

Termodinamika un neatgriezeniskie kompleksi organismā

Hesa likums un Prigožina atraktori rada kārtību haosā

U – iekšējā enerģija; **H** – entalpija (siltuma saturs);

S – entropija, uz pārmaiņām (būtība): *grieķiski- en tropos*

G – brīvā enerģija: Gibbsa enerģija

Viena mola standarta vērtība entalpijai (siltuma saturam) ΔH° ; entropijai ΔS° ; Gibbsa enerģijai ΔG° tīrai vielai (izejvielai, produktam) Hesa likums entalpijas, entropijas, Gibbsa enerģijas izmaiņai

$$\begin{array}{l} \Delta S_{\text{izkļiedes}} = -\Delta H_{\text{Hess}}/T \\ \Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{izkļiedes}} \\ \text{saistītā enerģija } \Delta S_{\text{kopējā}} T = -\Delta G_{\text{Hess}} \end{array} \left| \begin{array}{l} \Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{product}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reactants}} \\ \Delta S_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{product}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{initial}}; \\ \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}; \end{array} \right.$$

Negatīvs ΔG process (reakcija) ir **spontāns, labvēlīgs** ($\Delta G < 0$)
 Pozitīvs ΔG process ir aizliegts, **nav-spontāns, nelabvēlīgs** ($\Delta G > 0$)
 Līdzsvarā Prigožina atraktors ir Gibbsa brīvās enerģijas minimums $|\Delta G_{\text{eq}}|$

$$|\Delta G_{\text{Hess}}| > |\Delta G_{\text{līdzsvars}}|; \Delta G_{\text{līdzsvars}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{līdzsvars}}) .$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{nelīdzsvarā}} = \Delta G_{\text{līdzsvars}} + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{homeostāze}}) .$$

Vielas A ķīmiskais potenciāls μ_A vienam molam Δn_A maisījumā aprēķina $\mu_A = \Delta G_A / \Delta n_A = \Delta G^\circ_A + R \cdot T \cdot \ln(X_A)$ kJ/mol un vienmēr ir negatīva $\ln(X_A) < 0$ vērtība, jo $X_A < 1$ ir mazāks par vienu.

Moldaļas koncentrācijas $X_A = n_A / n_{\text{kopējā}}$ izteiksme ir $0 < X_A < 1$.

Līdzsvara konstante $K_{\text{līdzsvars}} = \left(\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right)$ nav atkarīga, bet

homeostāzes konstante $K_{\text{homeostāze}}$ ir atkarīga no koncentrācijām X_C, X_D, X_A, X_B maisījumā $\Delta G_{\text{Homeostāze}} = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{Homeostāze}})$. Līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņa ir $\Delta G = 0 = \Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$ nulle. Brīvās enerģijas izmaiņu aprēķina ar negatīvu naturālo logaritmu no līdzsvara konstantes K_{eq} : $\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$, kuras absolūtā vērtība līdzsvara maisījumā $|\Delta G_{\text{eq}}|$ ir mazāka par Hesa likuma absolūto vērtību $|\Delta G_{\text{Hess}}|$ tīrām izejvielām un produktiem.

Brīvo enerģiju izmaiņa **homeostāzē** netgriezeniskos procesos ir Prigožina atraktori, kuri darbina disipatīvo struktūru saturošos organismus ar Brauna molekulāriem dzinējiem kā evolūcijas un izdzīvošanas **homeostāzes** instrumenti.

Ķīmiskais potenciāls μ un patvaļīgie procesi **homeostāze**

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

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

Brīvo enerģiju ΔG°_A satur tīras vielas A pašas viens **1 mols**.

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

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

Tīras vielas A kad $n_A = n_{\text{kopējais}}$ moldaļa ir $X_A = 1$ tad $\ln(1) = 0$ un

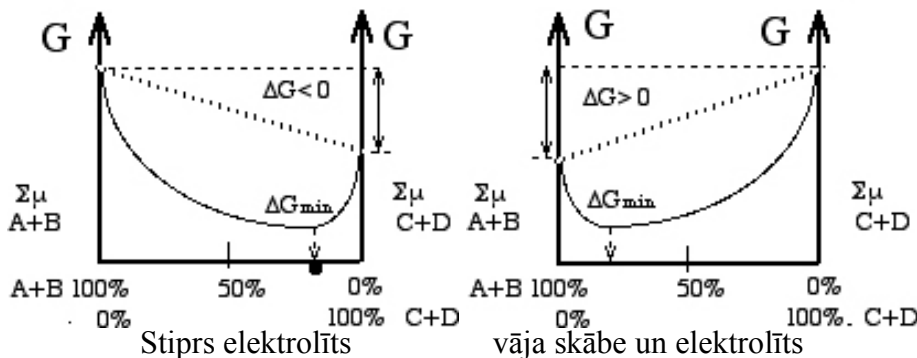
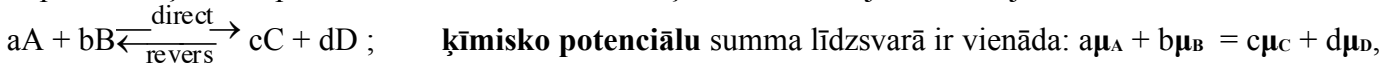
$\mu = \Delta G^\circ_A$ ir **standarta brīvā enerģija** veidojoties vienam **1 molam** tīras vielas A no elementiem.

Pretruna jēdzienu konflikts: tīrai vielai ΔG°_A ir lielāka kā maisījuma lielums vienam molam $|\mu_A| < |\Delta G^\circ_A|$.
Minimizācija maisījumā I. Prigogine, R. Defey. "Chemical Thermodynamics".1954, Longmans Green & co ©.

Ķīmiskais līdzsvars un termodinamisks enerģijas minimums

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

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



Koncentrācijas X izejvielām un produktiem līdzsvara maisījumā definē līdzsvara konstante K_{eq} .
Ķīmisko potenciālu summa izejvielām $\Sigma\mu_{\text{izejvielas}}$ un produktiem $\Sigma\mu_{\text{produkti}}$ līdzsvarā ir vienādas:
 $\Sigma\mu_{\text{izejvielas}} = \Sigma\mu_{\text{produkti}}$;
un brīvās enerģijas izmaiņa līdzsvarā ir: $0 = \Delta G = \Sigma\mu_{\text{produkti}} - \Sigma\mu_{\text{izejvielas}}$, jo maisījumā ir enerģijas minimums,.

ΔG_{eq} aprēķina no ķīmisko potenciālu summu vienādībai $a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$;

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

Sasniedzot līdzsvaru kļūst vienāds ar nulli $\Delta G_{\text{Homeostāze}} = -\Delta G_{\text{eq}} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \right) = 0$ un aprēķina ΔG_{eq}

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

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

Kad **līdzsvars** ir izjaukts, tad sāk darboties Lešateljē princips , Prigožina atraktora **līdzsvara** sasniegšanas virzienā, **brīvās** enerģijas-izmaiņas minimuma punkta ΔG_{min} virzienā. **Standarta apstākļos (298.15 K, 25 °C)**, kad izejvielu un produktu esošās **molu daļas** koncentrācijas kopējā parciālo spiedienu summā kopējā spiedienā $p_{\text{kopēja}} = 101.3 \text{ kilo-Paskālos (kPa)}$, sistēmu virzošie spēki līdzsvara virzienā tiek definēti kā Prigožina atraktors **brīvās-enerģijas** izmaiņas minimuma punkts ΔG_{eq} . Ar šo definīciju **standarta stāvoklis** reakcijai uztur

līdzsvara konstantes vērtību izteiksmē $\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} = K_{\text{eq}}$.

ΔG_{eq} ir konstante: tai ir raksturīgi, nemainīt lielumu dotajā reakcijā. Bet **aktuālā brīvās-enerģijas** izmaiņa ΔG ir **izejvielu un produktu** koncentrācijas X funkcija cilvēka ķermeņa temperatūrā **T = 310.15 K**

homeostāzes reakcijās, kura atšķirsies no **standarta apstākļiem** kā definēts iepriekš. Turklāt, katras patvaļīgas reakcijas ΔG norises laikā virzienā \rightarrow uz **līdzsvara** stāvokli izmaiņa $\Delta G < 0$ vienmēr ir negatīva, un kļūst mazāk negatīva līdz pretreakcija \leftarrow atsākas, sasniedzot nulli $\Delta G = 0$ **līdzsvara** stāvoklī ar $(X^d \cdot X^c) / (X^a \cdot X^b) = K_{eq}$ konstantes vērtību, uzrādot nulles darbu $W = -\Delta G = 0$, jo tiešā reakcija sasniegusi **līdzsvaru**: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ atbilstoši vienādojuma (1-3) minimuma nulles vērtībai $\Delta G^{\circ}_{eq} + R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) = 0$.

Studijas „Medicīniskajā ķīmijā”; „Bioķīmijā” Gibsa brīvās enerģijas izmaiņas $\Delta G_{Hess} = \Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess}$

ΔH_{Hess} Entalpija	ΔS_{total} Entropija	T Temperatūra	ΔG_{Hess} Brīvā enerģija	Reakcijas patvaļīgums
izkļaidētā enerģija $T \cdot \Delta S_{total} > 0$ tiek saistīta apkārtējā vidē, ir izlietota un zaudētā brīvā enerģija $\Delta G_{Hess} < 0$	$\Delta S_{total} > 0$ Pozitīva entropija palielinās entropijas izmaiņa pozitīva	sadalīšanās reakcija	AB \rightarrow A + B veidojas lielāks haoss	Patvaļīgajās bioķīmiskajās katabolisma reakcijās patērētā brīvā enerģija $\Delta G_{Hess} < 0$ uztur dzīvības procesus organismos Homeostāzē
1. Endotermiska Pozitīva $\Delta H_{Hess} > 0$	Izkļaidētā enerģija rada lielāku haosu $\Delta S_{total} > 0$ Pozitīva. Patvaļīgās katabolisma reakcijas Patērē brīvo enerģiju $\Delta G_{Hess} < 0$ dzīvības uzturēšanai organismos $37^{\circ} C$ kā arī nodrošina siltumu organismiem kā Eksotermiska $\Delta H_{Hess} < 0$ reakcija.	zema T \downarrow $ \Delta H_{Hess} > T \cdot \Delta S_{Hess} $	Pozitīva $\Delta G_{Hess} > 0$ $\Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess} > 0$	nepatvaļīga reakcija zemā temperatūrā
		augsta T \uparrow $ \Delta H_{Hess} < T \cdot \Delta S_{Hess} $	Negatīva $\Delta G_{Hess} < 0$ $\Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess} < 0$	patvaļīga reakcija augstā temperatūrā
2. Eksotermiska Negatīva $\Delta H_{Hess} < 0$		jebkurā T	Negatīva $\Delta G_{Hess} < 0$ $\Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess} < 0$	termodinamiski patvaļīga reakcija jebkurā temperatūrā
Dzīvo šunu vairošanās un pastāvēšanas nosacījums Dzīvībai	$\Delta S_{total} < 0$ Negatīva entropija samazinās entropijas izmaiņa negatīva	sintēzes reakcija	A + B \rightarrow AB organizējas lielāka sakārtotība	Biokīmiskajās anabolisma reakcijās enerģija akumulējas un organizējas sintezētajās vielās lielākā kārtībā, jo samazina haosa mēru entropiju $\Delta S_{Hess} < 0$ Negatīva
3. Endotermiska Pozitīva $\Delta H_{Hess} > 0$	Sintezētā brīvā enerģija $\Delta G_{Hess} > 0$ Pozitīva uzkrājas vielā fotosintēzē, ATF sintēze, polipeptīdos jeb olbaltumvielās, sintezētajās molekulās, kas nodrošina šunu dzīvošanu un vairošanos	jebkurā T	Pozitīva $\Delta G_{Hess} > 0$ $\Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess} > 0$	nepatvaļīga reakcija termodinamiski aizliegta jebkurā temperatūrā
		augsta T \uparrow $ \Delta H_{Hess} < T \cdot \Delta S_{Hess} $	Pozitīva $\Delta G_{Hess} > 0$ $\Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess} > 0$	nepatvaļīga reakcija augstā temperatūrā
4. Eksotermiska Negatīva $\Delta H_{Hess} < 0$		zema T \downarrow $ \Delta H_{Hess} > T \cdot \Delta S_{Hess} $	Negatīva $\Delta G_{Hess} < 0$ $\Delta H_{Hess} - T \cdot \Delta S_{Hess} < 0$	patvaļīga reakcija zemā temperatūrā

Dzīvajā dabā šūnā sintezējamajās vielās ir ļoti nozīmīga brīvās enerģijas uzkrāšana, palielinot $\uparrow \Delta G_{Hess} > 0!$
 Reakcijā negatīva izmaiņa $\Delta S_{Hess} < 0$ entropijā un pozitīva izmaiņa $\Delta G_{Hess} > 0$ brīvā enerģijā samazina izkliedēto enerģiju $T\Delta S \downarrow$ un palielina akumulēto pievadīto $+Q$ enerģiju, uzkrājot makroergisko saišu veidā kā brīvo enerģiju $\uparrow \Delta G_{Hess} > 0$.

$$\Delta H_{Hess} = \uparrow \Delta G_{Hess} + T \cdot \Delta S_{Hess} \downarrow.$$

Pretēji kā patvaļīgajā reakcijā $\downarrow \Delta G_{Hess} < 0$ negatīva brīvās enerģijas izmaiņa ir izkliedētā (zaudētā) enerģija.

4. lapas puse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamics.pdf>

Bioķīmisko reakciju piemēri studentu Medicīniskās ķīmijas studijām par Homeostāzi

1. Glikozes un skābekļa zaļo augu fotosintēze \rightarrow

Cilvēka \leftarrow Homeostāze

sarkanās un zilās gaismas fotonu absorbētā enerģija

$E = hv$

siltums akumulējas glikozes vielā

$$\Delta H_{Hess} > 0 = -Q \text{ Endotermiski } \Delta H_{Hess} = +2812,6 \text{ kJ/mol}$$



fotosintēze $\Delta G_{Hess} > 0$ ir Endoergiska $\Delta G_{Hess} = +3336,5 \text{ kJ/mol}$

brīvā enerģija akumulējas 1 molā citosola glikozes molekulās

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ bioķīmiski glikolīzē un Krebsa ciklā ar skābekli „sadeg”

rada koncentrācijas gradientu HCO_3^- un H_3O^+ osmozei un

homeostāzei.

Membrānas potenciāls 3. Lapas puse <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/MembraneElektrodsLat.pdf>

(lapas puse 9. <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/OxRedBiologicalW.pdf>)

2. ATFāzes virzīta ATP^{4-} sintēze (adenozīn trifosfāta ATP^{4-} anjons $\text{pH} = 7,36$ mitohondrijā)

Mitohondrijās viens glikozes $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ mols producē glikolītiski ar protonu gradientu $[\text{H}^+]_{229} \rightarrow$ virs 1 $[\text{H}^+]$

kopā 36 ATP^{4-} molekulas. Membrānā iebūvētā enzīma ATFāzes nano dzinējā līdzīgi kā spēkstacijā protonu gradienta virzītā reakcijā rodas

ATP^{4-} molekulas, akumulējoties brīvai enerģijai $\Delta G_{Lehninger} = +30,5 \text{ kJ/mol}$

vienā molā ATP^{4-} : $\text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$;

$$\Delta G_{Leninger} = 30,5 \text{ kJ/mol}; \text{ Bioķīmiskos apstākļos ar koncentrācijām } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M un } [\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$$

$$\text{Nelabvēlīgs, nepatvaļīgs process: } K_{Leninger2} = K_{eq2} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 0,000004535143 = \frac{[\text{ATP}^{4-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{ADP}^{3-}]}$$

$\text{ATP}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\Delta G_{Leninger3} = -30,5 \text{ kJ/mol}$;

$$\text{Labvēlīgs, patvaļīgs process: } K_{Leninger3} = K_{eq3} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 220500,2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{ADP}^{3-}]}{[\text{ATP}^{4-}]}$$

$\text{gly} + \text{gly} \rightarrow \text{gly-gly} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G_{Leninger3} = 9,2$; homeostāzē nelabvēlīga sintēze $K_{Leninger3} < 1$

$$\text{Nelabvēlīgs, nepatvaļīgs process: } K_{Leninger3} = K_{eq3} / [\text{H}_2\text{O}] = 0,02446 = \frac{[\text{H}_3\text{N}^+\text{GlyGlyCOO}^-] \text{GG}}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-] \text{Gly } 2}$$

$K_{Leningersumma} = K_{LeningerATP} \cdot K_{Leninger_glygly} = 220500 \cdot 0,02446 = 5390,4$;

Labvēlīgs, patvaļīgs process: $\Delta G_{LehningerSumma} = 9,2 - 30,5 = -21,3 \text{ kJ/mol}$;

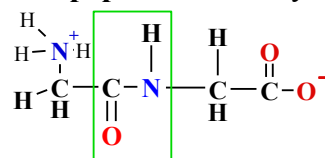
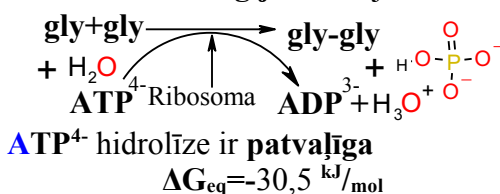
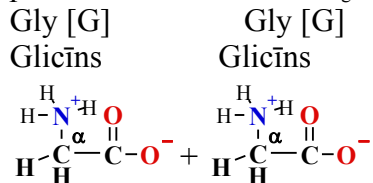
3. ATP^{4-} brīvās enerģijas pārvešana un uzkrāšana $\Delta G_{Lehninger} = +9,2 \text{ kJ/mol}$ peptīdu saitē \downarrow Enzīmu

kompleksa kofaktors ribosomās veidojoties olbaltumvielai ribosomās: $\text{gly} + \text{gly} \rightarrow \text{gly-gly} + \text{H}_2\text{O}$.

Jonu spēka $I = 0,2 \text{ M}$ apstākļos reakcijas kā viena pati par sevi un summējot atbilstoši likumam vienā molā peptīdu saites uzkrājas brīvā enerģija $\Delta G_{Lehninger} = +9,2 \text{ kJ/mol}$.

$$K_{Leningersumma} = K_{LeningerATP} \cdot K_{Leninger_glygly} = 220500 \cdot 0,02446 = 5390,4$$

Ribosoma sasaista tandēmā peptīdu sintēzi ar ATP^{4-} hidrolīzi: brīvā enerģija $\Delta G_{Lehninger} = -30,5 \text{ kJ/mol}$ atļauj pārnest un uzkrāt $\Delta G_{Lehninger} = +9,2 \text{ kJ/mol}$ brīvo enerģiju reakcijā uz vienu molu peptīdu saišu Gly-Gly



un reakcija kopumā ir patvaļīga, jo summā $\Delta G_{kopēja} < 0$ negatīva $\Delta G_{Lehninger} = 9,2 - 30,5 = -21,3 \text{ kJ/mol}$

Sintēzes un dekompozīcijas reakcijas četri veidi bioķīmijā

1. EKSOTERMISKA, EKSOERGISKA SADALĪŠANAS REAKCIJA BIOOKSIDĒŠANA un HIDROLĪZE

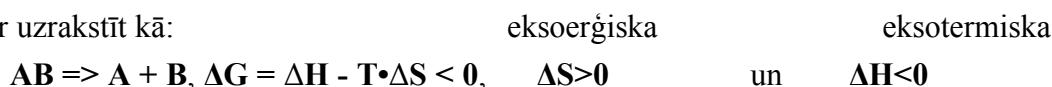
Oksidoreduktāzes E.1 klases enzīmi, piemēram, oksidatīva fosforilēšana :



E.3 klases hidrolāzes enzīmi gremošanā, polimēru degradēšana, peptidāzes: eksoerģiska eksotermiska:



Reakciju vispārīgā veidā var uzrakstīt kā:

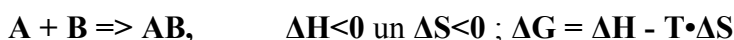


Var redzēt, ka pirmā komponente ΔH ir negatīva. ΔS ir pozitīvs, bet ar mīnusa zīmi pirms saskaitāmā, otrā komponente - $\text{T} \cdot \Delta\text{S}$ arī ir negatīva. Tas nozīmē, ka ΔG vienmēr ir negatīvs šī veida reakcijās.

Secinājums: Eksotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga jebkuros apstākļos.

2. EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJA

EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJU vispārīgā veidā var uzrakstīt kā:



pirmā komponente ΔH izteiksmē ir negatīva, bet otrā ir pozitīva (ΔS ir negatīvs, bet ar mīnusa zīmi). Tā kā viena komponente ir pozitīva, bet otrs negatīva, rezultāts ΔG ir negatīvs, ja negatīvā komponenta ΔH absolūtā vērtība ir lielāka par pozitīvo komponentu ($-\text{T} \cdot \Delta\text{S}$):

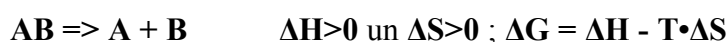
$$|\Delta\text{H}| > |\text{T} \cdot \Delta\text{S}|$$

ir iespējams, ja temperatūra ir pietiekoši zema kā cilvēka ķermeņa temperatūrā 310,15 K.

Secinājums: Sintēzes eksotermiska reakcija ir patvaļīga pietiekami zemās temperatūrās.

3. ENDOTERMISKA, EKSOERGISKA SADALĪŠANĀS REAKCIJA

Endotermiskas sadalīšanās reakcijas piemērs vispārīgā formā ir :



Pirmā komponente ΔH izteiksmē ir pozitīva, bet otrā $-\text{T} \cdot \Delta\text{S}$ negatīva, jo entropija ir pozitīva, bet mīnusa zīme izteiksmē pārvērš otro komponenti izteiksmē par negatīvu. Gibbsa enerģijas izmaiņa ΔG var būt negatīva (un reakcija var būt patvaļīga), ja negatīvā komponente ir lielāka par pozitīvo : $|\text{T} \cdot \Delta\text{S}| > |\Delta\text{H}|$

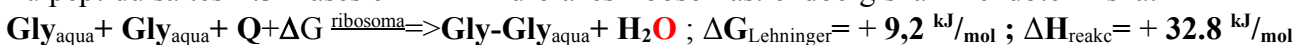
Secinājums: Endotermiska dekompozīcijas reakcija ir patvaļīga pietiekoši augstās temperatūrās.

4. ENDOTERMISKA, ENDOERGISKA SINTĒZES REAKCIJA

Oksidoreduktāzes E.1 klases enzīmi, piemēram, fotosintēzē: endoerģiska endotermiska:



Proteīnu peptīdu saites E.3 klases enzīmi - hidrolāzes ribosomās: endoerģiska endotermiska:



Reakciju vispārīgā veidā var uzrakstīt kā: $\text{A} + \text{B} \Rightarrow \text{AB} \quad \Delta\text{H} > 0 \text{ un } \Delta\text{S} < 0$

Abas komponentes ΔG izteiksmē ir pozitīvas tā pēc summa ΔG ir pozitīva jebkurā temperatūrā.

Šī tipa reakcijas nenotiek patvaļīgi - citiem vārdiem,

Secinājums: Endotermiska, endoerģiska sintēzes reakcija ir *termodinamiski aizliegta* $\Delta\text{G} > 0$.

Piezīme: 1, 4 un 2, 3 ir pretreakcijas. Papildus divi **secinājumi**:

1) Ja tiešā reakcija ir patvaļīga, tad pretreakcija ir termodinamiski aizliegta. (1, 4 reakcijas)

2) Ja tiešā reakcija ir patvaļīga pie augstām temperatūrām, pretreakcija ir patvaļīga pie zemām temperatūrām. (2, 3 reakcijas)

Bioķīmija Termodinamika

Termodinamika ir kvantitatīvas enerģijas **G** pārneses studijas \Rightarrow dzīvajos organismos ar **ķīmisko procesu gaitu un funkcijām** Iļjas Prigožina definētajās dissipatīvas struktūras saturošās, kompleksās sistēmās.

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

Enzīmi un to kompleksi .

**Atraktori kā tieksme pēc līdzsvara virza
enzīmu kompleksu reakciju neatgriezeniskumu **homeostāzē**.**

Piecu veidu enzīmu reakciju kompleksos
atraktoru - **līdzsvaru** uzturēta dzīvības **homeostāze**.

Piecu veidu kompleksu reakciju kārtība pretstatā neenzimātisku reakciju haosam:

1. virknes-pakāpenisko reakciju secība, pretstatā neenzimātiskam haosam un piesārņojumam.
2. ENZĪMA **specifiskuma** 100% produkta **singularitāte** ; pretstatā :
PARALĒLU daudz skaitlīgu produktu haosam un piesārņojumam;
3. Saistītās - tandēmās sintēzes reakcijas; pretstatā: neaktīvu, nereaģējošu vielu sastingumam;
4. Konkurējošo-regulējošo metabolītu atkarīgu līdzsvaru enzīmu kompleksi;
5. Enzīmu virzīta radikālu reaktivitāte. 5. Piesārņojums un haoss radikālu ķēžu produktos;

5 kompleksas Enzīmu reakcijas Pretstatā neenzimātisko reakciju
Enzīmu vadītās reakcijas virza DZĪVĪBU 5 veidos haosam un piesārņojumam

7 lapa : [Atraktori veido molekulu funkcionālo aktivitāti reakcijas ātruma sasniegšanai](#)

1. PAKĀPENISKĀS-VIRKNES REAKCIJAS

ENZĪMU kompleksi organizētas secīgas reakciju virknes
Glikolīzē, Krebsa ciklā; Polikondensācija: Replikācija,
Polimerizācija, Translēšanas reakcija - olbaltumvielu sintēze

1. Haotiski

2. ENZĪMU **specifiskums** 100% => **izslēdz**
produkta **singularitāte**

2. PARALĒLU reakciju norise ķīmijā
paralēli blakus produkti

3. SAISTĪTĀS-TANDĒMĀS SINTĒZES
Ribosomās sintezējas polipeptīdi,
Fotosintēzē glikoze un skābeklis

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

1.-5. lapai:

[Termodinamisks atraktors ar funkcionāli aktīviem \$O_{2\text{aqua}}\$ + \$CO_{2\text{aqua}}\$](#)

4. KONKURĒJOŠĀ regulācija **inhibēšana** un **alostērija**
ar $O_{2\text{aqua}}$, HCO_3^- , H^+ koncentrācijas jutīgu (Lešateljē princips)
atgriezeniski regulētu atbildi His63,58 hemoglobīnā, His64 mioglobīnā
novērš (hipo daudzumu) deficītu un (hiper daudzumu) pārprodukciju,

4. Haotiski

tā pēc stabilizē fizioloģisko pH=7.36, arteriālo $[O_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5}$ M un venozo $[O_{2\text{aqua}}]=0,426 \cdot 10^{-5}$ M.

Fotosintēze globāli stabilizē skābekļa koncentrāciju $[O_{2\text{GAISS}}]=20,95\%$ Zemes atmosfērā.

5. Enzīmu virzīta radikālu reaktivitāte dzinējs
dzīvības resursus producēšanai.

5. vides piesārņojuma destruktīva ķīmija
haotiskas radikālu ķēdes reakcijas ar
daudzveidīgiem paralēliem produktiem

Homeostāzes instrumenti