Delta S°_{H2O}+\Delta S°_{CO2}-\Delta S°_{H2CO3}= +96{,}696\ ^{J}/_{mol/K}$....

$= 69.956+213{,}74-(187.)= 257.482-94.47= +96{,}696\ ^{J}/_{mol/K}$....

$T\bullet\Delta S_{kopēja}=28{,}64\ ^{J}/K/_{mol}\bullet298{,}15$ K=**+8.539** kJ/mol

saistītā $T\Delta Sn \leftarrow$ zaudētā brīvā enerģija $\Delta G_{pretreakcija} \leftarrow$....

endotermiska $\Delta H°_{reakcija}$ =+20,291 kJ/mol;dzesējoša Q= -20,291 kJ/mol patvaļīga $\Delta G°_{reakcija}$ =-8,539 kJ/mol .