

pH aprēķini ūdens šķīdumos

Universālā gāzu konstante $R=8.3144 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; Faradeja skaitlis konstante $F=96485 \text{ C}/\text{mol}$.
 $T=310.15 \text{ K}$ (37° C); $T=298.15 \text{ K}$ standarta apstākļi istabas temperatūra 25° C .

Vienādojumi aprēķiniem:

- 1) $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$; 2) $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$; 3) $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; 4) $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$; 5) $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$;
 6) stiprai skābei: $[\text{H}^+] = c_M \cdot \alpha \cdot z$; 7) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log(c_M \cdot \alpha \cdot z)$.
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ divvērtīgai skābei ir divi $z=2$ ekv ūdeņraža 2H^+ katjoni
 8) stiprai bāzei: 9) $[\text{OH}^-] = c_M \cdot \alpha \cdot z$; 10) $\text{pH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log(c_M \cdot \alpha \cdot z)$.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ divvērtīgai bāzei ir divi $z=2$ ekv hidroksila 2OH^- joni
 K_a - disociācijas konstante vāja vienvērtīga skābe H_3CCOOH , sāls (acetāts H_3CCOO^-);
 K_b - disociācijas konstante vāja vienvērtīga bāze NH_4OH , amonija sāls (skābe NH_4^+).

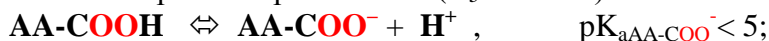
11) $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}}$; 12) $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{nedis}}}$; 13) $\text{pK} = -\lg[K]$; 14) $K = 10^{-\text{pK}}$, vājām skābēm

un bāzēm: 15) $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$; 16) $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$; 17) $\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C}{2}$; 18) $\text{pOH} = \frac{\text{pK}_b - \log C}{2}$;

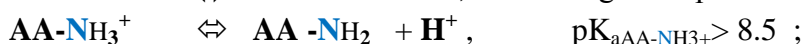
Aminoskābēs **AA** (aminum acidum) ir divu veidu funkcionālās grupas karboksila un amino:

19) $K_a = \frac{[\text{AA-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{AA-COOH}]_{\text{nedis}}}$; 20) $K_a = \frac{[\text{AA-NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{AA-NH}_3^+]_{\text{protonēts}}}$;

Karboksila protolīta pāra skābe **a** (H_3CCOOH) un saistītā bāze-sāls **b** (H_3CCOO^-)



acidum **a** \rightleftharpoons bāze **b** + H^+ ; fizioloģiskais $\text{pH}=7.36$ intervālā no $5 < 7.36 < 8.5$



Protolīta pāra skābe **a** (AA-NH_3^+) protonēts **N** un saistītā deprotonētā **N** bāze **b** AA-NH_2

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

Osmotiskais spiediens π_{osm}

21) $\pi_{\text{osm}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$; $\pi_{\text{osm}} = C_{\text{osm}} \cdot R \cdot T$;

22) $i = 1 + \alpha(m-1)$; $C_{\text{osm}} = i \cdot C_M$

23) $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$;

24) $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \text{ mol/L}$;

25) $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$; 26) $\alpha = \frac{c_{\text{dissoc}}}{c_{\text{total}}}$

i – izotoniskais koeficients; Vant Hofa koeficients

C_M – molārā koncentrācija - **mol/L**;

C_{osm} – osmo molārā koncentrācija - **mol/L**;

R – universālā gāzu konstanta **J/mol/K**;

T – temperatūra – **K**;

α – disociācijas pakāpe;

m – disociēto jonu skaits;

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ disociē trīs jonus summā saskaitot $m=2+1=3$;

$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ disociē trīs jonus summa saskaitot $m=2+1=3$;

Brīvā enerģija ΔG koncentrācijas gradienta virzītā procesā

27) $\Delta G = RT \ln([\text{HCO}_3^-]_{\text{citosol}}/[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}})$ ΔG – brīvās enerģijas izmaiņa

bikarbonāta koncentrācijas gradientam $[\text{HCO}_3^-]_{\text{citosol}}/[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}}$ virzītājā procesā;

28) $\Delta G = RT \ln([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{starpMembr}}/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Mitohon}})$ ΔG – brīvās enerģijas akumulēšana oksidatīvajā fosforilēšanā ar protonu koncentrācijas gradientu $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{starpMembr}}/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Mitohon}}$;

29) $\Delta G = RT \ln(C_{\text{outOsm}}/C_{\text{inOsm}})$ ΔG – brīvās enerģijas izmaiņa osmozē pretēji koncentrācijas gradientam $C_{\text{outOsm}}/C_{\text{inOsm}}$ ar spiedienu $\pi = \Delta C_{\text{osm}} RT$, kurā starpība ir $\Delta C_{\text{osm}} = C_{\text{inOsm}} - C_{\text{outOsm}}$

$E_{\text{H}^+ \text{ membr}} = \mathbf{P} \cdot \log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{extraMit}}/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Mitochon}})$; $E_{\text{HCO}_3^- \text{ membr}} = -\mathbf{P} \cdot \log([\text{HCO}_3^-]_{\text{cytosole}}/[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitochon}})$

20) $\Delta G_F = nF E_{\text{membr_summa}}$, ΔG – brīvās enerģijas izmaiņa potenciāla summai $E_{\text{H}^+ \text{ membr}} + E_{\text{HCO}_3^- \text{ membr}}$
[viela] – molārā koncentrācija - **mol/L**; C_{osm} – osmo molārā koncentrācija - **mol/L**

1. Aprēķināt pH_2 šķīdumam, kas iegūts, 100 mL HCl šķīdumam ar $\text{pH}_1=3$ pievienojot ūdeni 200 mL. Atbilde $\alpha \cdot C_{M1}=10^{-3} \text{ mol/L}$; $\alpha \cdot C_{M2}=10^{-3,477} \text{ mol/L}=0,00033 \text{ mol/L}$; $\text{pH}_2=3,48$

2. Vienam litram ($V_1 = 1 \text{ L}$) stipras skābes šķīduma ar $\text{pH}_1 = 0,75$ pielēja vienu litru ($V_2 = 1 \text{ L}$) skābes šķīduma ar $\text{pH}_2 = 2$. Aprēķināt iegūtā skābes šķīduma pH_3 !
Atbilde $\alpha \cdot C_{M1}=0,178 \text{ mol/L}$; $\alpha \cdot C_{M2}=0,01 \text{ mol/L}$; $\alpha \cdot C_{M3}=0,0939 \text{ mol/L}$; $\text{pH}_3=1,027$.



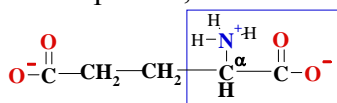
3. Vājas vienvērtīgas skābes $K_{dis} = 3,5 \cdot 10^{-3}$. Aprēķināt šīs skābes šķīduma π_{osm} pie 20°C , ja šķīduma $\text{pH} = 1,5$. Atbilde $C_M = 0,29 \text{ mol/L}$; $\alpha = 0,1107$; $i = 1,1107$; $\pi_{osm} = 773,49 \text{ kPa}$.

4. Vājas vienvērtīgas bāzes $K_{dis} = 2,2 \cdot 10^{-6}$.

Aprēķināt šīs bāzes π_{osm} pie 0°C , ja šķīduma $\text{pH} = 10,5$.

Atbilde $\text{pOH} = 3,5$; $C_M = 0,0455 \text{ mol/L}$; $\alpha = 0,007$; $i = 1,007$; $\pi_{osm} = 103,95 \text{ kPa}$.

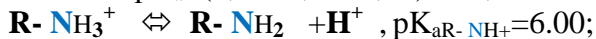
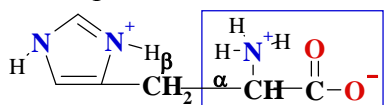
5. Aprēķināt disociācijas konstanti K_a glutamātam ar koncentrāciju $C = 0,100 \text{ mol/L}$ un $\text{pH} = 3,185$! Salīdziniet ar vidējo vērtību $\text{p}K_a = (2,19 + 9,67 + 4,25)/3 = 5,37$



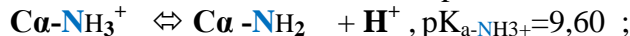
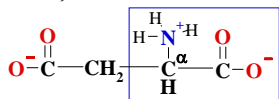
Karbonsila grupas ir negatīvi -COO^- lādētas un amino grupas -NH_3^+ pozitīvi lādētas, jo $\text{p}K$ vērtības ir mazākas $\text{p}K_{a\text{R-COO}^-} = 4,25 < 7,36$, $\text{p}K_{a\text{CaCOO}^-} = 2,19 < 7,36$

vai lielākas $9,67 = \text{p}K_{a\text{-NH}_3^+} > 7,36$ par fizioloģisko $\text{pH} = 7,36 \pm 0,01$ vērtību.

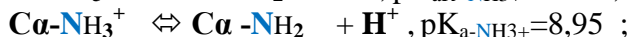
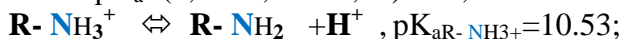
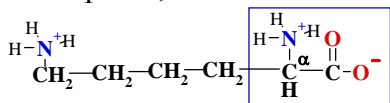
6. Aprēķināt disociācijas konstanti K_a histidīnam ar koncentrāciju $C = 0,100 \text{ mol/L}$ un $\text{pH} = 3,3315$! Salīdziniet ar vidējo vērtību! $\text{p}K_a = (1,82 + 9,17 + 6,00)/3 = 5,663$



7. Aprēķināt disociācijas konstanti K_a aspartātam ar koncentrāciju $C = 0,100 \text{ mol/L}$ un $\text{pH} = 3,0215$! Salīdziniet ar vidējo vērtību! $\text{p}K_a = (1,88 + 9,60 + 3,65)/3 = 5,043$



8. Aprēķināt disociācijas konstanti K_a lizīnam ar koncentrāciju $C = 0,100 \text{ mol/L}$ un $\text{pH} = 4,11$! Salīdziniet ar vidējo vērtību! $\text{p}K_a = (2,18 + 8,95 + 10,53)/3 = 7,22$



9. Aprēķināt pH asparģīnam ar disociācijas konstanti $\text{p}K_a = (2,02 + 8,80)/2 = 5,41$;

$$K_a = 10^{-5,41} \text{ un } C = 0,3 \text{ mol/L! } \text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log C}{2} = 2,9664$$

10. Vājas vienvērtīgas skābes $\text{pH} = 2$, $K_{dis} = 2 \cdot 10^{-4}$. Aprēķināt, cik mL šīs skābes šķīduma nepieciešams, lai neutralizētu 20 mL 5 % NaOH šķīduma ar blīvumu $\rho_{\text{NaOH}} = 1,05 \text{ g/mL}$. Atbilde $C_{\text{Mskābei}} = 0,500 \text{ mol/L}$; $C_{\text{M NaOH}} = 1,31 \text{ mol/L}$; $V_{\text{skābei}} = 52 \text{ mL}$; $n_{\text{NaOH}} = 0,026 \text{ mol}$.

11. Vājas vienvērtīgas bāzes $\text{pH} = 11,2$, $K_{dis} = 1,79 \cdot 10^{-5}$. Cik mL 0,1 N sāļsskābes šķīduma nepieciešams 20 mL bāzes šķīduma neutralizēšanai?

Atbilde $C_M \text{ bāzei} = 0,140 \text{ mol/L}$; $V_{\text{skābei}} = 28,066 \text{ mL}$.

12. Cik g NaOH jāizšķīdina, lai iegūtu 500 mL šķīduma ar $\text{pH} = 12,54$, ja $\alpha = 90 \%$, $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$. Atbilde $C_M = 0,0385 \text{ mol/L}$; $m_{\text{NaOH}} = 0,768 \text{ g}$.

13. HCl šķīduma $\text{pH} = 1,05$, $\alpha = 80 \%$. Cik mL skābes šķīduma nepieciešams reakcijai ar 10 mL 0,2 N bāzes šķīduma. Atbilde $C_{\text{N HCl}} = 0,1114 \text{ ekv.mol/L}$; $V_{\text{skābei}} = 17,95 \text{ mL}$.

14. Aprēķināt 1,85 % HCl šķīduma pH , ja $\alpha = 80 \%$, $\rho_{\text{HCl}} = 1 \text{ g/mL}$, $M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g/mol}$. Atbilde $C_M = 0,507 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 0,39$.

15. HCl šķīduma osmotiskais spiediens 0°C temperatūrā ir 454 kPa, $\alpha = 100 \%$. Aprēķināt šķīduma pH . Atbilde $C_M = 0,1 \text{ mol/L}$; $i = 2$; $\text{pH} = 1$.

16. H_2SO_4 šķīduma $\text{pH} = 1$, $\alpha = 50 \%$. Aprēķināt skābes šķīduma osmotisko spiedienu 0°C temperatūrā. Atbilde $C_M = 0,10 \text{ mol/L}$; $\pi_{osm} = 453,94 \text{ kPa}$.

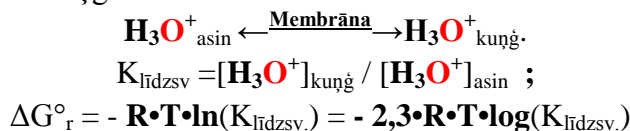
17. Pieci litri NaOH šķīduma satur 2 g NaOH . Aprēķināt šķīduma pH , ja $\rho = 1 \text{ g/mL}$, $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$, $\alpha = 1$. Atbilde $C_M = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 12$.

18. H_2SO_4 šķīduma $\text{pH}=1,5$; $\alpha=80\%$; $\rho=1,05\text{ g/mL}$; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}=98\text{ g/mol}$. Aprēķināt šķīduma molāro, normālo un procentuālo koncentrāciju.
Atbilde $C_M = 0,0198\text{ mol/L}$; $C_N = 0,0395\text{ ekv.mol/L}$; $W\% = 0,185\%$.
19. Aprēķināt molāro un normālo koncentrāciju $\text{Ca}(\text{OH})_2$ šķīdumam, ja tā $\text{pH}=13,2$; $\alpha = 90\%$.
Atbilde $C_M = 0,088\text{ mol/L}$; $C_N = 0,176\text{ ekv.mol/L}$.
20. Aprēķināt 5% HCOOH šķīduma pH . $K_{\text{dis}} = 2 \cdot 10^{-4}$; $\text{pK}=3,69$; $\rho=1,02\text{ g/mL}$; $M_{\text{HCOOH}} = 46\text{ g/mol}$.
Atbilde $m_{\text{HCOOH}} = 51\text{ g}$; $C_M = 1,1086\text{ mol/L}$; $\text{pH} = 1,827$.
21. Aprēķināt 0,02 N etiķskābes šķīduma pH . $K_{\text{dis}}=1,8 \cdot 10^{-5}$; $\text{pK}=4,74$!
Atbilde $\text{pH} = 3,22$.
22. H_2SO_4 šķīduma $\text{pH} = 0,7$; $\alpha = 50\%$; $\rho = 1,03\text{ g/mL}$; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98\text{ g/mol}$.
Aprēķināt šķīduma masas daļu %.
Atbilde $w\% = 1,9\%$.
23. 400 mL sērskābes šķīduma satur 0,196 g H_2SO_4 . Aprēķināt šķīduma pH un pOH .
 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98\text{ g/mol}$; $\alpha = 50\%$.
Atbilde $C_M = 0,005\text{ mol/L}$; $\text{pH} = 2,3$.
24. H_2SO_4 šķīduma $\text{pH}=0$; $\alpha=70\%$; $\rho=1,18\text{ g/mL}$; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}=98\text{ g/mol}$. Aprēķināt šķīduma molāro, normālo un masas daļu $w\%$.
Atbilde $C_M=0,714\text{ mol/L}$; $C_N=1,43\text{ ekv.mol/L}$; $W\% = 5,93\%$.
25. Cik reizes skudrskābes šķīduma hidroksionija jonu koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+]$ atšķiras no tādas pašas koncentrācijas etiķskābes šķīduma hidroksionija jonu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ koncentrācijas? $K_{\text{HCOOH}}=1,77 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1,75 \cdot 10^{-5}$.
Atbilde $[\text{H}_3\text{O}^+]$ koncentrācijas atšķiras 3,18 reizes.
26. Cik reizes skudrskābes šķīduma hidroksionija jonu koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+]$ atšķiras no tādas pašas koncentrācijas etiķskābes šķīduma hidroksionija jonu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ koncentrācijas? $K_{\text{HCOOH}}=1,77 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1,75 \cdot 10^{-5}$.
Atbilde $[\text{H}_3\text{O}^+]$ koncentrācijas atšķiras 3,18 reizes.

Studenta patstāvīgās studijas vingrinājumi 27., 28., 29.

Fizioloģisko šķīdumu mehānismi uztur līdzsvaru $7,36=\text{pH}$, HCO_3^- , O_2 homeostāzē. Cilvēka asiņu $7,36=\text{pH}=-\log([\text{H}_3\text{O}^+])$, $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36}\text{ M}=10^{-\text{pH}}$ pie stabilizētas arteriālās koncentrācijas $[\text{O}_2]=6 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ lielumiem novērš acidozi, hipoksiju (skābekļa deficītu) un oksidatīvo stresu ar metabolisma vadītiem H_3O^+ , HCO_3^- , $\text{O}_{2\text{aqua}}$ koncentrācijas gradientiem cauri šūnu membrānu kanāliem H^+ , HCO_3^- , O_2 .

27. Asinīs ir $\text{pH} = 7,4$; kuņģī ir $\text{pH} = 1,2$. Cilvēka organismā homeostāzē eksistē asinsvadu un kuņģa šūnu membrānu norobežots līdzsvars starp diviem Termodinamiskiem stāvokļiem – ūdeņraža joniem asinīs un kuņģī:



Kāda ir līdzsvara konstantes vērtība?

Raksturojiet uz kuru pusi un cik daudz šis līdzsvars ir nobīdīts?

Kāda ir ūdeņraža jonu H_3O^+ viena mola brīvās enerģijas izmaiņa ΔG°_r kJ/mol?

Vai šāds process ir patvaļīgs?

Atbilde $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{asin}}=10^{-7,36}$ $3,98 \cdot 10^{-8}\text{M}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{kuņģ.}}=10^{-1,2}$ $6,31 \cdot 10^{-2}\text{M}$;
 $K_{\text{līdzsv.}} =$ $1,6 \cdot 10^{+6}$; $\Delta G^\circ_r=$ $-36,77\text{ kJ/mol}$ patvaļīgs.....



28. Aprēķināt skābekļa pus reakcijas potenciālu E_{O_2} , ja asins plazmas ūdeņraža eksponente ir $pH = 7.36$ un skābekļa arteriālā koncentrācija ir $[O_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$!

Faradeja konstante $F=96485 \text{ C/mol}$; $R=8.3144 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$;

Kāpēc O_2 koncentrācija artērijās novērš ne enzimatiskās oksidēšanas reakcijas?

Kāpēc $pH=7.36$ lielums novērš acidozi, alkalozu un oksidatīvo stresu?

Cilvēka O_2 , HCO_3^- , H^+ atspole **oksi - deoksi** hemoglobīna kontrolētā skābekļa koncentrācija $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ veidojas no GAISA **20.95%** skābekļa O_2 . Ievērojot, ka, cilvēka ķermeņa temperatūra ir $t = 37^\circ \text{ C}$; $T = 310.15^\circ \text{ K}$ un standarta potenciāla vērtība $E_{o_{O_2}} = +1.21865 \text{ V}$ uzrāda oksidētājam skābeklim O_2 augstu spēju. Nernsta potenciāla pus reakcijas līdzsvars $O_{2\text{aqua}} + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$ arteriālajās asins plazmā ir:

$E_{O_2} = E_o + P/4 \cdot \log([O_{2\text{aqua}}] [H_3O^+]^4)$, kur P ir konstante volts :

$$P = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} = \frac{\ln(10) \cdot 8.3144 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot 310.15(\text{K})}{96485 \left(\frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)} = 0.06154 \text{ V},$$

$$\begin{aligned} E_{O_2} &= 1,21865 + 0,06154/4 \cdot \log(6 \cdot 10^{-5} \cdot (10^{-7,36})^4) = \\ &= 1.21865 + 0.015385 \cdot \log(10^{-4,22185} \cdot 10^{-29,44}) = \dots \\ &= 1.21865 + 0.015385 \cdot \log(10^{-33,6618}) = 1.21865 - 0.015385 \cdot 33,661848 = \\ &= 1.21865 - 0.5517887531 = \mathbf{0.70076 \text{ V}} \text{ arteriālās asinis ;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{O_2} &= 1,21865 + 0,06154/4 \cdot \log(1.85 \cdot 10^{-5} \cdot (10^{-7,36})^4) = \\ &= \log(10^{-4,7328} \cdot 10^{-29,44}) = 1.21865 + 0.015385 \cdot \log(10^{-34,1728}) = \\ &= 1.21865 - 0.525748528 = \mathbf{0,6929 \text{ V}} \text{ venozās asinis .} \end{aligned}$$

No eritrocītu oksi-deoksi O_2 , HCO_3^- , H^+ atspoles hemoglobīna līdzsvara 96% piesātinātās arteriālās rezerves pilnā cirkulācijā iztērē 33% vienā litrā asiņu $n_{O_2} = \underline{0,02527 \text{ M}}$ (mol/L) atjaunojot 459 reizes arteriāli nodibināto homeostāzes koncentrāciju $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. O_2 , HCO_3^- , H^+ stabilizētās koncentrācijas novērš acidozi, alkalozu, oksidatīvo stresu (hiperoksiju ar $O_{2\text{aqua}}$ pārākumu) un-hipoksiju ar $O_{2\text{aqua}}$ deficītu, atbilstoši, novirzes no $pH 7.36 \pm 0.01$, no arteriālajām $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ un venozajām $[O_{2\text{aqua}}]= 1.85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ koncentrāciju vērtībām.

Potenciāls arteriālais $E_{O_2} = \dots \mathbf{0.701 \text{ V}}$ un venozais $E_{O_2} = \dots \mathbf{0.6929 \text{ V}}$ zem

Standarta potenciāla vērtības $T=310,15 \text{ K}$ (37°) grādos $E_{o_{O_2}} = +1.21865 \text{ V}$;

Atbilde arteriālais : $E_{O_2} = \dots 0.701 \text{ V}$ un venozais $E_{O_2} = \dots 0.6929 \text{ V}$



29. Kāds ir membrānas potenciāls $E_{\text{membr_kopējais}}$ voltos? Aprēķināt brīvās enerģijas izmaiņu $\Delta G_{\text{HCO}_3^-}$ bikarbonāta kustībai ārā no mitohondrijas kJ/mol?

Fizioloģiski aktīvā mitohondrijā ir $\text{pH} = 7.36$ vērtība iekšpusē un $\text{pH} = 5$ starp membrānu telpā.

Bikarbonāta koncentrācija citosolā un asinīs ir 0,0154 M:

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_{2\text{aqua}}] = 0.0154 + 0.00757 = \mathbf{0.023\text{M}}$$

Lietojot Hendersona Haselbalha virnādojumu :

$$\text{pH} = 7.36 = \text{pK} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{citosols}}}{[\text{CO}_{2\text{citosols}}]}\right), \text{ attiecība ir sārma rezerve:}$$

$$10^{7.36 - 7.0512} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{citosols}}}{[\text{CO}_{2\text{citosols}}]} = 2.036/1 = 0.0154 \text{ M} / 0.00757 \text{ M}$$

Tā kā sārma rezerve citosolā ir zināma:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.036 * 0.023 / (1 + 2.036) = 0.10289944 / 3.036 = \mathbf{0.0154 \text{ M}}$$

Mitohondrijā ievērojot 0.02527 M hemoglobīna skābekļa rezervi izlietotu Krebsa ciklā summa

$$\text{ir } [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_{2\text{aqua}}] = \mathbf{0.023\text{M} + 0.02527 \text{ M} = 0,05054 \text{ M}}$$

$$\text{Tā kā sārma rezerve ir tāda pati } 10^{7.36 - 7.0512} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]} = 2.036/1:$$

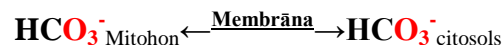
$$[\text{HCO}_3^-] = 2,036 * 0,05054 / (1 + 2,036) = 0,102899 / 3,036 = \mathbf{0,03389... \text{M}...}$$

Mitohondrijā bikarbonāta koncentrācija ir divi komats divas reizes lielāka :

$$2.2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{citosols}}} = \mathbf{0.0338919 \text{ M} / 0.0154 \text{ M}}$$

Cilvēka ķermeņa temperatūra $t = 37^\circ$; $T = 310.15^\circ \text{ K}$; $F = 96485 \text{ C/mol}$, $n = -1 \text{ HCO}_3^- \dots$

Membrānas potenciāls bikarbonāta anjoniem pastāvot koncentrācijas gradientam ir:



$$\mathbf{\underline{Atbilde:}} E_{\text{HCO}_3^-_{\text{Mitohon}}} = -P \cdot \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{citosols}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}}}\right) = \dots \dots \dots$$

$$\dots \dots \dots = -0,06154 * \log(0,0154 / 0,0338919) = \mathbf{0,02108} \dots \dots \dots \text{V} \dots$$

Membrānas potenciāls ūdeņraža joniem $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{Mitohon}} \xleftarrow{\text{Membrāna}} \text{H}_3\text{O}^+_{\text{starpMembr}}$...

$$E_{\text{H}^+_{\text{membr}}} = P \cdot \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{starpMembr}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Mitohon}}}\right) = 0.06154 \cdot \log(10^{-5} / 10^{-7.36}) = \mathbf{0.14523} \dots \text{V}$$

Kopējais membrānas potenciāls ūdeņraža un bikarbonāta joniem ir :

$$E_{\text{membr}} = 0.14523 \text{ V} + 0.0210821 = \mathbf{0.1663} \dots \dots \dots \text{V};$$

Membrānas potenciāls bikarbonāta, protonu gradientu kā membrānas potenciālu summa:

$$E_{\text{HCO}_3^-_{\text{Mitohon}}} = 0,02108 \dots \dots \dots \text{V}; \dots$$

$$E_{\text{H}^+_{\text{membr}}} = 0,14523 \dots \dots \dots \text{V}; \dots$$

$$E_{\text{membr_summa}} = 0.02108 + 0,14523 = 0.1663 \dots \dots \dots \text{V}; \dots$$

Elektriskās brīvās enerģijas izmaiņa HCO_3^- joniem ar negatīvu lādiņu $n = -1$ ir:

$$\Delta G_F = nF E_{\text{membr_total}} = -1 * 96485 * 0.1663168 = -16.0451 \dots \dots \dots \text{kJ/mol} \dots \dots$$

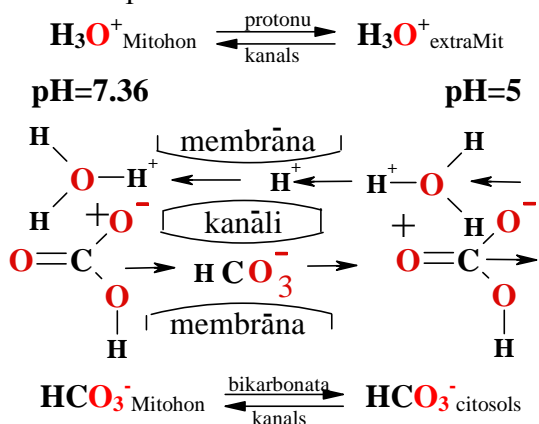
Koncentrācijas gradients $[\text{HCO}_3^-]_{\text{citosol}} / [\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}}$ ir brīvās enerģijas samazinātājs:

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{citosol}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}}}\right) = 8.3144 * 310,15 * \ln(0,0154 / 0,0338919) = -2.0341 \dots \dots \dots \text{kJ/mol} \dots \dots \dots$$

Bikarbonāta brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{HCO}_3^-}$ kustībai ārā no mitohondrijas ir summa:

$$\Delta G_{\text{HCO}_3^-} = \Delta G_F + \Delta G = -16.0471 + (-2.0341) = \mathbf{-18.081} \dots \dots \dots \text{kJ/mol}$$

30. Aktīvas Mitochondrijas iekšpusē Membrānas potenciāls ūdeņraža katjoniem H_3O^+ membrānas protonu H^+ kanālos un bikarbonāta HCO_3^- kanāli uzrāda paralēlus līdzsvarus:



brīvās enerģijas izmaiņai summā koncentrācijas gradienta virzītai cauri protonu H^+ kanālam ATPāzes ATF sintēzei šķērsojot lipīdu dubultslāņa membrānu mitochondrijas virzienā:

$$\Delta G_{\text{membr } \text{H}^+} = \Delta G_E + \Delta G_{\text{H}^+} = -30,05846 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{membr } \text{HCO}_3^-} = \Delta G_F + \Delta G_{\text{HCO}_3^-} = -18,081 \text{ kJ/mol}$$

Bikarbonāta brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{membr } \text{HCO}_3^-}$ kustībai arī no mitochondrijas ir **eksoerģiska**:

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}} = 0,0339 \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{citosols}} = 0,0154 \text{ M}$$

Ūdeņraža un bikarbonāta kopējā membrānas potenciālu summa ir:
 $0,14523\text{V} + 0,0210821\text{V} = \mathbf{E_{\text{membr}} = 0,1663 \text{ V}}$.

Elektriskā brīvās enerģijas izmaiņa H^+ potenciāla kritumā **0,1663 V**

$$\Delta G_E = -E_{\text{membr}} \cdot F \cdot n_{(\text{jona_lādiņš} \pm 1)} = -0,1663 \cdot 96485 \cdot (|\pm 1|) = -16,045 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{H}^+} = RT \ln \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{extraMit}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Mitohon}}} \right) =$$

$$= RT \ln \left(\frac{10^{-5}}{10^{-7,36}} \right) = 8,3144 \cdot 310,15 \cdot \ln(10^{2,36}) = -14,013 \text{ kJ/mol}$$

brīvās enerģijas izmaiņa koncentrācijas gradienta virzītai cauri protonu H^+ kanālam šķērsojot lipīdu dubultslāņa membrānu ir summa:

$\Delta G_{\text{membr}} = \Delta G_E + \Delta G_{\text{H}^+} = -16,0454 \text{ kJ/mol} - 14,013 \text{ kJ/mol} = -30,05846 \text{ kJ/mol}$ uz vienu protona H^+ molu ATPāzes rotēšanai ieguldītais darbs 19 reizes efektīvāks uz vienu grama molu protona nekā uz vienu molu H_3O^+ virzienā no starp membrānu telpas ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{extraMit}}$) cauri membrānas kanāliem mitochondrijā ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{Mitohon}}$).

Protonu H^+ koncentrācijas gradienta $\Delta G = \Delta G_{\text{membr}} + \Delta G_{\text{kanāls}} = -30,058 \text{ kJ/mol}$ summāra elektroķīmiskā brīvās enerģijas izmaiņa virza ATPāzes nanodzinēju sintezēt ATF (adenozīna trifosfāta) molekulas.

Enerģijas izmaiņa uz vienu ATF molu ir $4 \cdot -30,058 \text{ kJ/mol} = -120,232 \text{ kJ/mol}$ četriem 4 H^+ , virza ATPāzes nano rotoru sintezēt vienu ATF molekulu. Viena mola ATF producēšanā 503 gramu patērējas 4 gramu kā četri moli protonu. Brīvās enerģijas izmaiņa ir $\Delta G = -120 \text{ kJ/mol}$. Makro erģiskā ATF fosfātu anhidrīda saite hidrolīzē atbrīvo brīvo enerģiju $\Delta G = -53,47 \text{ kJ/mol}$ cilvēka eritrocītā (<http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamics.pdf> 13. lapa). ATF akumulētās ķīmiskās brīvās enerģijas lietderība ir 44,6% ($-53,47 \text{ kJ/mol}$) no teorētiski iespējamās 100% (-120 kJ/mol). Oksidatīvā fosforilēšana no četrus protonu hemi osmozes enerģijas 55,4% patērē ATPāzes rotora berzes siltuma producēšanai un ATF kustībai citosolā ūdens vidē veidojot koncentrācijas gradientu lipīdu dubultslāņa membrānas šķērsošanai kā brīvās enerģijas avotu, lai virzītu ATF molekulu transportu.

Acīmredzami cita lādēta katjona molekula, piemēram, Na^+ katjons 23 reizes smagāks vai kālija katjons K^+ 39 reizes smagāks un to relatīvā lietderība ar vienu gramu masu pārvietošanu ir 23 reizes vai 39 reizes mazāk efektīva ATF sintēzei salīdzinot ar lādēta protona H^+ pārvietošanos cauri membrānas kanāliem.

Dzīvie organismi evolūcijā ieguvuši visefektīvāko ar mazu: **izmēru** mazāku par $< 0,73 \text{ \AA}$, **masu** 1 g/mol un ar veselu iespējamo **vienas vienības pozitīva lādiņa** protona H^+ izvēli.