

H_2O , $O_{2\text{aqua}}$ cirkulācijas un osmozes atraktori koligatīvajās īpašībās

Ūdens cirkulācijas koligatīvās īpašības ir atkarīgas vienīgi no ūdenī izšķīdināto daļiņu kopējās koncentrācijas.

Lieto dažādas koncentrācijas ūdens šķīdumā: mol daļu N ; molaritāti M , osmo molaritāti un molalitāti.

Ūdens šķīdumu koligatīvā cirkulācija ir atkarīga no daļiņu kopējās koncentrācijas. Koligatīvas cirkulēšanas vērtības tādas pašas gan cukura, gan spirta, $NaCl$ vai H_2SO_4 šķīdumos, ja izšķīdināto vielu daļiņu koncentrācijas ir vienādas. Nav atšķirības izšķīdināto molekulu vai jonu vienādā daudzumā, jo tie dod to pašu pieaugumu koligatīvo cirkulāciju intensitātē. H_2O , $O_{2\text{aqua}}$ cirkulācijas un osmozes atraktori ir:

1) ūdens izvaikošana un kondensācija, 2) ūdens osmoze pret koncentrācijas gradientu akvaporīnos.

Vispirms koligatīvo cirkulāciju apskatā jānoskaidro savstarpējā sakarība starp kopējo koncentrāciju $C_{\text{kopējais}}$ ūdenī izšķīdinātajām vielām un koncentrāciju $C_{\text{daļiņām}}$ ūdenī izšķīdinātajām daļiņām.

IZOTONISKAIS KOEFICIENTS

Izotoniskais koeficients i (vai VantHofa koeficients) ir proporcionalitātes koeficients reizinājumā ar kopējo koncentrāciju ūdenī izšķīdinātai vielai un koncentrāciju ūdenī izšķīdinātām daļiņām.

Daļiņu koncentrāciju aprēķina reizinot vielu koncentrāciju $C_{\text{kopējais}}$ ar i : $C_{\text{daļiņām}} = i \cdot C_{\text{kopējais}}$ (3.1), kur: i ir izotoniskais koeficients, $C_{\text{daļiņām}}$ ir daļiņu koncentrācija vielai un $C_{\text{kopējais}}$ ir kopējā vielas koncentrācija. Citiem vārdiem i rāda cik reizes daļiņu koncentrācija lielāka par vielas koncentrāciju: $i > 1$.

Ne elektrolītu šķīdumos, kuros vielas nedisociē jonus, mazākā daļiņa ir molekula, tā pēc daļiņu koncentrācija ir vienāda ar vielas koncentrāciju un $i = 1$.

Elektrolītu šķīdumos vielas molekulas disociē jonus un disociāciju raksturo disociācijas pakāpe α ,

Swante Arrenius, Wilhelms Ostwalds 1886.gadā Rīgā

$$\alpha = \frac{n_{\text{dis}}}{n_{\text{kopējais}}} = \frac{C_{\text{dis}}}{C_{\text{kopējais}}}$$

kur: n_{dis} , C_{dis} un $n_{\text{kopējais}}$, $C_{\text{kopējais}}$ ir disociēto molu skaits un koncentrācija respektīvi, un $n_{\text{kopējais}}$ un $C_{\text{kopējais}}$ ir kopējais molu skaits un kopējā koncentrācija respektīvi.

Disociācijas pakāpi α parasti uzdod kā decimālo daļskaitli vai izsaka procentos.

Piemēram izteiksmēs $\alpha = 0,04$ vai $\alpha = 4\%$

nozīmē, ka 4 molekulas no visām 100 molekulām ir disociētas jonus. Aprēķinos vienmēr lieto disociācijas pakāpi pārvērstu decimālā skaitlī.

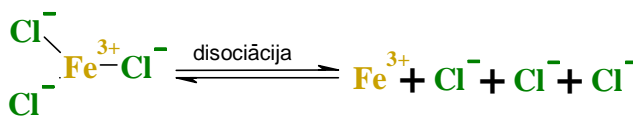
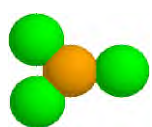
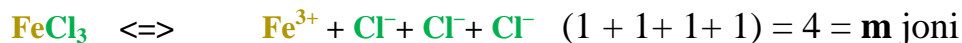
No Arēniusa disociācijas α izteiksmes disociēto molekulu koncentrācija aprēķināma kā kopējās vielas koncentrācija pareizināta ar disociācijas pakāpi $C_{\text{dis}} = \alpha C_{\text{kopējais}}$.

Mūsu uzdevums ir izotonisko koeficientu i aprēķināt, lietojot disociācijas pakāpi α un kopējo koncentrāciju vielai. Vispirms atzīmēsim, ka koncentrācija daļiņām ietver abas koncentrācijas nedisociēto molekulu un disociēto jonu koncentrācija: $C_{\text{daļiņām}} = C_{\text{nedis.mol.}} + C_{\text{joni}}$

Koncentrācija nedisociētām molekulām aprēķināma izteiksmē kā:

$$C_{\text{nedis}} = C_{\text{kopējais}} - C_{\text{dis}} = C_{\text{kopējais}} - \alpha \cdot C_{\text{kopējais}}$$

Jonu koncentrācijas izteiksme ļauj vispirms ieviest parametru m , kas ir disociējošo jonu skaits produktos, piemēram dzelzs(III) hlorīda elektrolītam:



disociējot vienai vielas molekulai. Vai, piemēram, $m=2$ viens Na^+ un viens Cl^- jons veidojas disociējot vienai $NaCl$ molekulai.

molekula Piemēram, K_3PO_4 $m = 4$, jo trīs K^+ joni un viens PO_4^{3-} jons veidojas. Tā kā m joni rodas disociējot vienai molekulai, jonu koncentrācija ir m reizes lielāka, par disociēto molekulu koncentrāciju:

$C_{\text{joni}} = m C_{\text{dis}} = \alpha m C_{\text{kopējais}}$. Ievietojot C_{nedis} vērtību un C_{joni} vienādojumā (3.1), mums ir:

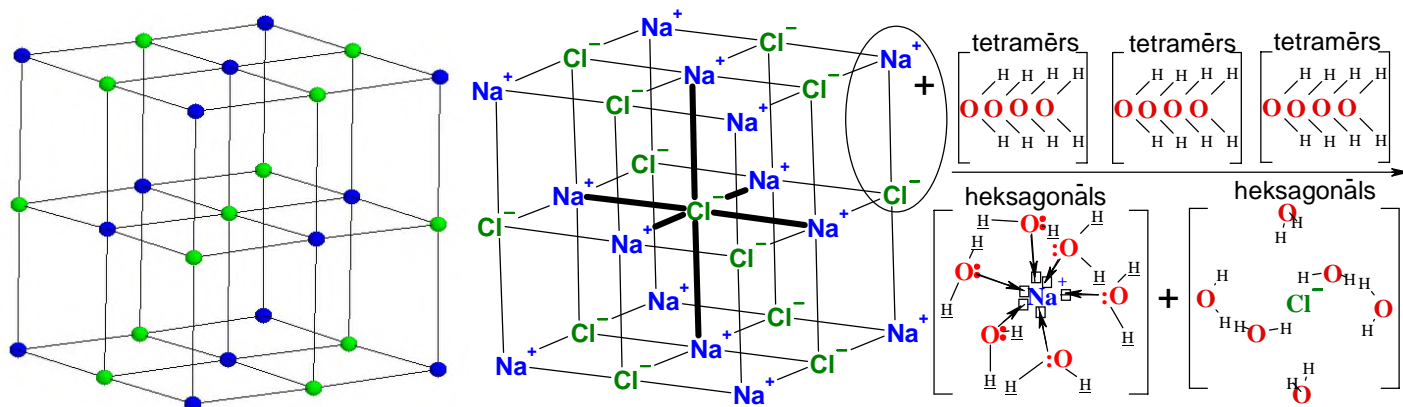
$$i = 1 - \alpha + m \cdot \alpha$$

$$i = 1 + \alpha (m-1)$$

$$i = \frac{C_{\text{kopējais}} - \alpha \cdot C_{\text{kopējais}} + m \cdot \alpha \cdot C_{\text{kopējais}}}{C_{\text{kopējais}}} \quad (3.2)$$

No (3.2.) var redzēt, ka ne elektrolītam $i = 1$, jo tas nedisociē jonus un tā dēļ tam $\alpha = 0$. Tiklīdz $\alpha > 0$ (viela ir elektrolīts), i kļūst lielāks par 1 un daļiņu koncentrācija pārsniedz vielas koncentrāciju.

Na^+Cl^- Areniusa disociācijas teorija paredz nātrija hlorīda kristāla mezglu punktos nātrija katjonus Na^+ negatīvi lādētu hlorīda anjonu Cl^- ielēnkumā ar koordinācijas skaitli 6. Tetra mēram izjūkot sešas ūdens molekulas-ligandi koordinējas ar elektronu pāru donoriem $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \square$ nātrija jona Na^+ tukšajās elektronu akceptora orbitālēs. Kristāls $\text{Na}^+\text{Cl}^- + 3(\text{H}_2\text{O})_4 \Rightarrow [6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \square \text{Na}^+]_{\text{aqua}} + [\text{Cl}^- \leftarrow 6\text{H}_2\text{O}]_{\text{aqua}}$



Disociācijas pakāpe $\alpha=1$, ja Na^+Cl^- izšķīst atsevišķos jonus. Disociācijas procesu elektrolītu ūdens **šķīdumā** apraksta divu procesu summa :

- 1) kristāla Na^+Cl^- sadalīšanās pozitīvos Na^+ katjonus, negatīvos Cl^- anjonos un tetra mēra $(\text{H}_2\text{O})_4$ noārdīšana,
- 2) jonu **hidratācija** $[6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \square \text{Na}^+]_{\text{aqua}}$ un $(\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O})_{\text{aqua}}$ ar koordinētām sešām ūdens molekulām.

Kopējā šķīšanas disociācijas brīva enerģijas izmaiņa ir: $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T\Delta S_{\text{Hess}}$ **eksoergiska**,
 $\Delta G_{\text{Hess}} = 3,82 \cdot 1000 - 298,15 \cdot 43,5 = -12969 \text{ J/mol} = -9,15 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_{\text{Hess}} = -240,1 - 167,2 + 411,12 = +3,82 \text{ kJ/mol}$ **endotermiska** siltuma saturs izmaiņa apkārtņi dzesējoša;
 $\Delta S_{\text{izkliede}} = -\Delta H_{\text{Hess}}/T = -1000 \cdot 3,82/298,15 = -12,812 \text{ J/(mol K)}$; $\Delta S_{\text{Hess}} = 59 + 56,5 - (72) = 43,5 \text{ J/(mol K)}$;
 kopējā entropijas izmaiņa procesā ir $\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{izkliede}} + \Delta S_{\text{Hess}} = -12,812 + 43,5 = 30,688 \text{ J/(mol K)}$

Secinājumi: Na^+Cl^- izšķīst **eksoergiski** $\Delta G_{\text{Hess}} = -9,15 \text{ kJ/mol}$

Stipri elektrolīti $\alpha \Rightarrow 1$ $\Delta G_r < 0$ negatīvs **eksoergisks** ir ūdenī šķīstošie sāļi, bāzes un stiprās skābes.

Vājie elektrolīti $\alpha \Rightarrow 0$ $\Delta G_r > 0$ pozitīvs **endoergisks** ir ūdenī nešķīstošie sāļi, bāzes un vājas skābes.

Jonu spēks $I=0,25 \text{ M}$, $0,1 \text{ M}$ un $\text{pH}=7,36$: CRC bioķīmijas standarts no 2003. gada

μ , *I jonu spēks* ir elektrolīta jonu stehiometriskās koncentrācijas kopējā summa C_{joni} puse aprēķinot no C_i reiz jonu lādiņu z_i kvadrāts z_i^2 , reiz disociācijas pakāpe α :

$$I = \mu = C_{\text{joni}} = \alpha \cdot \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Na^+Cl^- nomērītās α vērtības ir mazākas par vienu ap vērtību $\alpha = 0,982$. Medicīnā lieto izotonisku $0,305 \text{ M}$ šķīduma osmo molāru koncentrāciju, kas atbilst fizioloģiskā šķīduma koncentrācijai $C_{\text{osm}}=0,305 \text{ M}$. Jonu spēks $I = \mu = \alpha \cdot \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ sāļu šķīdumiem nosaka precīzās $\alpha=0,982$ vērtības, uzturot pagatavoto šķīdumu osmo molāro koncentrāciju $C_{\text{osm}}=0,305 \text{ M}$ konstantu.

Jonu spēka $I = \mu = \alpha \cdot \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ aprēķināšana $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ šķīdumā no elektrolītu disociācijas stehiometrijas $\text{Na}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Stehiometrija, kopējās jonu koncentrācijas molaritāte: $[\text{Na}^+] = 2 \cdot 0,01 \text{ M} = 0,02 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ M}$. Elektrolīta Na_2SO_4 jonu spēks ir summa:

$2 \cdot 0,01 \text{ M} + 0,01 \text{ M} = 0,03 \text{ M} = C_{\text{joni}}$, ja $\alpha=1$ aprēķina kā :

$$\mu = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,02 + (-2)^2 \cdot 0,01) = \frac{1}{2} (1 \cdot 0,02 + 4 \cdot 0,01) = \frac{1}{2} (0,02 + 0,04) = \frac{1}{2} (0,06) = 0,03 \text{ M} = C_{\text{joni}}$$

Tā ir kopējā jonu stehiometriskā koncentrācija summa $0,03 \text{ M}$ ($m=2+1=3$; $2\text{Na}^+ + 1\text{SO}_4^{2-}$).

ŪDENS TVAIKA SPIEDIENA līdzsvara konstante $K_{līdz}$

$$\begin{array}{c}
 \text{robez} \\
 \text{H}_2\text{O}_{\text{ūdens}} \xrightleftharpoons[\text{kondensācija}]{\text{iztvaikošana}} \text{H}_2\text{O}_{\text{tvaik}} \\
 \text{virsmas} \\
 \text{kosana}
 \end{array}
 \quad ; \quad K_{līdz} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 - N_x} = \frac{p^\circ}{1} \quad (3.3) \quad ; \quad N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_x} ; \quad N_x = \frac{n_x}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_x}$$

$N_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - N_x$, jo $(N_{\text{H}_2\text{O}} + N_x) = 1$ molu daļu summa un $N_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ja nav vielas X šķīdumā $N_x = 0$.

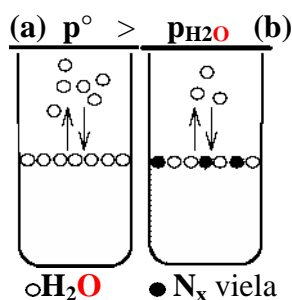
Ūdens tvaika spiediens ir pirmā koligatīvā īpašība šķīdumā, kuru mēs studēsim. Salīdzināsim tvaika spiedienu tīram **ūdenim** un ar izšķīdinātu vielu X. Kad tīrs **ūdens** ir kontaktā ar gāzveida fāzi, divi atgriezeniski procesi vienā un tanī pašā laikā notiek:

- 1) pirmais: **ūdens** molekulas pamet šķidrās fāzes virsmu (iztvaiko) un
- 2) otrajā: **ūdens** molekulas no gāzes fāzes atgriežas atpakaļ šķidrā fāzē (kondensējas).

Tā pēc uz sauc par **ūdens** iztvaikošanu (tvaiks, migla, mākoņi) un kondensāciju (lietus, sniegs, krusa).

Iestājoties līdzsvaram iztvaikošanas ātrums un kondensācijas ātrums kļūst vienāds. Nostabilizējas **ūdens** tvaika spiediens $p^\circ = K_{eq}$ virs tīra ūdens, bet virs vielas X šķīduma **ūdenī** $p_{\text{H}_2\text{O}} / (1 - N_x) = K_{eq}$ (sk.3.3) zīm.3.1.

Ūdenī izšķīdušās negaistošās vielas • molekulas zīm..3.1 nosedz **ūdens** molekulas o un neļauj tām iztvaikot, tā pēc iestājas līdzsvars ar mazāku ūdens molekulu o skaitu gāzveida fāzē. Tvaika fāzē **ūdens** molekulu o skaits samazinās, jo **ūdens** molekulu o skaits virsmas slānī samazinās. Tādējādi tvaika spiediens virs šķīduma $p_{\text{H}_2\text{O}} < p^\circ$ ir mazāks, nekā tvaika spiediens virs tīra **ūdens** un *starpības vērtība ir spiediena pazeminājums $(p^\circ - p_{\text{H}_2\text{O}}) = \Delta p$.*



Pēc minētā iemesla **ūdens** tvaika spiedienam jābūt proporcionālam vielu daļiņu koncentrācijai, jo lielāka ir vielu daļiņu koncentrācija, jo mazāk **ūdens** molekulas o paliek virsmas slānī un tā pēc mazāks kļūst **ūdens** tvaika spiediens.

Zīm.3.1. Ūdens tvaika spiediens virs tīra ūdens (a) un šķīduma (b).

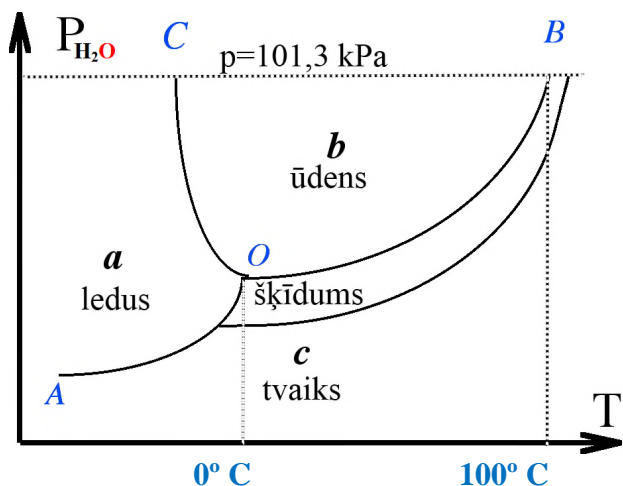
Ūdens tvaika spiediena atkarība no vielas koncentrācijas N_x kvantitatīvi apraksta Raula I likums, kurš nosaka, ka: *Relatīvais ūdens tvaika spiediena pazeminājums ir vienāds ar vielas daļiņu molu daļu.*

Matemātiski likumu apraksta *līdzsvara* konstante: tīram **ūdenim** $K_{līdz} = p^\circ = p_{\text{H}_2\text{O}} / (1 - N_x) = K_{līdz}$ šķīdumam (3.3),

$$N_x = \frac{p^\circ - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} \quad (p^\circ - p_{\text{H}_2\text{O}}) / p^\circ = \Delta p / p^\circ \text{ attiecība ir } \textit{relatīvais tvaika spiediena pazeminājums, } n_x \text{ un } n_{\text{H}_2\text{O}}$$

vielas X daļiņu molu skaits un **ūdens** molu skaits. Ja viela X ir a ne elektrolīts $N_x = N_{\text{viela}}$, jo viela X pastāv vienīgi molekulārā formā, elektrolītiem $N_x = i N_{\text{viela}}$, jo daļiņu skaits ir i reizes lielāks par molekulu skaitu. Salīdzinot traukus zīm.3.1, var saprast, jo lielāka ir vielas daļiņu koncentrācija N_x , jo mazāks būs **ūdens** tvaika spiediens $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Pirms studijām par vārīšanās temperatūras palielināšanos un sasalšanas temperatūras pazemināšanos šķīdumā izanalizēsim tīra **ūdens** fāzes diagrammu.

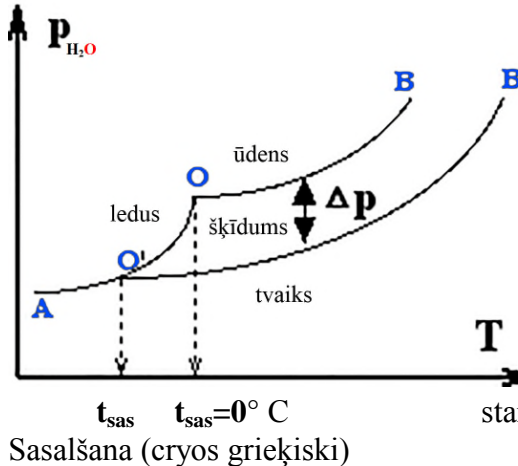
Ūdens FĀZES DIAGRAMA Studijas **ūdens** fāzes diagramma, parādīta zīm.3.2. Diagrammā piesātinātā **ūdens** tvaika spiediens ir attēlots atkarībā no temperatūras. Trīs līknes **AO**, **OB** un **OC** sadala diagrammu trīs reģionos **a**, **b** un **c**. Ledus reģions **a**, kurā spiediens ir augsts, bet temperatūra ir zema, un **ūdens** ir ciets. Tvaika reģions **c**, kurā spiediens ir zems, bet **ūdens** ir gāzveida plašā temperatūru intervālā. **Ūdens** reģions **b** ar vidējām temperatūrām un augstu spiedienu atbilst šķīdram **ūdenim**.



Zīm.3.2. Ūdens fāzes diagramma. Līkne **AO** atdala gāzes fāzi **ūdens** tvaiku un cieta fāzi ledu. Līkne līdzsvara sakarība starp cietu **ūdeni** (ledu) un gāzveida **ūdeni** tvaiku **a**. Katrs līknes punkts **A** attēlo tvaika spiedienu virs ledu dotajā temperatūrā. Līkne **OB** atdala šķīdru **ūdeni** un **ūdens** tvaiku. Katrs punkts uz līknes **B** rāda šķīdru **ūdens** tvaika spiedienu dotajā temperatūrā. Punkts **O**, kurš ir krustpunkts visām trim līknēm, ir ar vienādu tvaika spiedienu virs cietas un šķīdru **ūdens**. Tas ir kušanas punkts ledum vai sasalšanas punkts šķīdram **ūdenim** un sasalšanas temperatūra šķīdram **ūdenim** ir šī punkta abscisa

0°C . Iztvaikošanas punktā ūdenim temperatūrā 100°C , kurā **ūdens** tvaika spiediens $p_{\text{H}_2\text{O}}$ kļūst vienāds ar atmosfēras spiedienu $p = 101,3 \text{ kPa}$, sākas **ūdens** vārīšanās, ja turpina pievadīt siltumu.

SASALŠANAS TEMPERATŪRAS PAZEMINĀJUMS Iepriekšējā izklāstā tvaika spiediena līknes sasaldēšanas temperatūras krustpunkts ar līkni virs šķidra ūdens un ledu. Salīdzināsim šķīduma sasaldēšanas temperatūru tvaika spiediena līknei tīram ūdenim (ūdens) un šķīdumam dotajā diagrammā. Ievērojot diagrammas studijas iepriekš (Zīm.3.1 un Zīm.3.2), šķīduma tvaika spiediens ir zemāks par tvaika spiedienu tīram ūdenim. Tā pēc visas tvaika spiediena līknes virs šķīduma iezīmējas zemāk par tīra ūdens līkni (skatīt Zīm.3.3). **Zīm.3.3 Sasaldēšanas temperatūras pazeminājums.** Tvaika spiediena līkne virs šķīduma un tvaika



spiediena līkne virs ledu (sasaldēšanas temperatūra šķīdumam) krustojas zemākā temperatūrā, kā tīram ūdenim - sasaldēšanas temperatūra novirzās zemāku temperatūru virzienā (pazeminās). Studijas parāda, ka lielāka vielas koncentrācija stiprāk pazemina tvaika spiediena līkni šķīdumam. Tā pēc šķīduma sasaldēšanas temperatūra pazeminās vairāk salīdzinot ar tīru ūdeni.

$$\text{Matemātiskā izteiksme } \Delta t_{\text{sasalšana}} = i K_{\text{cr}} C_m \quad (3.4)$$

II Raula likums: **Sasalšanas temperatūras pazeminājums ir proporcionāls vielas molalitātei.**

kur $\Delta t_{\text{sas}} = 0^\circ - t_{\text{sas}}$ ir ūdens un šķīduma sasaldēšanas temperatūras starpība, C_m ir vielas molalitāte (vielas molu skaits 1000 gramos šķīduma), $K_{\text{cr}} = 1,86$ ir krioskopijas konstante ūdenim.

Krioskopijas konstante ūdenim 1.86 rāda sasaldēšanas temperatūras pazemināšanos 1 molālam ne elektrolīta šķīdumam (kurā $i = 1$), kurš sasaldst $-1,86^\circ \text{C}$ temperatūrā zem nulles 0°C .

Krioskopijas konstante $K_{\text{cr}} = 1,86$ nav atkarīga no vielu īpašībām, jo sasaldēšanas temperatūras pazeminājums ir koligatīvā īpašība, kuru ietekmē daļiņu kopējā koncentrācija, un nevis uz daba. Faktiski Raula likumi precīzi darbojas vienīgi atšķaidītos šķīdumos, kamēr iespējams ignorēt vielas daļiņu mijiedarbību. Tā kā var lietot molalitātes vietā molaritāti aprēķinu $C_m \approx C_M$ aproksimācijā atšķaidītos šķīdumos.

Vārīšanās TEMPERATŪRAS palielināšanās Šķīduma vārīšanās tā pat kā sasaldēšanas temperatūra šķīdumam atšķiras no tīra ūdens. Lai saprastu uz izstudēsim vārīšanās procesu.

Vārīšanās (ebulios grieķiski) ir ūdens iztvaikošana no šķidrās fāzes – ūdens gāzes burbuļi veidojas visā šķidrās fāzes tilpumā un izdalās no šķidrums gaisā.

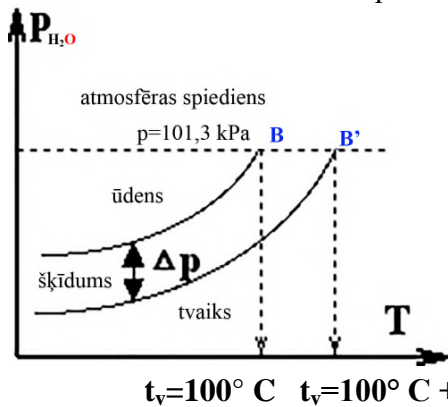
Kad šķidrums sasilis zem vārīšanās temperatūras, tad ūdens iztvaikošana norisinās vienīgi no šķidrums virsmas. Tikai noteiktā temperatūrā (100°C) burbuļi veidojas ūdens šķidrās fāzes tilpumā.

Faktors, kas neatļauj veidoties burbuļiem zemās temperatūrās, ir atmosfēras spiediens – kamēr tvaika spiediens burbuļa iekšpusē ir mazāks nekā atmosfēras spiediens burbulis ir saspīests un nevar izdalīties no tilpuma šķidrās fāzē.

Tādējādi vārīšanās sākas temperatūrā, kurā tvaika spiediens ūdens sasniedz atmosfēras spiedienu. Tā pēc vārīšanās temperatūru šķīdumam atrod ka krustpunktu starp tvaika spiediena līknei virs šķidrās fāzes un atmosfēras spiediena līmenis (Zīm.3.4). Tīra ūdens tvaika spiediena līkne OB krusto atmosfēras spiediena līmeni atbilstoši temperatūrai 100°C .

Zīm.3.4. Vārīšanās temperatūras palielināšana.

Tā kā tvaika spiediena līkne šķīdumam O'B' ir zemāka, tad tvaika spiediena līkne tīram ūdenim,



krustojas ar atmosfēras spiediena līmeni zemākā temperatūrā kā šķīdumam. Citiem vārdiem, ja tvaika spiediens šķīdumam atrodas zemākās temperatūrās, tad tīra ūdens 100°C temperatūrā tvaika spiediens virs šķīduma nebūs sasniedzis atmosfēras spiedienu un šķīdums jāpasilda līdz augstākai temperatūrai, lai sāktu vārīties.

Vārīšanās temperatūra palielinās (starpība starp šķīduma un tīra ūdens temperatūru) proporcionāli vielas koncentrācijai līdzīgi sasaldēšanas temperatūras izmaiņai: $\Delta t_{\text{vārīšanās}} = i K_{\text{eb}} C_m$, kur $K_{\text{eb}} = 0.52$ (3.5)

ebulioskopijas konstante (ebulios grieķiski vārīšanās) ūdenim,

kura rāda vārīšanās

temperatūras pieaugumu līdz $t_b = 100.52^\circ \text{C}$ 1 molālam ne elektrolīta šķīdumam ūdenī.

KRIOSKOPISKA osmo molāro vērtību noteikšana un PIELIETOŠANA

1. Krioskopiju (ebulioskopiju) izmanto ne elektrolītu kvantitatīvajā analizē.

Ne elektrolītu gadījumā $i=1$, tā kā nomērot Δt un zinot $K_{cr}=1.86$ (vai $K_{eb}=0.52$) var aprēķināt šķīduma koncentrāciju. Elektrolītiem disociācijas pakāpe un izotoniskais koeficients i mainās pie dažādām koncentrācijām, tā pēc Raula 2. likuma izteiksmes satur divus nezināmus lielumus C un K un tā dēļ nevar tikt lietotas kvantitatīvajā analizē.

2. Krioskopiju (ebulioskopiju) izmanto vielas mola masas noteikšanai.

Parasti vielu mola masas aprēķina, zinot vielas formulu saskaitot elementu atomu masas. Polimēriem sarežģītām molekulām, tādām kā ogļhidrāti (polisaharīdi), olbaltumvielām un visām citām bioloģiski vielām formula nav zināmi, jo polimēru variablā struktūra ir garas virknes, saturošas daudzas dažādas atkārtotiešies fragmenti. Molekulas masa nav vienādas visām polimēra molekulām, jo polimēra virkņu garums var būt dažāds. **Krioskopija** (ebulioskopija) nosaka vidējo vērtību mola masai, kā molalitāte C_m izteikta tiek aprēķināta no vielas masas un mola masas. Ja 1000 gramos šķīduma **ūdenī** izšķīdinātās vielas masa ir m^{1000} un M ir tās mola masa, molalitāte šķīdumam ir: $C_m = m^{1000} / M$, jo dalot vielas masu, kuru satur 1000 grami **ūdens** šķīdums, ar vielas mola masu, iegūst vielas mola masas skaitli 1000 gramos šķīduma.

Ievietojot izteiksmi C_m vietā Raula 2. likuma vienādojumā iegūst:

$$\Delta t = m \frac{1000}{M} \times K_{cr} \text{ un } M = m \frac{1000}{\Delta t} \times K_{cr}$$

Dotais pielietojums ar Krioskopiju ir izmantojams bioloģiskiem objektiem, vārīšanās ebulioskopiski ir neiespējama bioloģisko objektu denaturācijas dēļ.

3. Elektrolītu **NaCl 0.9%** izotoniskā koeficienta un disociācijas pakāpes noteikšana

Pagatavotā elektrolīta **NaCl** fizioloģiskā šķīduma disociācijas pakāpi aprēķina no zināmās koncentrācijas 0.9%, ja tā sasaldšanas temperatūras pazeminājums nomērīts $t_{sasaldšana} = -0.567^\circ \text{C}$. Izotonisko koeficientu i aprēķina Raula 2. likumā, zinot Krioskopijas konstantes lielumu **ūdenim** $K_{cr} = 1.86$.

Disociācijas pakāpi aprēķina no izteiksmes $i = 1 + \alpha(m-1)$ pie nomērīta $\Delta t_{frezing} = i \cdot C_m \cdot K_{cr}$. No 0.9% masas daļas fizioloģiskā šķīduma NaCl ar blīvumu $\rho = 1.000 \text{ g/mL}$:

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{w\% \cdot m_{\text{šķidums}}}{100\%} = \frac{0.9\% \cdot 1000\text{g}}{100\%} = 9 \text{ g}; C_m = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V} = \frac{9\text{g}}{58.5\text{g/mol} \cdot 1\text{L}} = 0.1538 \text{ M};$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{sasaldšana}}}{C_m \cdot K_{cr}} = \frac{0.567}{0.1538 \cdot 1.86} = 1.982 \text{ un}$$

$$\text{nātrija hlorīda NaCl disociācijas pakāpe ir } \alpha = \frac{i - 1}{m - 1} = \frac{1.982 - 1}{2 - 1} = 0.982 \text{ un procentos ir } 98.2\%.$$

4. Krioskopiju lieto osmo molaritātes aprēķināšanai **asinīs** $C_{osm} = 0.305 \text{ M}$ un osmotiskam spiedienam

Šis krioskopijas pielietojums būs diskutēts nākamajos paragrāfos dotajā tēmā. Vienīgi atzīmēsīm šeit minēto, ka bioloģiskajos šķīdumos osmotisko spiedienu neaprēķina no koncentrācijām, jo satur dažādu vielu maisījumu, kur katrai ir savs i un koncentrācija. Tā pēc summārā osmo molārā koncentrācija ir jāaprēķina no vielu koncentrācijām un izotoniskajiem koeficientiem $C_{osm} = \sum i_n C_n$. **Asins** sasaldšanas temperatūras dati mikroskopā $t_{sasaldšana} = -0.567^\circ \text{C}$ krioskopijas eksperimentā ir $\Delta t_{sasaldšana} = 0^\circ - t_{sasaldšana} = 0^\circ - (-0.567^\circ) = 0.567^\circ$:

$$C_{osm} = \frac{\Delta t_{\text{sasaldšana}}}{K_{cr}} = \frac{0.567}{1.86} = 0.305 \text{ M}; \text{ jo Raula' 2. likums } \Delta t_{\text{sasaldšana}} = K_{cr} \cdot C_{osm} = 1.86 \cdot 0.305 = 0.567^\circ.$$

Asiņu osmotiskais spiediens aprēķināts cilvēka ķermeņa temperatūrā $T = 310 \text{ K}$ ir:

$$\pi_{\text{asinis}} = C_{osm} \cdot R \cdot T = 0.305 \cdot 8.3144 \cdot 310 = 786 \text{ kPa}$$

Osmotiskais spiediens $J/L = \text{kPa}$ rāda osmozes brīvo enerģijas daudzumu vienā litrā šūnas. Ja vienu litru eritrocītu šūnas atrodas tīrā destilētā ūdenī $T = 310 \text{ K}$ $\pi = \Delta C_M R T = 0.305 \cdot 8.3144 \cdot 310 = 786 \text{ J/L}$, tad viens litrs eritrocītu šūnu tilpums satur 786 džoulus osmozes spiediena brīvo enerģiju $\Delta G_\pi = \pi \cdot V = 786 \text{ J} = 0.786 \text{ kJ}$.

H_2O , $O_{2\text{aqua}}$ osmoze pretēji koncentrācijas gradienta ΔC_{osm} cauri akvaporīniem membrānās. Osmoze ir **ūdens** plūsma cauri membrānās akvaporīniem pretēji koncentrācijas gradientam.

Osmozes fenomens ir akvaporīnu veidotais osmotiskais spiediens $\pi = \Delta C_{\text{osm}} RT$, (kPa) uz membrānu:

Ūdens molekulu plūsmas ātrums cauri membrānās akvaporīnu tunelī ir $3 \cdot 10^9 \text{ sek}^{-1}$ (AQP1).

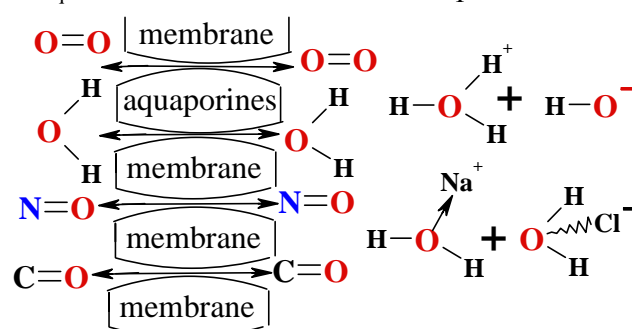
Osmozē H_2O un $O_{2\text{aqua}}$ plūst lielākās koncentrācijas ΔC_M virzienā un spiež uz membrānu.

Osmotiskais spiediens $J/L = kPa$ rāda osmozes brīvo enerģijas daudzumu vienam litram šūnas tilpuma, ieplūstot H_2O , $O_{2\text{aqua}}$. Ja vienu litru eritrocītu šūnas atrodas tīrā destilētā ūdenī $T = 310 \text{ K}$, tad viens litrs eritrocītu šūnu tilpums $V = 1L$ ar spiedienu $\pi = C_{\text{osm}} RT = 0,305 \cdot 8,3144 \cdot 310 = 786 \text{ J/L}$ satur 786 džoulus osmozes spiediena brīvās enerģijas pārrēķinot uz kilodžauliem ir $\Delta G_{\pi} = \pi \cdot V = 786 \text{ J/L} \cdot 1L = 786 \text{ J} = 0,786 \text{ kJ}$.

Akvaporīni ir selektīvi kanāli substrātu **ūdens** un $O=O$, $N=O$, $C=O$ molekulu kustībai cauri šūnu membrānām, **Ūdens** un O_2 , NO , CO ir mazas, neitrālas molekulas bet citu vielu molekulas ir ļoti lielas. **Akvaporīna** tunēļa caurmērs sašaurināšanās reģionā ir $1,5 \text{ \AA}$ atbilst **ūdens** molekulas izmēram taču tas lielāks par $O=O$, $N=O$, $C=O$ molekulu izmēriem, tā pēc caurlaidīgs $O=O$, $N=O$, $C=O$.

Ja kreisā pusē ir tīrs **ūdens** un $O=O$, $N=O$, $C=O$ molekulas bet šķīdumā pa labi ir $NaCl$. Atbilstoši definīcijai akvaporīnam membrānā **ūdens** selektīvi var pārvietoties abos virzienos. Labo pusi noslēdz lielāka izmēra vielas molekulas. Tur klāt arī lādēti joni Na^+ , Cl^- , H^+ noslēdz H_2O un $O_{2\text{aqua}}$ plūsmu virzienā pa kreisi.

No labās puses ar liela izmēra molekulas disociētiem lādētiem joniem $NaCl \Rightarrow Na^+ + Cl^-$ ir slēgta H_2O un $O_{2\text{aqua}}$ molekulu kustību cauri akvaporīnam. Akvaporīnā 8 H_2O molekulas plūst vienā rindā [Illinois06.pdf](#).



Zīm.3.5. Daļiņu H_2O un $O=O$ osmoze uz hipertonuso šķīdumu Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^- labā pusē ir **ūdens** un **skābekļa** molekulu plūsma uz labo pusi lielāka apjomā, nekā pa kreisi. Kamēr pastāv koncentrācijas starpība abās pusēs **ūdens** no kreisās puses plūst uz labo pusi. (Piezīme, **ūdens** plūst pretējā virzienā, pretēji koncentrācijas gradientam, no tīra **ūdens** uz šķīdumu).

Ūdens molekulu plūsma no kreisās uz labo izraisa spiedienu, kas spiež uz membrānu pretējā virzienā, jo **ūdens**

ieplūst. Šo spiedienu sauc par **osmotisko spiedienu** un to apzīmē ar simbolu π (dažās grāmatās ir p_{osm} kā osmotiskais spiediens).

OSMOMOLĀRĀS KONCENTRĀCIJAS NOTEIKŠANA BIOĻĢISKOS ŠĶIDRUMOS

Osmotiskā spiediena balansam ir fizioloģiska loma bioloģiskajos procesos, jo visās šūnu membrānās ir akvaporīni, tā pēc ir nepieciešams zināt osmotisko spiedienu bioloģiskajiem šķīdumiem (**asinīs**, sviedros, siekalās, urīnā, u.c.). Bioloģiskie šķīdumu satur daudzus komponentus ar atšķirīgām koncentrācijām un atšķirīgiem izotoniskiem koeficientiem. Parasti individuālās koncentrācijas un izotoniskie koeficienti komponentiem nav zināmi, tā pēc neiespējami aprēķināt osmotisko spiedienu Vant Hofa izteiksmē.



OSMOMAT 030 KRIOSKOPIŠKAIS OSMOMETERS 50 ml=0.05 ml šķīduma.

Šinī gadījumā krioskopija izmanto **osmotisko koncentrāciju** vai **osmo molaritāti** C_{osm} , kuru tieši ievieto Vant Hofa vienādojumā osmotiskā spiediena aprēķināšanai. Šī osmo molaritāte ir summa no $i \cdot C$ visām vielām šķīdumā:

$$C_{\text{osm}} = i_1 \cdot C_1 + i_2 \cdot C_2 + i_3 \cdot C_3 + \dots = \sum i_k \cdot C_k,$$

kur

i_k ir izotoniskie koeficienti izvēlētajām vielām,

C_k ir izvēlēto vielu molārā koncentrācija.

Raula 2ais likums šķīdumā vienai vielai dod sasalšanas punkta pazeminājumu:

$$\Delta T_{\text{sasalšana}} = i \cdot C_m \cdot K_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot \sum i_k C_k = C_{\text{osm}} \cdot K_{\text{cr}}; \text{ un } K_{\text{cr}} = 1,86 \text{ (grādi/mol)}$$

$$\text{Vairāku vielu šķīdumā izteiksmē lieto } C_{\text{osm}} \\ 0^\circ \text{C} - T_{\text{sasalšana}} = \Delta T_{\text{sasalšana}} = C_{\text{osm}} K_{\text{cr}} = C_{\text{osm}} \cdot 1,86 \text{ (grādi)}$$

OSMOTISKĀ SPIEDIENA aprēķināšana

Vant Hofa studēja osmotiskā spiediena atkarību no temperatūras un koncentrācijas un atrada analogiju starp osmotisko spiedienu un gāzu likumiem. Ja mēs izmainām ideālā gāzes vienādojuma formu:

$$pV = n \cdot R \cdot T$$

(**p** - spiediens, **V** - tilpums, **n** – gāzes molu skaits, **R** - universālā gāzu konstante, **T** - temperatūra) novietojot tilpumu labā pusē, tad iegūstam:

$$p = \frac{n}{V} \times R \times T; \quad p = C_M \times R \times T$$

Attiecība $\frac{n}{V}$ parāda molu skaitu vienā tilpuma vienībā t.i. molāro koncentrāciju C_M . Ja lieto tilpumu 1 litros kā parasti. Pārejot no kubikmetriem uz litriem pareizina ar 1000 :

$$p = 1000 C_M R T$$

Tādā veidā, ideālās gāzes vienādojuma forma parāda, ka **gāzes spiediens ir proporcionāls gāzes molārai koncentrācijai un temperatūrai**, proporcionalitātes koeficients **R** ja tilpums ir mērīts litros **vai 1000R** ja tilpums ir mērīts **m³**.

Vant Hofa atrada, ka **osmotiskais spiediens šķīdumā ir proporcionāls vielas molārai koncentrācijai un temperatūrai** ar to pašu proporcionalitātes koeficientu (**R** vai **1000R**), t.i. viņš parādīja, ka osmotiskā spiediena likums ir līdzīgs gāzu likumiem.

Vant Hofa likumu var formulēt kā atbilstošu:

Osmotiskais spiediens šķīdumā skaitliski ir vienāds ar gāzes spiedienu, kas būtu novērojams, ja viela atrastos gāzveida formā tajā pašā temperatūrā.

Vant Hofa likuma matemātiska izteiksme ne-elektrolīta šķīdumā ir :

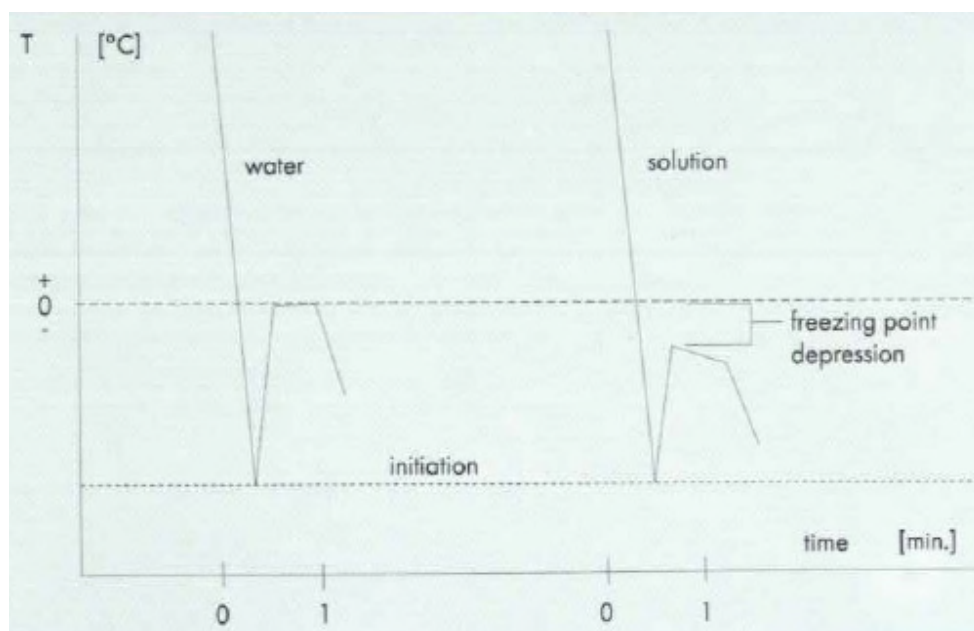
$$\pi = 1000 C_M R T, \quad (\text{Pa})$$

Elektrolīta šķīdumā osmotisko spiedienu izraisa visas vielu daļiņas un koncentrāciju vielas daļiņām aprēķina kā **iC_M** tā pēc Vant Hofa likuma izteiksme iegūst reizinātāju i:

$$\pi = 1000 i C_M R T, \quad (\text{Pa})$$

Reizinātājs 1000 ir neērts lietošanā, tā pēc to parasti neraksta, bet ir jāatceras, ka tad osmotiskā spiediena mērvienība ir kilo paskāls (kPa) kura nomaina paskālu (Pa):.

$$\pi = i C_M R T, \quad (\text{kPa})$$



Tagad, ja $\Delta T_{\text{sasalšana}}$ ir nomērīta, C_{osm} lielumu var noteikt nezinot daļiņu izotoniskos koeficientus un koncentrācijas visām vielām. Ievietojot C_{osm} Vant Hofa likumā aprēķina osmotiskā spiediena lielumu.

Osmotiskais spiediens ir:

$$\pi = C_{\text{osm}} R T, \quad (\text{kPa})$$

$$\text{Vairāku vielu šķīdumā izteiksmē lieto } C_{\text{osm}} \\ 0^\circ \text{C} - T_{\text{sasalšana}} = \Delta T_{\text{sasalšana}} = C_{\text{osm}} K_{\text{cr}} = C_{\text{osm}} \cdot 1,86 \text{ (grādi)}$$

ŠŪNAS ASINS PLAZMĀ DAŽĀDAS OSMOMOLARITĀTES ŪDENS ŠĶĪDUMOS

Ūdens un skābekļa osmoze pretēji osmo molāram koncentrācijas gradientam šķērso šūnu membrānas

Osmoze ir organizēta H_2O un O_2 pārvietošanās pretēji koligatīvo īpašību koncentrācijas gradientam $\Delta C_{osm} = i\Delta C_M$ cauri **Akvaporīniem** šķērsojot šūnu **membrānas** un veidojot osmotisko spiedienu $\pi = i\Delta C_M RT$, kur $R = 8,3144 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ universālā gāzu konstante,

T temperatūra Kelvina grādos (K) $T = t + 273.15$ (ja $t = 37^\circ$ tad $T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K}$).

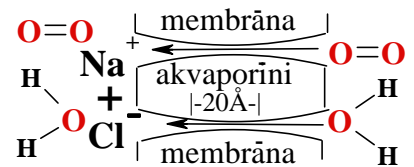
Piezīme: **ūdens** un skābekļa molekulu pārnese cauri membrānu akvaporīnu tuneli eritrocītos ar ātrumu $3 \cdot 10^9 \text{ sek}^{-1}$ abos virzienos pārnēs 3000 skābekļa molekulu sekundē.

Osmozes cauri membrānu akvaporīniem mehānisms

$Na^+Cl^- \Rightarrow Na^+ + Cl^-$ $m=2$ elektrolīts disociē $\alpha=1$ $i=1+\alpha(m-1)=1+1(2-1)=2$; dubultojojot koncentrāciju jo i ir 2 $iC_M = 2C_M = C_{osm}$ un spiediens uz membrānu ir: asins plazmā $C_{osm} = i_1C_1 + i_2C_2 + i_3C_3 + \dots = \sum i_k C_k = 0,305 \text{ M}$;

$\pi = 2\Delta C_M RT = C_{osm} RT = 0,305 * 8,3144 * 310 = 786,5 \text{ kPa}$. Spiediens \Rightarrow uz membrānu pa labi.

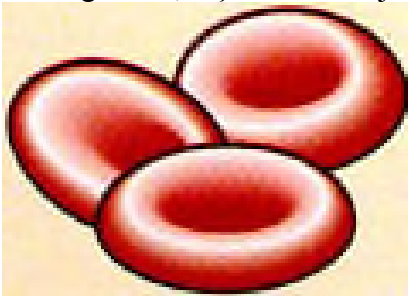
Ūdens H_2O , O_2 skābekļa plūsma pa kreisi pretēji koncentrācijas gradientam no 0 līdz $C_{osm} = 0.305 \text{ M}$ jo Na^+Cl^- joni veido osmo molāru koncentrāciju pa kreisi $C_{pa \text{ kreisi}} - C_{labi} = C_{osm} - 0 = C_{osm} = iC_M$ un slēdz H_2O , O_2 plūsmu uz labo pusi.



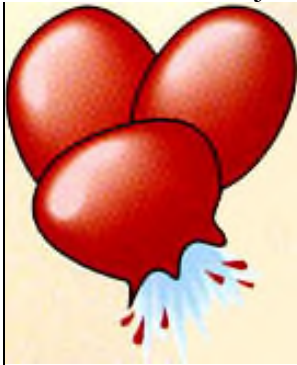
$C_{asins} = C_{osm} = i_1C_1 + i_2C_2 + i_3C_3 + \dots = \sum i_k C_k = 0,305 \text{ M}$

Cilvēka eritrocītu šūnās ar osmo molāro koncentrāciju 0.305 M visu koncentrāciju summas $\sum i_k C_k$:

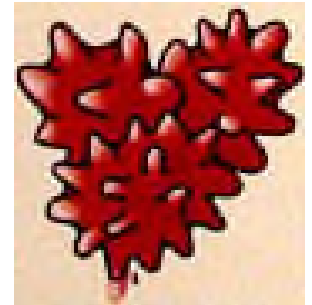
C_{asins} glikoze, sāļi hidroksonijs H_3O^+ , hidroksila OH^- jons, aminoskābes, proteīni, bikarbonāti u.c.



Izotonisks vides šķīdums
 $C_{asins} = 0.305 \text{ M}$



Hipotonisks vides šķīdums destilēts ūdens 0 M vai vismaz osmo molāra koncentrācija $C_{Hipoton} \leq 0,2 \text{ M}$.



Hipertonisks šķīdums $C_{Hiperton} \geq 0,4 \text{ M}$.

Hipertonisku sāls šķīdumu pielieto pūžņojošām brūcēm, jo izsūcot ūdeni no audiem attīra no toksiskām vielām un stimulē **asins** cirkulāciju.

Hipotoniskās $0,2 \text{ M}$ **ūdens** plūsma ir lielāka šūnas virzienā ar 0.305 M koncentrāciju pretēji koncentrācijas $0,2 \text{ M}$ gradientam un šūna uzpūšas līdz membrāna pārplīst bet šūnas saturs iztek asins plazmā:

$$\pi = (C_{osm} - C_{Hipoton})RT = \Delta C_{osm} RT = 0,105 * 8,3144 * 310 = 270,76 \text{ kPa}$$

Osmoze H_2O un O_2 pretēji koncentrācija gradientam cauri alveolu epitēlija membrānām

A) Gaisa **skābekļa O_{2AIR}** 20.95% O_2 ↑gāze asimilējas izšķīšanas reakcijā ūdenī izveidojot $[O_{2aqua}]$ eksotermiski $\Delta H_H = -55,7 \text{ kJ/mol}$ un eksoerģiski $\Delta G_H = -27,7 \text{ kJ/mol}$, jo šķīst ūdenī:

1) $O_{2AIR} + H_2O \Leftrightarrow H_2O + O_{2aqua} + Q + \Delta G$. Cilvēka ķermenī cauri akvaporīnu kanāliem osmozē pretī gradientam koncentrācija no $[O_2] = 9,768 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ uz **arteriālo** $[O_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ līdz **venozām** $[O_{2aqua}] = 0,426 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

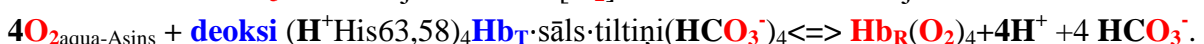
2) $\Delta G_{O_2} = RT \ln([O_{2Asins}]/[O_{2aqua}]) = -4,29 \text{ kJ/mol}$ eksoerģiski iekļūst cilvēka organismā;

3) $O_{2aqua} + H_2O \xrightarrow{\text{Akvaporīns}} H_2O + O_{2aqua} + \Delta G$ pretī osmolāram gradientam $0,305 \text{ M}/0,2 \text{ M}$:

Litrā šūnas $\pi = \Delta C_{osm} RT = 0,105 * 8,3144 * 310 = 286 \text{ J/L}$ ar koncentrācijas gradienta starpību $\Delta C_M = 0,105 \text{ M}$ un $T = 310 \text{ K}$ temperatūrā, ir 286 džouli osmozes spiediena brīvā enerģija: $\Delta G_\pi = \pi * V = 286 \text{ J} = 0,286 \text{ kJ}$.

$\Delta G_{H_2O} = RT \ln([H_2O]_{labi}/[H_2O]_{pa \text{ kreisi}}) = -8,3144 * 310,15 * \ln(0,305/0,2) = -1.088 \text{ kJ/mol}$

eksoerģiski $\Delta G_{O_2} = -5,379 \text{ kJ/mol}$. **Deoksi** hemoglobīns Hb_T adsorbē $4 O_{2aqua}$ no asins plazmas atbrīvojot četrus protonus $4H^+$ un $4 HCO_3^-$ stabilizējot arteriālo $[O_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ koncentrāciju



Summā eksotermiski $\Delta H_H = -55,7 \text{ kJ/mol}$ un eksoerģiski $\Delta G_{O_2} = -27,7 + -4,29 + -1.088 = -33.078 \text{ kJ/mol}$

Osmoze ir **ūdens** un skābekļa plūsma pa kreisi pretēji koncentrācijas osmolāram gradientam ΔC_{osm} :

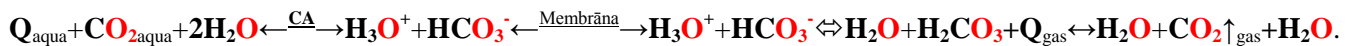
$\Delta C_{osm} = C_{osm} - C_{Hipoton} = 0,305 - 0,2 = 0,105 \text{ M}$ ar spiediena enerģiju: $\pi = \Delta C_{osm} RT = 0,105 * 8,3144 * 310 = 271 \text{ kPa} = \text{J/L}$.

Alveolu šūnas neplīst, jo kolagēna šķiedras tur šūnu elastīgā rāmī līdzīgi kā celuloze augu šūnas.

Augu saknēs osmolārā koncentrācija $C_{osm} = 0,1 \text{ M}$ un augsnes saldūdens $C_{Hipoton} = 0,001 \text{ M}$ spiediena enerģija džoulos vienā litrā ir

$$\pi = \Delta C_{osm} RT = 0,999 * 8,3144 * 310 = 255,3 \text{ J / L} = \text{kPa}.$$

B) H_2O , CO_2 izelpošana endotermiskā bet eksoerģiskā reakcijā uz alveolu epitēlija virsmas



endotermiski $\Delta H_H = 9.75 \text{ kJ/mol}$; atermiski $\Delta H_H = 0 \text{ kJ/mol}$; eksoerģiski $\Delta H_H = -9.76 \text{ kJ/mol}$; endotermiski $\Delta H_H = 20,3 \text{ kJ/mol}$;

endoerģiski $\Delta G_H = 58.4 \text{ kJ/mol}$; eksoerģiski $\Delta G_H = -22.5 - 1,96 \text{ kJ/mol}$; eksoerģiski $\Delta G_H = -58.2 \text{ kJ/mol}$; eksoerģiski $\Delta G_H = -8,54 \text{ kJ/mol}$;

Fizioloģiskais $\text{pH} = 7,36$ $\text{Q}_{\text{aqua}} + \text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{Q} \xleftarrow{\text{Membrāna}} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{O} \uparrow_{\text{gas}}$ virsmas $\text{pH} = 5$.

endotermiski $\Delta H_H = 9.75 \text{ kJ/mol}$; endotermiski $\Delta H_H = 54,5 \text{ kJ/mol}$; kopā endotermiski $\Delta H_H = 64,25 \text{ kJ/mol}$;

endoerģiski $\Delta G_H = 58.4 \text{ kJ/mol}$; eksoerģiski $\Delta G_H = -82,1 \text{ kJ/mol}$; kopā eksoerģiski $\Delta G_H = -23,7 \text{ kJ/mol}$;

Venozā **deoksi Hb_T** atspole adsorbē četras **skābekļa** $4\text{O}_{2\text{Hb}}$ molekulas atbrīvojot producēto H^+ , HCO_3^- $473 * 6 * 10^{-5} \text{ M} = 0,0284 \text{ M} = [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$ viena cikla daudzumu [O2SolutionsL.pdf](#), kurš nobīda līdzsvaru pa labi cauri membrānu kanāliem $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{Q} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$. Fizioloģiskais $\text{pH} = 7,36$ paliek konstants dēļ bikarbonāta jonu un ūdeņraža jonu ietekmes līdzsvaru nobīdot pa labi ar producēto CO_2 izelpā.

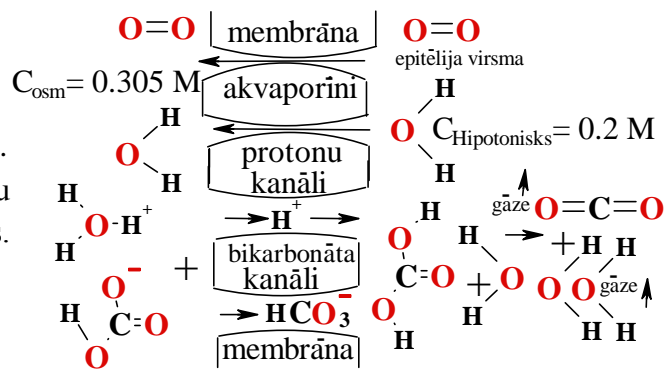
Epitēlija šūnu **plaušu** virsmai ir specifiska uzbūve. $S = 950 \text{ nm} \times 950 \text{ nm} = 0.9 \mu\text{m}^2$ ir virsmas laukums ar super plānas 0.6 nm **ūdens** plēvītes virsmu: $0.5415 * 10^{-3} \mu\text{m}^3 = 0.5415 * 10^{-18} \text{ L}$. Radītais **ūdens** slāņa skābums palielinās līdz $\text{pH} = 5.5$ ja viens protons H^+ šķērso membrānu kanālā sasniedzot virsmu. Ūdeņraža jonu koncentrācija ir: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5.5} \text{ M}$. Elpošana **plaušās** no hemoglobīna atbrīvo protonus H^+ pēc skābekļa adsorbcijas kopēja viena cikla daudzuma koncentrācijā [O2SolutionsL.pdf](#):

$[\text{O}_{2\text{adsorbēd}}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 473 * 6 * 10^{-5} \text{ M} = 0,0284 \text{ M}$ izveido H^+ , HCO_3^- koncentrācijas gradientu:

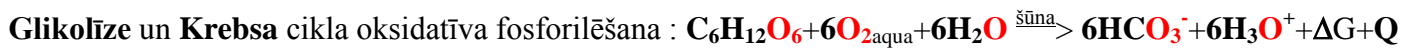
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{labi}} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{pa kreisi}} = 10^{-5.5} / 0,0284$, kurš virza eksoerģiski $\Delta G = -22,5 \text{ kJ/mol}$ protonu pārvietošanos cauri epitēlija šūnu membrānai protonu kanālos: $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{pa kreisi}} \xleftarrow{\text{protonu kanāli}} \text{H}_3\text{O}^+_{\text{labi}} + \Delta G$. Vispārējais process $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{O} \uparrow_{\text{gas}}$ ar siltuma pievadīšanu endotermisks $\Delta H = 54,5 \text{ kJ/mol}$ ir patvaļīga $\Delta G = -82,0679 \text{ kJ/mol}$ produktu $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$ un $\text{H}_2\text{O} \uparrow_{\text{gas}}$ iztvaikošana uzturot mitrumu H_2O uz membrānas virsmas. Ūdeņraža jonu klātbūtne nobīda endotermiski $\Delta H_{\text{Hess}} = +54,5 \text{ kJ/mol}$ un eksoerģiski $\Delta G_{\text{Hess}} = -82,1 \text{ kJ/mol}$ $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ sadalīšanos $\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$ ar $\text{H}_2\text{O} \uparrow_{\text{gas}}$ izelpojot gaisā:



Akvaporīni ir plaša **membrānu šķērsojošo kanālu** olbaltumvielu klase, kas atrodas visos dzīvajos organismos: dzīvniekos, augos, baktērijās. Šūnu membrānās to darbība ietekmē **bioķīmiju**, **fizioloģiju** un **veselību**. **Akvaporīni** ir 450 veidu, kuri ir pārstāvēti un klātesoši visās dzīvības formās.



Osmoze dzīvības spēks-virzītājs H_2O , $\text{O}_{2\text{aqua}}$ šūnu membrānu akvaporīnu kanālos



$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}} = -2570,4 \text{ kJ/mol} ; \Delta\text{H}_{\text{Hess}} = -2805,27 \text{ kJ/mol}$$

eksoergiska

eksotermiska

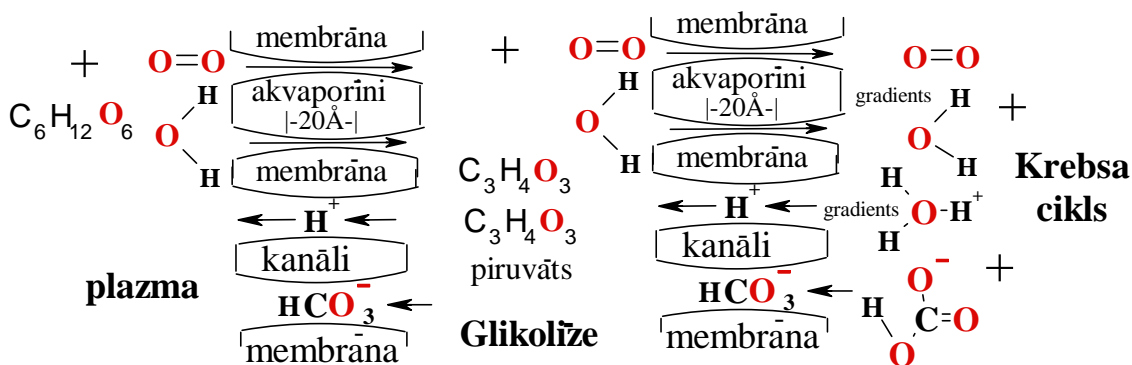
palielina šūnā un mitohondrijā osmolāro koncentrāciju no 1 glikozes molekulas uz 12 molēkulām, veidojot starpību 11 molekulas $12-1 = \Delta\text{C}_{\text{osm}} = 11$, liekot



kas ar oksidatīvo fosforilēšanu palielina $\Delta\text{C}_{\text{osm}}$.

Ar H_2O , $\text{O}_{2\text{aqua}}$ osmozes uz šūnu virzītā

eksoergiskā un eksotermiskā procesā izdalās organismam nepieciešamais siltuma daudzums .



$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}} = 2570,4 \text{ kJ/mol} ; \Delta\text{H}_{\text{Hess}} = 2805,27 \text{ kJ/mol}$$

endoergiska

endotermiska

termodinamiski aizliegta bet saistīta tandēmā ar Fotosintēzes enzīmu kompleksiem hlorofilā sintezē produktus

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2\text{aqua}} + 6\text{H}_2\text{O}$, samazinot hlorofila tilakoīdos osmolāro koncentrāciju no 12 molēkulām uz 1,

veidojot starpību 11 molekulas = $\Delta\text{C}_{\text{osm}}$, liekot osmozē izplūst $6\text{O}_{2\text{aqua}} + 6\text{H}_2\text{O}$ sintezētajiem produktiem.

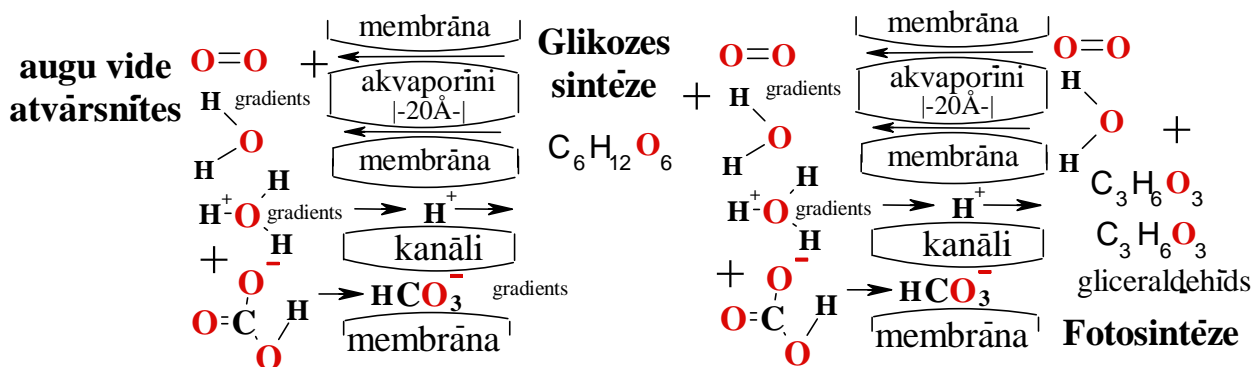
Karbo anhidrāze CA uz atvārsnīšu (stomata) šūnu ārējās membrānas virsmas virza ūdenī izšķīdušo $\text{CO}_{2\text{aqua}}$

molekulu reakciju ar divām ūdens molekulām: $\text{Q}_{\text{aqua}} + \text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ un rada

koncentrācijas gradientu ar $6\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$ joniem, palielinot to plūsmu no apkārtējās vides tilakoīdā pēc

Lješateljē principa nobīda līdzsvaru produktu virzienā. Fotosintēzes virzītais H_2O , $\text{O}_{2\text{aqua}}$ osmozes arā no šūnas

process endoergiski un endotermiski dzesē apkārtnei, patērējot siltumu vasaras laikā bet ziemā process apstājas.



Neatgriezeniskā enzīma CA reaktivitāte produktu sasniegšanai dzīvajos organismos ir Ilja Prigožina deklarēts atraktors, kurš organisma komplekso reakciju piecos veidos nereaģējošas vielas pārvērš sekojošā labvēlīgā neatgriezeniskā procesā, kas darbojas kā Brauna molekulārais dzinējs un darbina organismu evolūcijai, homeostāzei, izdzīvošanai.

Organellas mitohondrijas, endoplazmatiskais tīklojums, peroksisomas, goldži aparāts, lizoosomas... Šie **kanāli** brīvi ļauj cauri **šūnu** un **organelu membrānām** pasīvi bet **selektīvi** kustēties **ūdenim**, **skābeklim**, slāpekļa oksīdam, **CO** (**tvana gāzei**), kas ir šo daļiņu plūsma kopā ar **ūdens** molekulām.

Akvaporīni ir iedalāmi **divās** apakšklasēs:

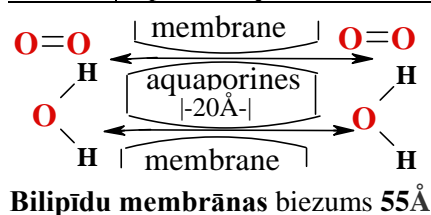
I) Īstie **Akvaporīni**, kuri atļauj kustēties vienīgi **ūdens** molekulām kopā ar **O₂**, **NO**, **CO**;

II) **selektīvi akva-glicero-porīni**, kuri **transportē ūdeni** un citas neitrālas **vielas**, tādas kā **glicerīnu**, **CO₂aqua** vai **urīnvielu**. . <http://aris.gusc.lv/ChemFiles/Aquaporins/WCPsAQPsIUBMBlife09/AQP0-11Lat.pdf>

Nesen ir identificēti un raksturots kāds skaits arheo un bakteriālu **akvaporīnu** iezīmējot **trešo** apakšklases eksistenci; kuras filogēnija ir vēl debatējams materiāls.

Pārskats par kanāliem šūnu membrānās ūdens H₂O molekulu transportam kopā ar O₂, NO, CO

AQP0	+ Cl⁻ , NO₃⁻ acu-lēcas šūnas; tievi tiešās sasaiste kanāli starp šķiedru šūnām AQP0 ūdens caurlaidība 15-kārtas zemāka par AQP1 pie pH= 6.5 ; AQP0 samazinās vēl trīs kārtas pie pH=7.5 AQP0 inducē aizvēršanās efektu slēgtu konformāciju ekstra celulārā cilpā A Met176.His40 AQP0 kļūst sašaurināts tuvu piespiežot Ar/R konservēto aminoskābju aktīvo centru proteīna virknē
AQP1-	pH mazāka par 5.5 + Cl⁻, NO₃⁻ . Akva glicero porīni: sarkanie asins ķermeņi , apikālās & bazolaterālās membrānas epitēlija smadzeņu šūnās AQP1- cilvēka nulles nieru proksimālās-caurulītes ūdens reabsorbcijai gastro intestinālais trakts ūdens absorbcija teleosti zarnu sienīnās olnīca un olvads; siekalu dziedzeri ;
AQP2	urīnpūslis, graudainās nieru šūnas & šūnu organellas vazopresīna regulētās urīna koncentrācijas (~25% asiņu filtrāta) translokācija no citoplasmiskās šķidrums vides graudaino šūnu apikālajā plazmas membrānā , pelvika saliņās un urīnpūslī
AQP3	+akva-glicero porīni, urīnviela: gremošanas trakts ūdens absorbcija; smadzeņu šūnas astrocītu gala kājiņas ūdens uzņemšana galvenajās šūnās cauri AQP2 un izeja cauri bazolaterālām membrānām trahejās nieru (bazolaterālās) bazālās AQP3 & ciliālās zarnu šūnās AQP4
AQP4	Rodentās-smadzeņu ;bazolaterālās membrānas ciliālās zarnu šūnās alveolu epitēlijs; siekalu dziedzeri nieru (bazolaterālās)
AQP5	kuņģa duodenums, aizkuņģa dziedzeris, elpu ceļi, plaušas, siekalu dziedzeri, sviedru dziedzeri, acis, asaru dziedzeri, iekšējais auss dobums, plaušu gļotādas dziedzeru apikālā membrāna & smadzeņu šūnas
AQP6	+ Cl⁻ , NO₃⁻ daudzveidīgu jonu un molekulu kanāls ; acs lēcu šūnas; ir nozīmīgs ķermeņa skābju-bāzu homeostāzē šūnu organellās sadarbojoties kopā ar H⁺-ATPāzi ir Hg²⁺-inhibējams ūdens kanāls ; funkcijas aktivizē Hg²⁺ un zems pH
AQP7	+Akva-gliceroporīns, urīnviela; nierēs proksimālās caurulītes epitēlija šūnas glicerīna reabsorbcija ; kopā ar AQP1 birstīšu robežvirsmā proksimālajās nefrona šūnās urīna koncentrācijas uzņemšana no ~75% asiņu filtrāta, kurš pārstrādā ~150–180 L dienā
AQP8	NH₄⁺ ; acu lēca & nieres intracelulārās proksimālās caurulītes & tievās zarnas absorbējošs: epitēlija šūnas mitohondrijās proksimālajās nefrona šūnās urīna koncentrācijas uzņemšana no ~75% asiņu filtrāta, kurš pārstrādā ~150–180 L dienā & rodentās smadzeņu šūnas
AQP9	+Akva-gliceroporīns, urīnviela; purīni, pirimidīni & monokarboksilāti, arsenīti; smadzeņu apikālā membrāna & tievās zarnas absorbētīvais epitēlijs & rodentās smadzenes & gliālā šūna
AQP10	+Akva-gliceroporīns, urīnviela; tievās zarnas absorbētīvais epitēlija šūnas
AQP11	super akvaporīni vai subcelulārā; proksimālās caurulītes nieres citoplazmā & rodentās smadzeņu šūnā
AQP12	super akvaporīni vai subcelulārā; H₂O Kanāls ir apmēram 20 Å garumā un ar diametru 1,1 Å .



Ūdens kanālu olbaltumvielas (ŪKO) ir **trans membrānu olbaltumvielas**, kuras ir specifiskas trīs dimensionālās struktūras ar **poru** un selektīvā filtra **SF rādiusu ~1.1 Å**, kura izmērs sakrīt ar vidējo **ūdens rādiusu H–O–H** longitudināli **1.4 Å** un **0.55 Å** ar leņķa virsotnes augstumu **ūdens** dipolam.

Tā ir caurlaidīga **ūdens & O₂, NO, CO** molekulām. **Akvaporīni** ir liela grupa olbaltumvielu pāri par **450**, kuras pārstāvētas **visās dzīvības formās**.

Ūdens caurlaidība sasniedz plūsmu **3 × 10⁹** vienā sekundē abos virzienos katram

AQP1 monomēram un citādi strikti neļauj

protoniem **H⁺** kustēties cauri akvaporīnu kanāliem.

Fosforilēšana pār ieslēdz **membrānmolekulu transportu AQP1, AQP2, AQP5, AQP8**, un arī atver vārtus **AQP4**

Katjonu vadītspēju inducē **AQP1** aktivē hormona atkarīgā **cikliskā GMP–enzīma** kaskāde bet **bloķē** ar **Hg²⁺**