

**Andrejs Rauhvargers**

# **VISPĀRĪGĀ ĶĪMIJA**

Eksperimentāla mācību grāmata

Atļāvusi lietot  
Latvijas Republikas Izglītības un zinātnes  
ministrija



Rīga "Zinātne" 1996

UDK – p-54(07)  
Ra 827

Recenzenti:

Dr. chem. J. SKRĪVELIS un Dr. chem. U. ALKSNIS

Autora ilustrācijas un datorsalikums



Grāmata izdota ar  
SOROSA FONDA–LATVIJA  
atbalstu

## Par grāmatas autoru

Esmu beidzis Latvijas Valsts universitātes Ķīmijas fakultāti radiācijas ķīmijas specialitātē.

Mācījos aspirantūrā turpat LVU Ķīmijas fakultātē, veicot jonizējošā starojuma izraisīto cietvielu defektu pētījumus ar ķīmiskām metodēm un aizstāvēju zinātņu kandidāta disertāciju. Vēlāk man bija iespēja stažēties Jiveskiles universitātē Somijā, kur ne vien turpināju šos pētījumus, bet arī sāku rūpīgāk iepazīties ar ārzemju izglītības sistēmām.



Mani interesēja pasniedzēja darbs, tādēļ pārgāju uz Latvijas Medicīnas akadēmiju un gan kā vecākais pasniedzējs, gan vēlāk kā docents un katedras vadītājs, esmu 14 gadus mācījis ķīmiju medicīnas studentiem. Pašlaik vadu Akadēmiskās informācijas centru un strādāju pie Latvijas izglītības sistēmas saskaņošanas ar Eiropas attīstīto valstu prasībām.

Darbā ar pirmā kursa studentiem man bija iespēja izvērtēt vidusskolēnu zināšanas, tādēļ piekritu piedalīties grupā, kas izstrādāja ķīmijas profilkursa koncepciju un programmas.

Kad Medicīnas akadēmija sāka uzņemt ārzemju studentus, man nācās uzrakstīt 439 lappuses biezu mācību līdzekli angļu valodā. Tas iznāca Medicīnas akadēmijas apgādā 1993. gadā. Par šo darbu saņēmu labas atsauksmes gan no studentiem, gan no kolēģiem Latvijā un ārzemēs, kā arī ierosinājumu uzrakstīt vispārīgās ķīmijas mācību grāmatu latviešu valodā, kura būtu noderīga plašākam lasītāju lokam.

**Grāmata, kuru ar Sorosa fonda atbalstu nododu lasītāju vērtējumam, ir paredzēta vispārīgās ķīmijas padziļinātai apguvei. Tās saturs pārsniedz Latvijas vidusskolas ķīmijas profilkursa apjomu un ir orientēts uz ķīmijas eksāmena prasībām Eiropā pazīstamajās padziļinātās vidējās izglītības programmās.**

**Šī grāmata noderēs gan vidusskolēniem, kas apgūst ķīmijas profilkuru, gan skolotājiem, gan augstskolu neķīmijas specialitāšu studentiem, gan arī tiem, kas gatavojas kļūt par ķīmijas vai bioloģijas skolotājiem.**

**Tekstā ievietoju vispārīgās ķīmijas tēmu medicīniski bioloģiskos aspektus, kurus es un mani katedras kolēģi esam gadu gaitā apkopājuši, tādēļ ceru, ka medicīnas, bioloģijas un lauksaimniecības studenti atradīs noderīgu informāciju, kuras latviešu valodā līdz šim iznākušajās ķīmijas grāmatās nebija.**

**Grāmatu varēs izmantot lasītāji ar atšķirīgu priekšzināšanu līmeni, jo ķīmijas sarežģītāko jautājumu izskaidrošanai centos pēc iespējas izmantot loģiskus spriedumus nevis fizikālās ķīmijas komplicēto matemātisko aparātu.**

Andrejs Rauhvargers

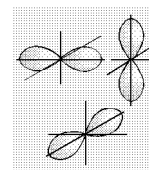
# SATURS

I. ATOMA UZBŪVE .....	5	V. ĶĪMISKAIS LĪDZSVARS .....	128
I.1. Atoma kodola uzbūve .....	5	V.1. Reakciju ātrumi līdzsvara stāvoklī .....	128
I.2. Atoma elektronapvalka uzbūve .....	8	V.2. Dažādu faktoru ietekme uz ķīmisko līdzsvaru .....	130
I.2.1. Kvantu skaitļi .....	9	V.3. Līdzsvara konstante .....	133
I.2.2. Orbitāļu aizpildīšanās ar elektroniem .....	13	V.4. Heterogēni līdzsvāri .....	135
I.2.3. Atomu elektronu konfigurācijas .....	16	V.5. Disociācijas līdzsvars .....	138
I.3. Atoma izmēru un tā jonizācijas īpašību maiņa periodiskajā sistēmā .....	20	V.5.1. Disociācija no termodinamikas viedokļa ..	138
II. ĶĪMISKĀ SAITE UN MOLEKULU UZBŪVE .....	27	V.5.2. Vājo elektrolītu disociācija .....	140
II.1. Jonu saite un jonu savienojumu īpašības .....	27	V.5.3. Stiprie elektrolīti .....	142
II.2. Kovalentā saite .....	31	VI. ŠĶĪDUMU KOLIGATĪVĀS ĪPAŠĪBAS .....	145
II.2.1. Ķīmiskā elementa kovalence (vērtība) .....	36	VI.1. Tvaika spiediens virs šķīdinātāja un šķīduma .....	147
II.2.2. Kovalentās saites veidošanās mehānismi ..	37	VI.2. Šķīduma sasalšanas un viršanas temperatūra .....	149
II.2.3. Elementu veidoto kovalento saišu skaits ..	39	VI.3. Osmoze un osmotiskais spiediens .....	154
II.2.4. Kovalentās saites telpiskais virziens .....	47	VI.4. Osmotiskā spiediena bioloģiskā loma .....	158
II.2.5. Molekulu telpiskā uzbūve .....	50	VII. SKĀBES UN BĀZES .....	162
II.2.6. Delokalizētā saite .....	61	VII.1. Ūdeņraža eksponents pH .....	162
II.2.7. Saišu polaritāte un molekulu polaritāte .....	63	VII.2. Skābju un bāzu protolītiskā teorija .....	167
II.2.8. Reālo ķīmisko saišu raksturs .....	68	VII.2.1. Skābes un bāzes jēdziens. Protolītiskais pāris .....	167
II.3. Starpmolekulārā iedarbība .....	69	VII.2.2. Protolītiskās reakcijas .....	171
II.3.1. Ūdeņraža saite .....	70	VII.2.3. Skābes un bāzes ūdens šķīdumos .....	172
II.3.2. Van der Vālsa spēki .....	72	VII.2.4. Šķīdinātāja ietekme uz skābju un bāzu stiprumu .....	173
III. ĶĪMISKĀ TERMODINAMIKA .....	75	VII.2.5. Ieskats Lūisa skābju un bāzu teorijā .....	175
III.1. Pamatjēdzieni. Pirmais termodinamikas likums .....	75	VII.3. pH indikatori .....	176
III.1.1. Reakcijas siltumefekta atrašana .....	78	VII.4. Sāļu hidrolīze .....	178
III.2. Otrais termodinamikas likums .....	81	VII.5. Bufersķīdumi .....	181
III.3. Ieskats dzīvo sistēmu termodinamikā .....	88	VII.5.1. Bufersistēmu sastāvs un darbība .....	182
IV. ĶĪMISKĀ KINĒTIKA .....	93	VII.5.2. Bufersķīdumu pH aprēķināšana .....	184
IV.1. Reakcijas ātrums .....	93	VII.5.3. Buferkapacitātes atkarība no bufersķīduma sastāva .....	189
IV.1.1. Reakcijas ātrumu ietekmējošie faktori .....	94	VII.5.4. Aprēķinu piemēri par bufersķīdumiem ..	191
IV.2. Aktivācijas teorija .....	98	VII.5.5. Bioloģiskās bufersistēmas .....	193
IV.2.1. Reakcijas enerģētiskā diagramma .....	99	VIII. KOMPLEKSIE SAVIENOJUMI .....	200
IV.2.2. Arrēniusa vienādojums .....	103	VIII.1. Komplekso savienojumu uzbūve .....	200
IV.3. Reakcijas mehānisms .....	104	VIII.2. Komplekso savienojumu veidošanās reakcijas .....	210
IV.3.1. Reakcijas pakāpe .....	104	VIII.3. Komplekso savienojumu nosaukumi .....	212
IV.3.2. Reakciju iedalījums pēc to mehānisma ..	108		
IV.4. Katalīze .....	113		
IV.4.1. Homogēnā katalīze .....	114		
IV.4.2. Heterogēnā katalīze .....	116		
IV.4.3. Fermentatīvā katalīze .....	118		

VIII.4. Komplekso savienojumu stabilitāte un noārdīšana.....	214	X.2.1. Adsorbcija robežvirsmā šķidrums – gāze .....	281
VIII.4.1. Kompleksā jona līdzsvars ar brīviem ligandiem un kompleksveidotāju.....	215	X.2.2. Adsorbcija robežvirsmā šķidrums – šķidrums .....	286
VIII.4.2. Kompleksveidotāja un ligandu koncentrācijas atrašana .....	217	X.2.3. Adsorbcija uz cietu vielu virsmas .....	287
VIII.4.3. Komplekso jonu noārdīšana .....	219	X.3. Jonu adsorbcija .....	293
VIII.5. Komplekso savienojumu galvenās klases .....	223	X.4. Hromatogrāfija .....	297
VIII.6. Cikliskie kompleksie savienojumi .....	226	XI. DISPERSĀS SISTĒMAS.....	303
IX. ELEKTROĶĪMISKIE PROCESI UN REDOKSPROCESI .....	231	XI.1. Rupji dispersās sistēmas .....	304
IX.1. Elektrodi un to potenciāls.....	231	XI.2. Liofobie soli .....	307
IX.1.1. Pirmā veida elektrods.....	233	XI.2.1. Solu veidošanās jonoselektīvās adsorbcijas rezultātā .....	307
IX.1.2. Otrā veida elektrods .....	236	XI.2.2. Liofobo solu iegūšana .....	310
IX.1.3. Membrānas potenciāls. Stikla elektrods .....	238	XI.2.3. Koloidālo šķīdumu attīrīšana .....	315
IX.1.4. Redokselektrods un redokspotenciāls .....	242	XI.2.4. Liofobo solu stabilitāte un koagulācija.....	316
IX.2. Oksidēšanās–reducēšanās reakcijas .....	245	XI.2.5. Potenciāli uz koloīdāļu virsmas.....	318
IX.2.1. Oksidēšanās–reducēšanās reakciju virziens.....	247	XI.2.6. Solu koagulācija ar elektrolītiem .....	320
IX.2.2. Svarīgākie oksidētāji .....	248	XI.2.7. Elektrokinētiskās parādības solos.....	322
IX.2.3. Svarīgākie reducētāji.....	252	XI.2.8. Solu optiskās īpašības .....	327
IX.2.4. Vielas, kas spēj reaģēt gan kā oksidētāji, gan kā reducētāji .....	254	XI.3. Lielmolekulāro vielu šķīdumi .....	330
IX.2.5. Oksidēšanās–reducēšanās reakciju vienādojumu sastādīšana.....	255	XI.3.1. Vispārīgas ziņas.....	330
IX.3. Elektrolīze.....	262	XI.3.2. Olbaltumvielu uzbūve.....	333
IX.3.1. Kausējumu elektrolīze .....	263	XI.3.3. LMV šķīdumi salīdzinājumā ar īstajiem šķīdumiem un soliēm.....	335
IX.3.2. Šķīdumu elektrolīze.....	264	XI.3.4. LMV šķīdumu īpašības .....	336
IX.3.3. Elektrolīzē izdalītā vielas daudzuma aprēķināšana. Faradeja likumi .....	269	XI.3.5. Asins olbaltumvielu osmotiskā spiediena bioloģiskā loma.....	348
IX.3.4. Elektrolīzes izmantošana praksē.....	269	XI.3.6. Donana membrānas līdzsvars.....	350
IX.4. Šķīdumu elektrovadītspēja .....	270	XII. PĒTĪŠANAS UN ANALĪZES INSTRUMENTĀLĀS METODES .....	356
X. VIRSMAS PARĀDĪBAS.....	279	XII.1. Optiskās metodes.....	356
X.1. Sorbcijas procesi .....	279	XII.2. Instrumentālās titrēšanas metodes .....	362
X.2. Molekulārā adsorbcija .....	280	XII.2.1. Potenciometriskā titrēšana .....	363
		XII.2.2. Konduktometriskā titrēšana .....	369
		FIZIKĀLĶĪMISKO LIELUMU TABULAS .....	373
		ALFABĒTISKAIS RĀDĪTĀJS.....	378

## GRĀMATĀ IZMANTOTIE PAPILDU APZĪMĒJUMI

- Krāsains fons iezīmē jautājumus un uzdevumus.
- Pelēka svītra gar lappuses malu iezīmē tās nodaļas, kuru apjoms pārsniedz vidusskolas profilkursa robežas. Ar pelēko svītru gar malu iezīmētais teksts galvenokārt ir ieteicams skolotājiem un augstskolu studentiem, taču tas noderēs arī vidusskolas profilkursa padziļinātai apguvei.
- Kursīvā uz lappušu malām sniegtas svarīgākās atziņas un secinājumi. Piezīmes uz lappušu malām palīdzēs ātrāk orientēties tekstā, kā arī patstāvīgi pārliecināties par tēmu apguvi.
- Daļa jautājumu un uzdevumu ir iezīmēti ar zvaigznīti. Tie attiecas uz izklāstu, kura apjoms pārsniedz vidusskolas profilkursa robežas.



# I. ATOMA UZBŪVE

Lai izprastu atoma uzbūvi, vispirms jāiepazīstas ar elementārdaļiņām, kuras ietilpst atoma sastāvā: **elektronu**, **protonu** un **neutronu** (sk. I.1. tabulu).

I.1. tabula. Elementārdaļiņu masa un lādiņš

Daļiņa	Lādiņš, C	Relatīvais lādiņš	Masa, kg	Masa, atommasas vienībās
protons	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,0073
neitrons	0	0	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	1,0087
elektrons	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	$5,4858 \cdot 10^{-4}$

**Atoms** sastāv no pozitīvi lādēta kodola, kuru aptver negatīvi lādētais elektronapvalks. Visu pozitīvo lādiņu summa ir vienāda ar visu negatīvo lādiņu summu, t.i., atoms kopumā ir elektroneitrāls. Atoma masa gandrīz pilnībā koncentrēta tā kodolā, jo elektrona masa ir tikai 1/1836 no visvieglākā atoma – ūdeņraža – masas. Lai gan kodols ir atoma smagākā daļa, tā izmēri ir ļoti niecīgi ( $10^{-5}$  Å) salīdzinājumā ar atoma izmēriem (1–2, 5 Å;  $1 \text{ Å} = 10^{-10}$  m). Ja iedomātos, ka atoma izmēri ir palielināti līdz Zemeslodes izmēriem, tad atoma kodola diametrs izrādītos tikai 60 m.

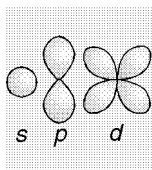
## I.1. ATOMA KODOLA UZBŪVE

**Atoma kodols** sastāv no protoniem  $p$  un neutroniem  $n$ . Šīs daļiņas uzskata par kodola elementārdaļiņu – **nuklonu** – diviem dažādiem stāvokļiem. Kodola vielas ļoti lielais blīvums ( $\sim 10^{14}$  g/cm<sup>3</sup>) norāda uz to, ka starp nukloniem pastāv ārkārtīgi lieli spēki, kas tos notur kodolā. Kodolspēki darbojas ļoti mazā attālumā (ar kārtu  $10^{-13}$  cm).

Kodola īpašības nosaka tā sastāvs – protonu un neutronu skaits. Protonu skaitu kodolā sauc par **atomnumuru**. Tas nosaka atoma kodola lādiņu un atoma piederību noteiktam ķīmiskajam elementam. No atomnumura (kārtas skaitļa ķīmisko elementu periodiskajā sistēmā) var uzzināt arī kopējo elektronu skaitu atomā. Protonu un neutronu skaita summu sauc par **masas skaitli**

*Protonu skaitu kodolā sauc par atomnumuru.*

*Protonu un neutronu skaita summu sauc par masas skaitli.*

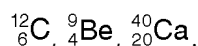


(jo atoma masu galvenokārt nosaka protoni un neitroni.). Minētos lielumus saista sakarība

$$A = Z + N,$$

kur  $A$  ir masas skaitlis,  
 $Z$  – atomnumurs,  
 $N$  – neitronu skaits.

Konkrētus atomus (*nuklīdus*) pieraksta ar elementa simbolu un tā kreisajā pusē norāda masas skaitli (apakšā) un atomnumuru (augšā), piemēram,



I.2. tabula. Izotopu, izobāru un izotonu piemēri

Izotopi	Izobāri	Izotoni
${}_{20}^{40}\text{Ca}$ (20 $p$ , 20 $n$ )	${}_{18}^{40}\text{Ar}$ (18 $p$ , 20 $n$ )	${}_{54}^{136}\text{Xe}$ (54 $p$ , 82 $n$ )
${}_{20}^{42}\text{Ca}$ (20 $p$ , 22 $n$ )	${}_{19}^{40}\text{K}$ (19 $p$ , 20 $n$ )	${}_{56}^{138}\text{Ba}$ (56 $p$ , 82 $n$ )
${}_{20}^{43}\text{Ca}$ (20 $p$ , 23 $n$ )	${}_{20}^{40}\text{Ca}$ (20 $p$ , 20 $n$ )	${}_{57}^{139}\text{La}$ (57 $p$ , 82 $n$ )

Izotopi ir atomi, kuru kodolā ir vienāds protonu skaits, bet dažāds neitronu skaits.

Atoma kodola stabilitāti raksturo masas defekts.

Atomus, kuru kodolā ir vienāds protonu skaits, bet dažāds neitronu skaits, sauc par **izotopiem**. Atomus, kuriem protonu skaits un neitronu skaits ir dažāds, bet kopīgais nuklonu skaits – vienāds, sauc par **izobāriem**. Atomus ar vienādu neitronu skaitu sauc par **izotoniem** (sk.I.2. tab.).

Atoma kodola masa vienmēr ir mazāka par tā sastāvā ietilpstošo protonu un neitronu masas summu. Starpību starp šiem lielumiem sauc par **masas defektu**. Masas defekts raksturo atoma kodola stabilitāti. Zinot masas defekta lielumu, Einšteina vienādojums ļauj atrast enerģiju, kas izdalās, kodolam veidojoties no brīviem protoniem un neitroniem:

$$E = \Delta m \cdot c^2,$$

kur  $E$  – nuklonu saites enerģija kodolā,  
 $\Delta m$  – masas defekts,  
 $c$  – gaismas ātrums.

Dabiskie ķīmiskie elementi galvenokārt sastāv no vairākiem izotopiem (visbiežāk tas ir viens *stabilis izotops* maisījumā ar nelielu daudzumu citiem stabiliem izotopiem un *nestabiliem izotopiem*).

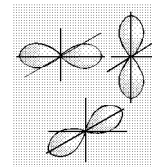
Nestabilie izotopi ir radioaktīvi, t.i., to kodoli patvaļīgi sadalās, veidojot stabilu cita elementa izotopu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Atsevišķos gadījumos nestabilais izotops, piemēram, kobalts-60, izstaro tikai  $\gamma$  starus, rodoties tā paša izotopa stabilākai formai.

Šajā procesā rodas arī viens vai vairāki radioaktīvā starojuma veidi:

- hēlija kodolu  ${}^4_2\text{He}^{2+}$  plūsma jeb  $\alpha$  starojums;
- elektronu  $e^-$  plūsma jeb  $\beta$  starojums;
- neitronu  ${}^1_0n$  plūsma;
- $\gamma$  starojums, kas ir elektromagnētiskas svārstības ar ļoti lielu enerģiju.

Radioaktīvo izotopu dzīves ilgumu nosaka kodola uzbūve. To raksturo **pussabrukšanas periods**, t.i., laiks, kurā sadalās puse no radioaktīvā izotopa kopējā kodolu skaita (sk. I.3. tab.).



I.3. tabula. Dažu radioaktīvo izotopu pussabrukšanas periods

Izotops	Simbols	Pussabrukšanas periods
Polonijs-212	${}^{212}_{84}\text{Po}$	$3 \cdot 10^{-7}$ s
Bismuts-214	${}^{214}_{83}\text{Bi}$	19,7 min
Rādijs-224	${}^{224}_{88}\text{Ra}$	3,64 d
Svins-210	${}^{210}_{82}\text{Pb}$	19,7 gadi
Urāns-238	${}^{238}_{92}\text{U}$	$4,5 \cdot 10^9$ gadi

Radioaktīvos izotopus izmanto dažādām tehniskām un saimnieciskām vajadzībām:

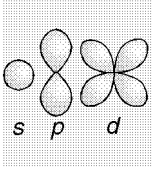
- medicīnā – apstarošanas iekārtās vēža šūnu iznīcināšanai, slimību diagnostikai, instrumentu un veļas sterilizācijai;
- lauksaimniecībā – augu augšanas funkciju izpētei;
- tehnikā – šķidrumu noplūdes vietu meklēšanai, izstrādājumu kvalitātes kontrolei, antistatiskai apstrādei, detaļu nodiluma pakāpes kontrolei u.c.
- arheoloģijā – dažādu iežu un fosiliju vecuma noteikšanai.

Ķīmijā un bioloģijā, arī medicīnā stabila izotopa vietā var izmantot radioaktīvu izotopu, lai pēc tā izstarojuma sekotu ķīmiskas reakcijas vai bioloģiska procesa norises gaitai. Tādā gadījumā radioaktīvos izotopus mēdz saukt par *iezīmētajiem atomiem*. Visbiežāk šādiem nolūkiem izmanto kobaltu-60, jodu-131, oglekli-14, skābekli-18, fosforu-31.

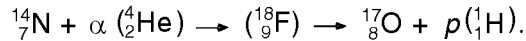
Ķīmisko elementu atomu kodolu pārvērtības var realizēt arī mākslīgi – kodolreakcijās.

**Kodolreakcijas** noris dažādu daļiņu iedarbībā uz ķīmisko elementu kodoliem. To rezultātā rodas gan stabili, gan nestabili izotopi. Daļiņām, kuras spēj izraisīt kodolreakcijas, jābūt ar lielu enerģiju. To panāk, izmantojot dažāda tipa daļiņu paātrinātājus.



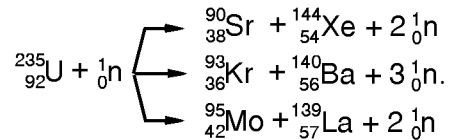


Vēsturiski pirmo kodolreakciju 1919. gadā izdarīja E.Rezerfords, apstarojot slāpekļa atomus ar  $\alpha$  daļiņām:



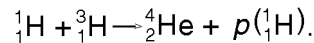
$\alpha$  daļiņai iekļūstot slāpekļa atoma kodolā, vispirms rodas nestabils izotops fluors-18, kurš izstaro protonu un pārvēršas stabilā skābekļa izotopā. Mūsdienās kodolreakcijas izmanto enerģijas iegūšanai un jaunu ķīmisko elementu sintēzei.

Enerģiju var iegūt *kodolu dalīšanās reakcijās*, piemēram:



Tās ir *ķēdes reakcijas*, kuras praksē realizē atomelektrostacijās, un tās notiek arī atombumbas sprādziena laikā.

Vēl lielāku enerģiju iespējams iegūt, veicot *kodolsintēzes reakcijas*:



Šo procesu ir grūtāk realizēt nekā kodolu dalīšanos, un šīs reakcijas nav vadāmas. Tās notiek uz zvaigznēm un kodoltermiskās (ūdeņraža) bumbas sprādzienā.

## I.2. ATOMA ELEKTRONAPVALKA UZBŪVE

Elektroniem piemīt ne tikai korpuskulāras (daļiņu) īpašības, bet arī viļņu īpašības. Noteikt to precīzas koordinātes dotā laika momentā praktiski nav iespējams.

Precīzāk, vienlaicīgi nav iespējams precīzi noteikt elektrona koordinātes un tā impulsu (*Heizenberga nenoteiktības princips*). Saskaņā ar šo principu elektrona koordinātes noteikšanas kļūdas un impulsa noteikšanas kļūdas reizinājums ir lielāks vai vienāds ar konstantu lielumu  $h/2\pi$ :

$$\begin{aligned} \Delta p_x \Delta x &\geq h/2\pi \\ \Delta p_y \Delta y &\geq h/2\pi \\ \Delta p_z \Delta z &\geq h/2\pi, \end{aligned}$$

kur  $\Delta p_x$ ,  $\Delta p_y$  un  $\Delta p_z$  ir attiecīgi elektrona impulsa komponentu kļūdas pa  $x$ ,  $y$  un  $z$  asi,

$\Delta x$ ,  $\Delta y$  un  $\Delta z$  – attiecīgi elektrona koordinātu noteikšanas kļūdas pa  $x$ ,  $y$  un  $z$  asi.

$h$  – Planka konstante.

Praktiski šīs nevienādības nozīmē, ka, jo precīzāk ir zināma elektrona enerģija (impulss), jo neprecīzākas ir ziņas par tā atrašanās vietu atomā un otrādi.

Šī iemesla dēļ elektronu kustību nevar aprakstīt ar precīzām kustības orbītām, bet var tikai noteikt to telpas daļu, kurā ar lielu varbūtību (pēc dažādiem pieņēmumiem 90–95%) atrodas elektrons.

*Telpas daļu, kurā ar noteiktu varbūtību atrodas elektrons, sauc par elektrona **orbitāli**.*

Elektrona orbitāļu formu un to izvietojumu atomā nosaka četri **kvantu skaitļi**: galvenais kvantu skaitlis  $n$ , orbitālais kvantu skaitlis  $l$ , magnētiskais kvantu skaitlis  $m_l$ , un spina kvantu skaitlis  $m_s$ . Pirmie trīs kvantu skaitļi ir veseli skaitļi, bet ceturtais – spina kvantu skaitlis var būt ar vērtību  $+1/2$  vai  $-1/2$ .

Lai varētu atrast elektronu orbitāļu formas un to telpisko izvietojumu, bija nepieciešama sakarība, kas apraksta elektrona kustību atomā. Šādu sakarību izveda austriešu fiziķis Ervins Šrēdingers.

**Šrēdingera vienādojums** pašā visparīgākajā formā ir uzrakstāms šādi:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

kur  $\Psi$  ir t.s. elektrona viļņu funkcija,

$\hat{H}$  ir t.s. Hamiltona operators, kurš ietver otros atvasinājumus pēc visām trim koordinātēm un pēc laika,

$E$  ir elektrona enerģija atomā.

Šrēdingera vienādojuma atrisinājums nav skaitlis, bet gan elektrona *viļņu funkcija*  $\Psi$ . Iepriekšminētie četri kvantu skaitļi ietilpst šajā vienādojumā kā skaitliskas konstantes.

### I.2.1. KVANTU SKAITĻI

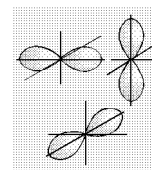
**Galvenais kvantu skaitlis**  $n$  kvantē elektrona enerģiju atomā. Galvenais kvantu skaitlis var pieņemt veselas pozitīvas vērtības, sākot ar 1:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Tādējādi dažādām  $n$  vērtībām atbilst dažādi **elektrona enerģijas līmeņi** atomā: ja  $n=1$ , elektrons atrodas pirmajā enerģijas līmenī, ja  $n=2$ , elektrons atrodas otrajā enerģijas līmenī utt.

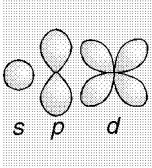
Galvenā kvantu skaitļa vērtības nosaka ne tikai elektrona enerģijas līmeņus atomā – zinot  $n$  vērtību, varam uzzināt sekojošo.

1. Jo lielāka ir  $n$  vērtība, jo lielāka ir elektrona enerģija atomā.
2. Jo lielāka ir  $n$  vērtība, jo tālāk no atoma kodola atrodas attiecīgais elektrons (jo lielāks ir orbitāles "rādiuss").
3. Lielākā no iespējamajām  $n$  vērtībām dotajā atomā sakrīt ar perioda numuru, kurā attiecīgais elements atrodas periodiskajā sistēmā.



*Lai varētu atrast orbitāles formu, nedrīkst izvēlēties elektrona atrašanās varbūtību, kas vienāda ar 1, jo principā pastāv varbūtība, ka elektrons atradīsies jebkurā telpas punktā, tādēļ, uzdodot varbūtību 1, kā orbitāli iegūsim visu telpu.*

*Pašai viļņu funkcijai  $\Psi$  fizikālas jēgas nav, bet tās moduļa kvadrāts  $|\Psi|^2$  ir vienāds ar elektrona atrašanās varbūtību noteiktā telpas punktā.*



Ja sakām, ka viens lielums kvantē otru, tad tas nozīmē, ka šis lielums 1) pieņem veselas skaitliskas vērtības; 2) tas ietilpst otrā lieluma aprēķina izteiksmē. Tādējādi, pirmajam lielumam pieņemot dažādas veselas skaitliskās vērtības, tam līdzī lēcienveidīgi mainās otrā lieluma vērtības. Šajā gadījumā tas nozīmē, ka elektrona enerģija atomā nevar pieņemt jebkuras skaitliskās vērtības, bet tikai tādas, kas atbilst veselām galvenā kvantu skaitļa vērtībām.

Faktiski orbitālais kvantu skaitlis kvantē elektrona impulsa momentu – vektoru, kuru iegūst, vektoriāli reizinot elektrona impulsu ar orbitāles rādus.

Vienai un tai pašai  $n$  vērtībai (tātad arī enerģijas vērtībai) ir iespējamas vairākas  $l$  vērtības, tātad arī vairākas impulsa momenta vērtības.

Vienāda elektrona enerģija un atšķirīgi tā impulsa momenti savukārt ir iespējami tikai tad, ja elektrons kustas pa atšķirīgas formas orbitālēm.

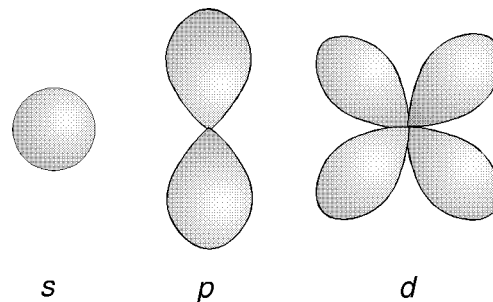
- Galvenā kvantu skaitļa vērtība nosaka arī enerģētisko **apakšlīmeņu** skaitu noteiktā elektrona enerģijas līmenī, piemēram, pirmajam enerģijas līmenim  $n=1$ , un šajā līmenī ir tikai viens apakšlīmenis, otrajam enerģijas līmenim  $n=2$ , un tajā ir divi apakšlīmeņi utt.
- Zinot galvenā kvantu skaitļa vērtību noteiktam enerģijas līmenim, varam noteikt, cik liels ir maksimālais elektronu skaits, kas var atrasties šajā enerģijas līmenī. Maksimālo elektronu skaitu enerģijas līmenī atrod kā  $2n^2$ . Piemēram, ja  $n=1$ , tad  $2n^2=2$ , t.i., pirmajā enerģijas līmenī var atrasties ne vairāk par 2 elektroniem, ja  $n=3$ , tad  $2n^2=18$ , t.i., trešajā enerģijas līmenī var atrasties ne vairāk par 18 elektroniem utt.

No galvenā kvantu skaitļa vērtībām atkarīgas arī orbitālā un magnētiskā kvantu skaitļa vērtības.

**Orbitālais kvantu skaitlis** / viena elektrona enerģijas līmeņa robežās pieņem vērtības no nulles līdz  $n-1$ :

$$l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$$

Orbitālais kvantu skaitlis  $l$  nosaka elektrona orbitāles formu (sk. I.1. att.).



I.1. att.  $s$ ,  $p$  un  $d$  orbitāļu formas

Līdztekus orbitālā kvantu skaitļa skaitliskajām vērtībām lieto arī burtu apzīmējumus:

- ja  $l=0$ , orbitāli apzīmē ar burtu  $s$  un tai ir sfēriska forma,
- ja  $l=1$ , orbitāli apzīmē ar burtu  $p$  un tai ir hanteles veida forma,
- ja  $l=2$ , orbitāli apzīmē ar burtu  $d$  un tās forma var būt ziedlapiņas veida vai hanteles veida,
- ja  $l=3$ , orbitāli apzīmē ar burtu  $f$ ,
- ja  $l=4$ , orbitāli apzīmē ar burtu  $g$  utt. ( $f$  un  $g$  orbitāļu telpiskā forma jau ir visai sarežģīta).

Nosacīti var apgalvot, ka orbitālā kvantu skaitļa  $l$  vērtība ir vienāda ar attiecīgās orbitāles simetrijas asu skaitu – lodveida  $s$  orbitālēm  $l=0$ . Lode ir simetriska visos virzienos, tādēļ tai nav īpašu simetrijas asu. Hanteles veida  $p$  orbitālēm  $l=1$ , un tām ir

viena simetrijas ass,  $d$  orbitālēm  $l=2$ , un tām ir divas simetrijas asis utt.

Aplūkosim orbitālā kvantu skaitļa  $l$  iespējamās vērtības pirmajos četros elektronu enerģijas līmeņos.

Tā kā  $l$  vērtības var mainīties no nulles līdz  $n-1$ , pirmajā līmenī ( $n=1$ ) ir iespējama tikai viena  $l$  vērtība, t.i.,  $l=0$ . Veidojot orbitāles apzīmējumu, pirms burta lieto ciparu, kurš norāda galvenā kvantu skaitļa vērtību.

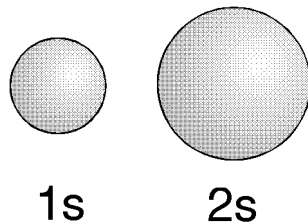
Pirmajā enerģijas līmenī tātad ir iespējama tikai  $1s$  orbitāle.

Ja  $n=2$ , tad ir iespējamās divas  $l$  vērtības:

$l=0$ , kas atbilst  $2s$  orbitālei, un  
 $l=1$ , kas atbilst  $2p$  orbitālēm.

Tādēļ otrajā enerģijas līmenī ir atrodamas  $2s$  un  $2p$  orbitāles. Elektrona enerģija viena un tā paša enerģijas līmeņa  $s$  un  $p$  orbitālēs ir nedaudz atšķirīga, tādēļ var teikt, ka otrajā elektrona enerģijas līmenī ir divi **enerģētiskie apakšlīmeņi** –  $s$  un  $p$  apakšlīmeņi.

$2s$  orbitālei, tāpat kā  $1s$  orbitālei forma ir sfēriska. Atšķirīgi ir šo orbitāļu izmēri – tā kā  $2s$  orbitālei ir lielāka galvenā kvantu skaitļa vērtība, lielāks ir arī šīs orbitāles rādiuss (sk. I.2. att.).



I.2. att.  $1s$  un  $2s$  orbitāļu izmēru salīdzinājums

Trešajā elektrona enerģijas līmenī ( $n=3$ ) ir iespējamās trīs dažādas  $l$  vērtības:

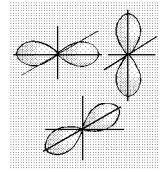
$l=0$ , kas atbilst  $3s$  orbitālei,  
 $l=1$ , kas atbilst  $3p$  orbitālēm, un  
 $l=2$ , kas atbilst  $3d$  orbitālēm.

Tātad trešajā elektrona enerģijas līmenī ir trīs enerģētiskie apakšlīmeņi –  $s$ ,  $p$  un  $d$ .

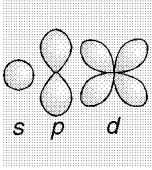
( $3s$  orbitāles izmēri ir attiecīgi lielāki par  $1s$  un  $2s$  orbitālēm, bet  $3p$  orbitāļu izmēri – par  $2p$  orbitāļu izmēriem.)

Ceturtajā elektrona enerģijas līmenī ( $n=4$ ) ir iespējamās četras dažādas  $l$  vērtības:

$l=0$ , kas atbilst  $s$  orbitālei,  
 $l=1$ , kas atbilst  $p$  orbitālēm,  
 $l=2$ , kas atbilst  $d$  orbitālēm, un  
 $l=3$ , kas atbilst  $f$  orbitālēm,



*Enerģijas atšķirības starp vienu un tā paša enerģijas līmeņa dažādiem apakšlīmeņiem ir daudz mazākas nekā enerģijas atšķirība starp diviem enerģijas līmeņiem, piemēram,  $2s$  un  $2p$  elektronu enerģijas savā starpā atšķiras daudz mazāk nekā  $1s$  un  $2s$  elektronu enerģijas. Enerģijas atšķirības starp apakšlīmeņiem kļūst manāmas tad, ja atoms atrodas spēcīgā magnētiskajā laukā.*

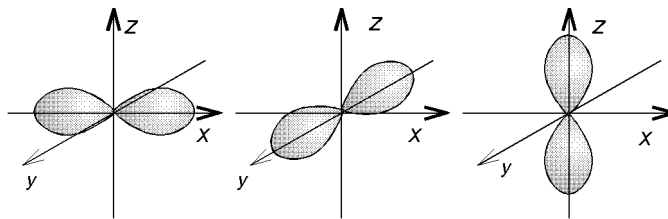


Magnētiskais kvantu skaitlis kvantē elektrona kustības daudzuma momenta projekciju uz izvēlēta telpiskā virziena, piemēram, uz ārējā magnētiskā lauka virziena. Magnētiskā kvantu skaitļa atšķirīgās vērtības faktiski nozīmē atšķirīgus orbitāles novietojumus telpā – atšķirīgiem novietojumiem atbilst dažādas projekcijas vērtības. Vienā apakšlīmenī ir tāds skaits vienāda veida (*s*, *p*, *d* utt.) orbitāļu, cik ir atšķirīgu iespēju tās izvietot telpā.

Ceturtajā enerģijas līmenī attiecīgi ir četri apakšlīmeņi – *s*, *p*, *d* un *f*. **Magnētiskais kvantu skaitlis  $m_l$**  nosaka orbitāļu skaitu attiecīgajā apakšlīmenī. Magnētiskā kvantu skaitļa vērtības izriet no orbitāļa kvantu skaitļa /lieluma – tās mainās robežās no  $-l$  līdz  $+l$ .

$$m_l = -l \dots 0 \dots +l.$$

Orbitālais kvantu skaitlis *l* nosaka orbitāles formu. Magnētiskais kvantu skaitlis savukārt nosaka, cik dažādos veidos telpā var novietot orbitāles ar vienādu *l* vērtību. Tā, piemēram, *p* apakšlīmeņa ( $l=1$ ,  $m_l = -1, 0, +1$ ) hanteles veida orbitāles telpā var novietot trijos – *x*, *y* un *z* ass virzienos. Šī iemesla dēļ *p* apakšlīmenī arī ir trīs dažādas *p* orbitāles :  $p_x$ ,  $p_y$  un  $p_z$ .



1.3. att. Trīs iespējamie *p* orbitāļu novietojumi telpā

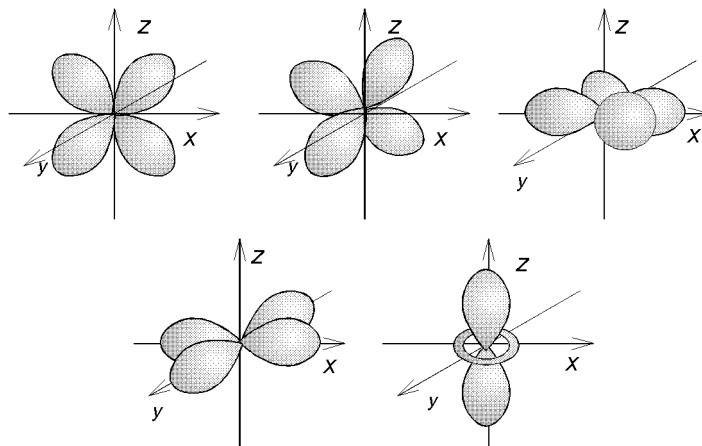
Tāpat orbitāļu skaits enerģētiskajā apakšlīmenī ir vienāds ar  $m_l$  iespējamo vērtību skaitu tajā.

*s* apakšlīmenim  $l=0$ , tādēļ ir iespējama tikai viena  $m_l$  vērtība:  $m_l = 0$ . Citiem vārdiem sakot, ir tikai viena iespēja, kā sfērisko *s* orbitāli novietot telpā, un tādēļ *s* apakšlīmenī ir tikai viena orbitāle.

*p* apakšlīmenim  $l=1$ , tādēļ ir iespējamas trīs dažādas  $m_l$  vērtības:

$$m_l = -1, 0, +1.$$

Tāpat ir trīs dažādas iespējas, kā novietot hanteles veida *p* orbitāles telpā – tās var izvietot *x*, *y* vai *z* telpiskās ass virzienā, (sk. 1.3. att.). Rezultātā katrā *p* apakšlīmenī ir trīs dažādas *p* orbitāles.



1.4. att. Pieci iespējamie *d* orbitāļu novietojumi telpā

$d$  apakšlīmenim  $l=2$ , tādēļ ir iespējamas piecas dažādas  $m_l$  vērtības:

$$l=2 \quad m_l = -2, -1, 0, +1, +2.$$

Tas nozīmē, ka ir piecas dažādas iespējas, kā novietot  $d$  orbitāles telpā (sk. I.4. att.). Rezultātā katrā  $d$  apakšlīmenī ir piecas dažādas  $d$  orbitāles.

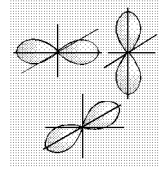
$f$  apakšlīmenim  $l=3$ , tādēļ ir iespējamas septiņas dažādas  $m_l$  vērtības:

$$l=2 \quad m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3.$$

Tātad ir septiņas dažādas iespējas, kā novietot  $f$  orbitāles telpā, un katrā  $f$  apakšlīmenī ir septiņas dažādas  $f$  orbitāles.

**Spina kvantu skaitļa  $m_s$  vērtība** liecina par elektrona pašrotācijas virzienu.

Elektroni kustas ap atoma kodolu, bet tajā pašā laikā tie arī rotē ap savu asi. Šī rotācija ir iespējama divos pretējos virzienos – pulksteņa rādītāja virzienā un pretēji tam. Diviem pretējiem elektrona pašrotācijas virzieniem atbilst divas dažādas  $m_s$  vērtības:  $+1/2$  vai  $-1/2$ .



### I.2.2. ORBITĀĻU AIZPILDĪŠANĀS AR ELEKTRONIEM

Orbitāļu aizpildīšanās ar elektroniem daudzelektronu atomos notiek saskaņā ar Pauli aizlieguma principu, enerģijas minimuma principu, Hunda likumu un minimālās  $(n+l)$  summas principu (Kļečkovska likums).

**Pauli aizlieguma princips** nosaka, ka vienā atomā nevar būt divu elektronu, kuriem būtu vienādas visu četru kvantu skaitļu vērtības.

Praktiski tas nozīmē, ka *vienā orbitālē var atrasties ne vairāk par diviem elektroniem, kuru spiniem jābūt pretējiem.*

Pirmo triju kvantu skaitļu –  $n$ ,  $l$  un  $m_l$  kombinācija norāda, kurā orbitālē atrodas elektrons. Piemēram, aplūkosim elektronu, kuram

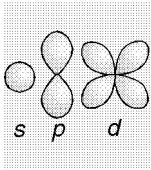
$$n=3, l=1, m_l = -1.$$

Galvenā kvantu skaitļa  $n$  vērtība 3 nozīmē, ka aplūkojamais elektrons atrodas kādā no trešā elektrona enerģijas līmeņa orbitālēm. Orbitālā kvantu skaitļa  $l$  vērtība 1 nozīmē, ka šis elektrons atrodas uz  $p$  orbitāles. Magnētiskā kvantu skaitļa  $m_l$  vērtība  $-1$  konkretizē, uz kuras no trim iespējamām  $p$  orbitālēm šis elektrons atrodas.

Tātad elektroniem, kuri atrodas vienā un tajā pašā orbitālē, pirmie trīs kvantu skaitļi ir vienādi. Saskaņā ar Pauli principu vienā orbitālē var novietoties divi elektroni, kuru spini ir pretēji, – tādā gadījumā atšķiras vismaz viens kvantu skaitlis – spina kvantu skaitlis  $m_s$ . Trešais elektrons orbitālē novietoties nevar, jo tam visi četri kvantu skaitļi būtu tādi paši kā vienam no diviem elektroniem, kuri tur jau atrodas.

*Vienā orbitālē var atrasties ne vairāk par diviem elektroniem, kuru spiniem jābūt pretējiem.*

*Pirmo triju kvantu skaitļu –  $n$ ,  $l$  un  $m_l$  kombinācija norāda, kurā orbitālē atrodas elektrons.*



Orbitāles aizpildās ar elektroniem galvenā kvantu skaitļa palielināšanās secībā.

Viena apakšlīmeņa robežās elektroni vispirms izvietojas pa vienam katrā orbitālē.

Saskaņā ar **enerģijas minimuma principu** orbitāles aizpildās ar elektroniem enerģijas palielināšanās secībā.

Tā kā elektrona enerģiju atomā raksturo galvenais kvantu skaitlis  $n$ , vispirms aizpildīsies pirmais elektrona enerģijas līmenis, kuram  $n=1$  un kurā atrodies elektronam piemīt vismazākā enerģija. Šajā līmenī ir tikai viena  $1s$  orbitāle, tādēļ pirmie divi elektroni aizpilda šo orbitāli.

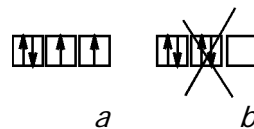
Nākamais aizpildās otrais enerģijas līmenis, kuram  $n=2$ , un tādēļ elektronu enerģija tajā ir lielāka nekā pirmajā līmenī. Otrajā enerģijas līmenī ir divi apakšlīmeņi –  $2s$  un  $2p$ .  $2s$  apakšlīmeņa enerģija ir nedaudz mazāka, tādēļ no otrā līmeņa orbitālēm ar elektroniem vispirms aizpildīsies  $2s$  orbitāle, bet pēc tam sāks aizpildīties trīs  $2p$  orbitāles.

Pēc otrā enerģijas līmeņa aizpildīšanās sāks aizpildīties trešais līmenis utt.

Saskaņā ar Hunda likumu viena apakšlīmeņa robežās elektroni vispirms izvietojas pa vienam katrā orbitālē. Tikai pēc tam orbitālēs sāk secīgi izvietoties otrie elektroni ar pretēju spinu.

Tā, piemēram, skābekļa atomā četri elektroni jāizvieto trijās  $2p$  apakšlīmeņa orbitālēs. Tie izvietosies tā, kā parādīts I.5. attēlā, t.i., vispirms elektroni izvietojas pa vienam katrā no trim orbitālēm, pēc tam atlikušais ceturtais elektrons ar pretēju spinu novietojas vienā no tām.

Otra iespēja būtu novietot divās orbitālēs pa diviem elektroniem katrā, trešo atstājot tukšu, taču to Hunda likums nepieļauj.



I.5. att. Četru elektronu izvietošanās trijās  $2p$  orbitālēs

Pašu **Hunda likumu** var formulēt šādi:

*elektronu izvietošanās orbitālēs viena apakšlīmeņa robežās notiek tā, lai sistēmas kopējais spins būtu maksimālais.*

Tas atspoguļojas arī minētajā piemērā – novietojot elektronus tā, kā parādīts I.5.a attēlā, kopējais spins ir  $+1/2 - 1/2 + 1/2 + 1/2 = 1$ .

Ja izvietotu divās orbitālēs pa diviem elektroniem kā I.5.b att., tad kopējais spins būtu  $+1/2 - 1/2 + 1/2 - 1/2 = 0$ .

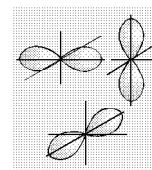
Saskaņā ar enerģijas minimuma principu vispirms ar elektroniem aizpildās  $1s$  orbitāle, pēc tam  $2s$ , tad  $2p$ , tālāk –  $3s$  un  $3p$  orbitāles. Pēc  $3p$  orbitālēm vajadzētu aizpildīties  $3d$  orbitālēm, taču vispirms aizpildās  $4s$  orbitāles – un tikai tad sāk aizpildīties  $3d$  orbitāles. Šī šķietamā izņēmuma izskaidrojumu varam rast, aplūkojot pirmo četrus elektronu enerģijas līmeņu enerģijas diagrammu (sk. I.6. att.).

Kā redzam, elektrona enerģijas līmeņi ir sašķelti apakšlīmeņos, kuru enerģijas nav vienādas. Tā, piemēram, otrajā līmenī to elektronu enerģija, kuri atrodas uz  $s$  orbitālēm, ir nedaudz mazāka par otrā līmeņa vidējo enerģiju, bet to, kuri atrodas uz  $p$  orbitālēm, – nedaudz lielāka par vidējo. Arī trešais un ceturtais enerģijas līmenis ir sašķelti. Rezultātā  $4s$  apakšlīmeņa elektronu enerģija izrādās nedaudz mazāka par  $3d$  apakšlīmeņa elektronu enerģiju.

Tāpat fakts, ka  $3d$  apakšlīmenis aizpildās pēc  $4s$  apakšlīmeņa, būtībā ir nevis izņēmums no enerģijas minimuma principa, bet gan apstiprinājums tam.

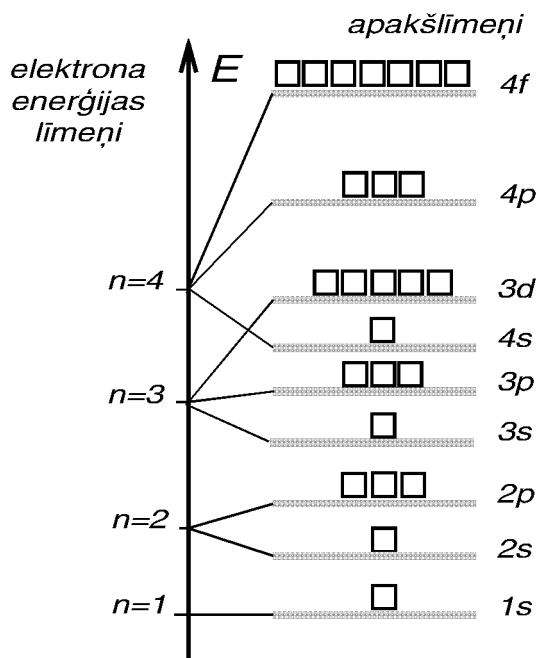
To, kādēļ  $3d$  apakšlīmeņa elektronu enerģija ir lielāka nekā  $4s$  apakšlīmeņa elektronu enerģija, sīkāk var izskaidrot šādi. Elektroni, kuri atrodas uz  $3d$  orbitālēm, atgrūžas no  $3p$  apakšlīmeņa elektroniem (visi elektroni taču ir negatīvi lādēti). Līdz ar to nav izdevīgi aizpildīt ar elektroniem  $3d$  apakšlīmeni. Atgrūšanās spēkus no  $3p$  apakšlīmeņa elektroniem izjūt arī  $4s$  apakšlīmeņa elektroni, taču  $4s$  apakšlīmeņa elektroni atrodas lielākā attālumā no  $3p$  apakšlīmeņa elektroniem ( $4s$  apakšlīmenis pieder 4. līmenim, bet līdz ar  $n$  vērtības pieaugumu palielinās elektronu attālums no kodola). Mazāko atgrūšanas spēku rezultātā elektronu enerģija  $4s$  apakšlīmenī ir mazāka, un tas aizpildās pirms  $3d$  apakšlīmeņa.

Līdzīgi arī  $4d$  apakšlīmenis aizpildās tikai piektajā periodā, t.i., pēc  $5s$  apakšlīmeņa utt.



*Periodiskās sistēmas trešajā periodā paredzamo 18 ķīmisko elementu vietā ir tikai 8 elementi.*

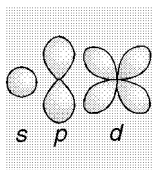
*Trešā perioda elementiem galvenā kvantu skaitļa vērtība ir  $n=3$ , tam iespējami  $s$ ,  $p$  un  $d$  apakšlīmeņi, kuros pavisam var novietoties 18 elektroni. Trešajā periodā aizpildās trešā elektrona enerģijas līmeņa  $s$  un  $p$  orbitāles, kurās kopumā novietojas 8 elektroni, tādēļ arī 3. periodā ir 8 elementi. Pēc  $3p$  apakšlīmeņa aizpildīšanās aizpildās  $4s$  apakšlīmenis, t.i., sākas 4. periods, un  $3d$  apakšlīmeņa orbitāles aizpildās tikai ceturtajā periodā.*



I.6. att. Pirmo četru elektrona enerģijas līmeņu enerģijas shēma

Ja palūkojamies shēmā, varam redzēt, ka  $4f$  apakšlīmeņa enerģija ir stipri lielāka nekā ceturajā līmeņa vidējā enerģija.  $4f$





apakšlīmenis sāk aizpildīties tikai pēc  $6s$  apakšlīmeņa aizpildīšanās, t.i., periodiskās sistēmas sestajā periodā, bet  $5f$  apakšlīmenis – septītajā periodā.

Aizpildoties divus līmeņus zemāka enerģijas līmeņa orbitālēm (attiecīgi  $4f$  sestajā periodā un  $5f$  septītajā periodā), elementu ķīmiskās īpašības praktiski nemainās, tādēļ tie 14 elementi, kuriem sestajā periodā aizpildās  $4f$  apakšlīmenis, tiek visi ievietoti vienā periodiskās sistēmas rūtiņā, un tos sauc par *lantanoīdiem* (jo to īpašības ir tādas pašas ka lantanam), bet tie 14 elementi, kuriem aizpildās  $5f$  apakšlīmenis, tiek rakstīti visi vienā rūtiņā, septītajā periodā un tos sauc par *aktinoīdiem* (to ķīmiskās īpašības praktiski sakrīt ar aktīnija ķīmiskajām īpašībām).

Lai katrā konkrētā gadījumā varētu novērtēt, kuras no divu apakšlīmeņu orbitālēm vispirms aizpildīsies ar elektroniem, kuras – pēc tam, var izmantot t.s. minimālās  $n+l$  summas jeb **Kļečkovska likumu**. Saskaņā ar to, atrodoties dažādos enerģētiskajos apakšlīmeņos, elektrona enerģija palielinās kvantu skaitļu  $n+l$  summas pieaugšanas secībā. Pašu likumu varam formulēt arī šādi:

*elektronu orbitāļu aizpildīšanās ar elektroniem notiek, sākot ar tām orbitālēm, kurām kvantu skaitļu summas  $n+l$  vērtība ir maza, un beidzot ar tām orbitālēm, kurām šīs summas vērtība ir liela.*

Izmantojot šo likumu, tiešām varam redzēt, ka  $4s$  orbitāles, kurām  $n+l = 4+0 = 4$ , aizpildās pirms  $3d$  orbitālēm, kurām  $n+l = 3+2 = 5$ .

Tāpat kļūst saprotams, kādēļ  $4f$  apakšlīmeņa orbitāles aizpildās tikai sestajā periodā ( $4f$  orbitālēm summa ir  $n+l = 4+3 = 7$ , bet  $6s$  orbitālēm tā ir  $n+l = 6+0 = 6$ ).

Ievērojot minimālās  $n+l$  summas likumu, varam sastādīt orbitāļu aizpildīšanās secību visām periodiskās sistēmas robežās reāli izmantotajām orbitālēm (sk. I.7. att.).

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d$$

**Enerģijas palielināšanās virziens →**

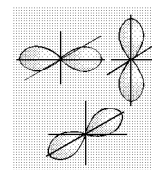
I.7. att. Elektronu enerģijas palielināšanās un orbitāļu aizpildīšanās secība

Virzienā no kreisās puses uz labo pieaug elektronu enerģija orbitālēs un šādā pašā secībā arī notiek orbitāļu aizpildīšanās ar elektroniem.

### I.2.3. ATOMU ELEKTRONU KONFIGURĀCIJAS

**Elektronu konfigurāciju** attēlo, norādot ar skaitli enerģijas līmeņa numuru, tad ar burtu – elektronu apakšlīmeni, bet pēc tam kāpinātājā pierakstot elektronu skaitu apakšlīmenī. Tā, piemēram, pieraksts  $1s^1$  nozīmē, ka pirmā enerģijas līmeņa  $s$  orbitālē atrodas viens elektrons, bet pieraksts  $2s^2 2p^5$  – ka otrā enerģijas līmeņa  $s$

apakšlīmeņa orbitālē atrodas divi elektroni un  $p$  apakšlīmeņa orbitālēs atrodas pieci elektroni. Pierakstot atoma pilnu elektronu konfigurāciju, parāda visus elektrona enerģijas līmeņus, sākot ar pirmo. Elementu ķīmiskās īpašības galvenokārt nosaka tikai ārējā enerģijas līmeņa elektroni, tāpēc bieži attēlo tikai ārējā enerģijas līmeņa elektronu konfigurāciju. Piemēram, alumīnija pilnas elektronu konfigurācijas  $Al\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  vietā parasti raksta saīsināti  $Al\ 3s^2 3p^1$ .



Elektronu konfigurāciju mēdz attēlot arī grafiski, zīmējot t.s. **kvantu šūniņas**, kurās elektronus attēlo ar bultiņām (bultiņas virziens norāda elektrona spinu). Tā, piemēram, saīsināto sēra atoma elektronu konfigurāciju  $S\ 2s^2 2p^4$  var attēlot šādi:



parādot, ka sēra atoma  $2s$  apakšlīmenī ir 1 orbitāle, kuru aizņem divi elektroni ar pretējiem spiniem, bet  $2p$  apakšlīmenī ir trīs orbitāles, vienā no tām atrodas divi elektroni ar pretējiem spiniem. Atlikušie divi elektroni saskaņā ar Hunda likumu izvietojas pa vienam katrā no atlikušajām divām  $2p$  orbitālēm.

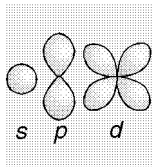
**Periodiskās sistēmas pirmā perioda elementi.** Pirmā perioda elementiem galvenā kvantu skaitļa vērtība  $n=1$  un tādēļ iespējama tikai viena orbitālā kvantu skaitļa vērtība  $l=0$ . Rezultātā 1. perioda elementu elektronapvalkā ir tikai  $1s$  orbitāle. Līdz ar to 1. periodā ir tikai divi elementi – ūdeņradis H un hēlijs He. Ūdeņraža elektronu konfigurācija ir  $1s^1$  jeb, attēlojot to grafiski, H  $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ . Nākamajam pirmā perioda elementam hēlijam ir divi elektroni, kuri abi novietojas  $1s$  orbitālē, tāpēc He elektronu konfigurācija ir He  $1s^2$  jeb He  $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ . Līdz ar to vienīgā pirmā enerģijas līmeņa orbitāle ir aizpildīta, un sākas jauns periods.

**Periodiskās sistēmas otrā perioda elementi** Periodiskās sistēmas otrajā periodā aizpildās otrais elektrona enerģijas līmenis, kuram  $n=2$ . Noteiksim kopējo ķīmisko elementu skaitu otrajā periodā. Maksimālais elektronu skaits enerģijas līmenī ir  $2n^2$  (otrajam līmenim  $2 \times 2^2 = 8$ ), tādēļ otrajā periodā, pakāpeniski aizpildot otro elektronu enerģijas līmeni, atradīsies 8 elementi.

Ja  $n=2$ , tad orbitālajam kvantu skaitlim  $l$  var būt divas vērtības:  $l=0$  vai  $l=1$ ; tādēļ otrajā elektrona enerģijas līmenī ir  $s$  un  $p$  apakšlīmenis. Ja  $l$  vērtība ir 1, magnētiskā kvantu skaitļa  $m_l$  vērtības var būt trīs:  $m_l = -1, 0, +1$ ; tādēļ  $p$  apakšlīmenī ir trīs dažādas  $p$  orbitāles.

Astoņu otrā perioda elementu elektronu konfigurācijas sk. I.4.tabulā.

Perioda robežās elementu īpašības mainās no sārmu metāla litija, kuram ir tikai viens elektrons ārējā enerģijas līmenī un kura īpašības ir saistītas ar spēju šo elektronu viegli atdot, līdz halogēnam fluoram, kuram līdz pilnīgi aizpildītam ārējam enerģijas līmenim pietrūkst tikai viena elektrona un kura īpašības ir saistītas ar spēju šo trūkstošo elektronu viegli pievienot. Pēdējais elements



periodā ir cēlgāze neons, kuram ir aizpildīts ārējais elektronu enerģijas līmenis un kurš tādēļ praktiski ir ķīmiski inerts un parastos apstākļos ķīmiskajās reakcijās neiesaistās.

1.4. tabula. Otrā perioda elementi un to elektronu konfigurācijas

Grupas No	Elements	Simbols	Elektronu sk. ārējā līmenī	Pilna elektronu konfigurācija	Saīsinātas elektronu konfigurācijas grafisks attēlojums	
					2s	2p
I	Litijs	Li	1	$1s^2 2s^1 2p^0$	$\uparrow$	$\square \square \square$
II	Berilijs	Be	2	$1s^2 2s^2 2p^0$	$\uparrow\downarrow$	$\square \square \square$
III	Bors	B	3	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \square \square$
IV	Ogleklis	C	4	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \square$
V	Slāpekļis	N	5	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
VI	Skābeklis	O	6	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$
VII	Fluors	F	7	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$
VIII	Neons	Ne	8	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

**Periodiskās sistēmas trešā perioda elementi.** Periodiskās sistēmas trešajā periodā aizpildās trešais elektrona enerģijas līmenis, kuram  $n=3$ . Noteiksim kopējo ķīmisko elementu skaitu trešajā periodā:  $2 \times 3^2 = 18$ .

Zinot, ka  $3d$  apakšlīmeņa orbitāles (kurās var atrasties līdz  $2 \times 5 = 10$  elektroniem) aizpildās tikai pēc  $4s$  apakšlīmeņa aizpildīšanās, t.i., ceturtajā periodiskās sistēmas periodā, jākonstatē, ka trešajā periodā, tāpat kā otrajā, jābūt 8 elementiem. Šo astoņu elementu elektronu konfigurācijas sk. 1.5. tabulā.

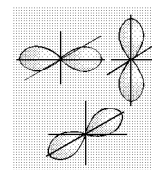
**Periodiskās sistēmas ceturtais perioda elementi.** Periodiskās sistēmas ceturtajā periodā vispirms aizpildās  $4s$  orbitāle, pēc tam saskaņā ar Kļečkovska likumu aizpildās piecas  $3d$  apakšlīmeņa orbitāles, tad trīs  $4p$  apakšlīmeņa orbitāles.<sup>1</sup>

Noteiksim kopējo ķīmisko elementu skaitu ceturtajā periodā. Aizpildās pavisam  $1+5+3=9$  orbitāles. Katrā no orbitālēm var atrasties pa 2 elektroniem, tādēļ kopējais elementu skaits ceturtajā periodā ir 18.

Viena perioda robežās elementu īpašības mainās no tipiska metāla – sārma metāla līdz tipiskam nemetālam – halogēnam, bet

<sup>1</sup> Kā zināms,  $4d$  orbitāles aizpildās piektajā periodā, bet  $4f$  orbitāles – sestajā periodā.

pēdējais elements ir cēlgāze. Salīdzinājumā ar otro un trešo periodiskās sistēmas periodu ceturtajā periodā elementu īpašības mainās daudz pakāpeniskāk.



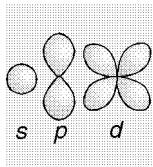
I.5. tabula. Trešā perioda elementi un to elektronu konfigurācijas

Grupas No	Elements	Simbols	N	Pilna elektronu konfigurācija	Sais. elektronu konfigur. grafisks attēlojums 3s 3p
I	Nātrijs	Na	1	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^0 3d^0$	↑ □ □ □
II	Magnijs	Mg	2	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0 3d^0$	↑↓ □ □ □
III	Alumīnijs	Al	3	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 3d^0$	↑↓ ↑ □ □
IV	Silīcijs	Si	4	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$	↑↓ ↑ ↑ □
V	Fosfors	P	5	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$	↑↓ ↑ ↑ ↑
VI	Sērs	S	6	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑
VII	Hlors	F	7	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^0$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑
VIII	Argons	Ar	8	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

Izvietojot ceturta un tālāko periodu elementus elementu tabulā, var veidot divas rindas. Tā rezultātā ceturtajā periodā divi elementi (K un Cu) nokļūst pirmajā grupā, divi elementi (Ca un Zn) – otrajā utt. Katrā grupā vienam no elementiem – tam, kuram  $3d$  orbitāles ir vai nu pilnīgi tukšas, vai pilnīgi aizpildītas (kālijam pirmajā grupā, kalcijam otrajā, bromam septītajā utt.), īpašības ir līdzīgas attiecīgajiem otrā vai trešā perioda elementiem. Tā kālijs, tāpat kā nātrijs un litijs, ir sārnu metāls, broms, tāpat kā hlors un fluors, ir halogēns. Šie elementi veido attiecīgās grupas galveno apakšgrupu jeb A grupu.

To elementu īpašības, kuriem  $3d$  orbitālēs ir elektroni, bet šīs orbitāles nav pilnīgi aizpildītas (šādus elementus sauc par  $d$  elementiem), būtiski atšķiras no attiecīgās grupas otrā un trešā perioda elementu īpašībām. Tā, piemēram, vara Cu īpašības nav līdzīgas sārnu metālu īpašībām, hroma Cr īpašības nav līdzīgas sēra un skābekļa īpašībām.  $d$  elementi ceturtajā un tālākajos periodos veido periodiskās sistēmas blakus apakšgrupas jeb B grupas. Varš ceturtajā, sudrabs piektajā un zelts sestajā periodā veido I grupas blakus apakšgrupu jeb B apakšgrupu, un šo elementu īpašības atkal ir savstarpēji līdzīgas.

Ceturta perioda elementu elektronu konfigurācijas sk. I.6. tabulā. Saīsinātās elektronu konfigurācijas grafiskajā attēlojumā tiek parādīts arī  $3d$  apakšlīmenis, jo šā apakšlīmeņa elektroni arī daļēji vai pilnīgi piedalās ceturta perioda elementu ķīmisko īpašību veidošanā.



I.6. tabula. Ceturtā perioda elementi un to elektronu konfigurācijas. Pārejas jeb d elementu simboli parādīti uz fona

Grup- pas No	Ele- ments	Sim- bols	$n_e$	Saīsināta elektronu konfigurā- cija	Elektronu konfigurācijas grafisks attēlojums		
					4s	3d	4p
IA	Kālijs	K	1	$4s^1 3d^0 4p^0$	↑		
IIA	Kalcijs	Ca	2	$4s^2 3d^0 4p^0$	↑↓		
IIIB	Skandijs	Sc	3	$4s^2 3d^1 4p^0$	↑↓	↑	
IVB	Titāns	Ti	4	$4s^2 3d^2 4p^0$	↑↓	↑↑	
VB	Vanādijs	V	5	$4s^2 3d^3 4p^0$	↑↓	↑↑↑	
VIB	Hroms	Cr	6	$4s^1 3d^5 4p^0$	↑	↑↑↑↑↑	
VII B	Mangāns	Mn	7	$4s^2 3d^5 4p^0$	↑↓	↑↑↑↑↑	
VIII B	Dzelzs	Fe	8	$4s^2 3d^6 4p^0$	↑↓	↑↑↑↑↑↑	
VIII B	Kobalts	Co	9	$4s^2 3d^7 4p^0$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑	
VIII B	Niķelis	Ni	10	$4s^2 3d^8 4p^0$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑↑	
IB	Varš	Cu	11	$4s^1 3d^{10} 4p^0$	↑	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	
IIB	Cinks	Zn	12	$4s^2 3d^{10} 4p^0$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	
IIIA	Gallijs	Ga	13	$4s^2 3d^{10} 4p^1$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	↑
IVA	Germānijs	Ge	14	$4s^2 3d^{10} 4p^2$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	↑↑
VA	Arsēns	As	15	$4s^2 3d^{10} 4p^3$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	↑↑↑
VIA	Selēns	Se	16	$4s^2 3d^{10} 4p^4$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	↑↑↑↑
VIIA	Broms	Br	17	$4s^2 3d^{10} 4p^5$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑
VIIIA	Kriptons	Kr	18	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	↑↓	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑↑

Ceturtajā periodā īpatnēja ir hroma elektronu konfigurācija – tā vietā, lai divi elektroni atrastos 4s un četri – 3d apakšlīmenī, praktiski 4s apakšlīmenī ir viens elektrons, bet 3d apakšlīmenī – pieci. Šīs īpatnības iemesls ir tas, ka arī "pusaizpildīta" 3d apakšlīmeņa konfigurācija ir enerģētiski izdevīga un tādēļ stabila.

Arī vara elektronu konfigurācija ir šķietami nepareiza – tā vietā, lai divi elektroni atrastos 4s un deviņi – 3d apakšlīmenī, praktiski 4s apakšlīmenī ir viens elektrons, bet 3d apakšlīmenī – desmit. Šinī gadījumā enerģētiski izdevīgāks ir pilnīgi aizpildīts d apakšlīmenis.

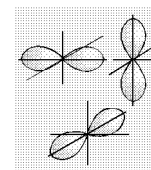
### I.3. ATOMA IZMĒRU UN TĀ JONIZĀCIJAS ĪPAŠĪBU MAIŅA PERIODISKAJĀ SISTĒMĀ

Aizsākoties jauna elektronu enerģijas līmeņa aizpildīšanai, palielinās elektronu orbitāļu izmēri.

**Atoma izmēri.** Mainoties atoma kodola lādiņam, atoma izmēri mainās periodiski. Vienas elementu grupas robežās atoma izmēri pieaug, pieaugot perioda numuram. Katrā nākamajā periodā

atoma elektronapvalkā veidojas nākamais elektrona enerģijas līmenis. Aizsākoties jaunas elektronu čaulas aizpildīšanai, kura atrodas tālāk no kodola, palielinās elektronu orbitāļu izmēri. Šo parādību varam novērot, piemēram, ja salīdzinām triju sārņu metālu atomu rādījumus  $r_{\text{Li}} = 0.155 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Na}} = 0.189 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{K}} = 0.239 \text{ nm}$ , t.i., atomu izmēri vienas grupas elementiem secīgi palielinās, pieaugot perioda numuram.

Viena perioda robežās savukārt, pieaugot kodola lādiņam, atoma izmēriem ir tendence samazināties (sk.I.7.tabulu).



*Viena perioda robežās, pieaugot kodola lādiņam, atoma izmēriem ir tendence samazināties.*

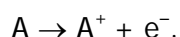
*I.7.tabula. Otrā un trešā perioda elementu atomu rādījumi*

Elements	Li	Be	B	C	N	O	F
$r, \text{ nm}$	0.155	0.133	0.091	0.077	0.071	0.066	0.064
Elements	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
$r, \text{ nm}$	0.189	0.160	0.143	0.134	0.13	0.104	0.099

Šādas tendences cēlonis ir tas, ka, pieaugot elektronu skaitam enerģijas līmenī, palielinās pievilkšanās spēki starp atoma kodolu un šī līmeņa elektroniem. Pārejot uz nākamo periodu, sākas jauna enerģijas līmeņa aizpildīšanās un atoma izmērs lēcienveidīgi pieaug (salīdziniet, piemēram, F un Na atomu izmērus).

### Atoma jonizācijas enerģija un elektrontieksme

*Par jonizācijas enerģiju sauc enerģijas daudzumu, kas jāpievada, lai viens mols attiecīgā elementa atomu zaudētu vienu elektronu katrs, pārvērsties pozitīvos jonus:*



Jonizācijas enerģijas mērvienība ir kJ/mol.

Pirmo triju periodu ķīmisko elementu jonizācijas enerģijas ir dotas I.8. tabulā.

Jonizācijas enerģija ir maza tiem elementiem, kuri viegli atdod elektronus, veidojot pozitīvus jonus. Šī iemesla dēļ mazas jonizācijas enerģijas vērtības ir raksturīgas tiem elementiem, kuriem pārsvarā ir metāliskās īpašības. Periodiskās sistēmas elementu grupās jonizācijas enerģija samazinās virzienā no augšas uz leju.

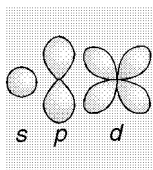
Šī parādība izskaidrojama ar to, ka katrā nākamajā periodā:

- 1) ārējā elektronu enerģijas līmeņa elektroni atrodas aizvien tālāk no atoma;
- 2) iepriekšējās elektronu čaulas ekranē kodola un ārējās čaulas elektronu savstarpējo pievilkšanos.

Periodiskās sistēmas viena perioda robežās jonizācijas enerģijai ir tendence palielināties, pieaugot kodola lādiņam, t.i., virzienā pa labi.

Šo tendenci varam izskaidrot ar to, ka virzienā pa labi:

*Elementu grupās jonizācijas enerģija samazinās virzienā no augšas uz leju, bet periodos – palielinās virzienā no kreisās puses uz labo.*



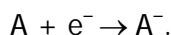
- 1) pieaug kodola lādiņš,
- 2) samazinās attālums starp ārējās čaulas elektroniem un kodolu (jo šajā virzienā samazinās atoma izmēri), tādēļ pieaug spēks, ar kādu kodols pievelk ārējās čaulas elektronus.

I.8.tabula. Pirmo triju periodu elementu jonizācijas enerģijas, kJ/mol

<b>H</b> 1310							<b>He</b> 2370
<b>Li</b> 519	<b>Be</b> 900	<b>B</b> 799	<b>C</b> 1090	<b>N</b> 1400	<b>O</b> 1310	<b>F</b> 1680	<b>Ne</b> 2080
<b>Na</b> 494	<b>Mg</b> 736	<b>Al</b> 577	<b>Si</b> 786	<b>P</b> 1060	<b>S</b> 1000	<b>Cl</b> 1260	<b>Ar</b> 1520

**Elektrontieksme.** Otrs enerģētisks raksturlielums, kas nosaka elementa īpašības ir tā *elektrontieksme*.

*Elektrontieksme raksturo enerģijas daudzumu, kāds izdalīsies, ja 1 mols elementa atomu iegūst katrs pa vienam elektronam, izveidojot negatīvus jonus:*



Pirmo triju periodu elementu elektrontieksmes uzrādītas I.9. tabulā.

Kā redzams, elektronegativitātes izmaiņas raksturs principā ir līdzīgs jonizācijas enerģijas maiņas raksturam:

- 1) elementu grupās izdalītās enerģijas daudzums samazinās virzienā no augšas uz leju, jo ar katru nākamo elektronu čaulu pieaug jaunpievienotā elektrona attālums no kodola un elektrona – kodola pievilksanas spēkus arī vairāk ekranē dziļākās elektronu čaulas,
- 2) periodos izdalītās enerģijas daudzums pieaug virzienā pa labi, jo, pirmkārt, samazinās atomu izmēri, un tādēļ elektrona un kodola savstarpējās pievilksanās spēki kļūst lielāki, otrkārt, virzienā pa labi pieaug kodola lādiņš.

*Elementu grupās elektrontieksme samazinās virzienā no augšas uz leju, bet periodos – palielinās virzienā no kreisās puses uz labo.*

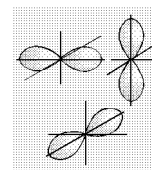
*Cēlgāzu gadījumā jaunpievienotais elektrons novietots nākamajā elektronu enerģijas līmenī, kur tas atrastos krievni tālāk no kodola. Tā rezultātā kodola pievilksanas spēki būtu mazi, turklāt uz šo jaunpievienoto elektronu darbotos stipri atgrūšanas spēki no iepriekšējām elektronu čaulām.*

Izņēmums ir cēlgāzu atomi, kuriem ārējā elektronu čaula ir pilnīgi aizpildīta. Tiem nav tieksmes pievienot papildu elektronus, jo, lai to veiktu, enerģija ir jāpievada.

Vispārējā tendence – elektrontieksmes palielināšanās virzienā pa labi – neizpildās arī otrās un piektās grupas elementiem.

Otrās grupas elementu atomiem nav tieksmes pievienot elektronus (pievienojot elektronu, enerģija nevis izdalās, bet gan tā jāpatērē) sakarā ar to, ka tiem ārējā čaulā ir pilnīgi aizpildīts *s* apakšlīmenis un pilnīgi tukšs *p* apakšlīmenis.

Piektās grupas elementiem savukārt arī ir enerģētiski izdevīga elektronu konfigurācija – līdz pusei aizpildīts ārējās čaulas  $p$  apakšlīmenis, tādēļ arī novērojama maza elektrontieksme.



I.9.tabula. Pirmo triju periodu elementu elektrontieksme, kJ/mol

<b>H</b>							<b>He</b>
-72							+21
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
-60	+18	-28	-122	+7	-142	-328	+29
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
-53	+232	-44	-120	-72	-200	-349	+39

Ievērojiet, ka enerģiju, kas izdalās, apzīmē ar minusa zīmi.

**Relatīvā elektronegativitāte.** Ķīmisko elementu jonizācijas enerģijai un to elektrontieksmei periodiskajā sistēmā ir līdzīgs izmaiņas raksturs – tās abas elementu grupās samazinās virzienā uz leju, bet periodos pieaug virzienā pa labi.

Novērtējot elementu tieksmi veidot pozitīvus vai negatīvus jonus, varam konstatēt, ka pozitīvus jonus tiecas veidot tie elementi, kuriem gan jonizācijas enerģija, gan elektrontieksme ir maza.

Šādu elementu atomi viegli atdod elektronus, bet netiecas tos pievienot, tādēļ, veidojot ķīmiskās saites ar citu elementu atomiem, iegūst pozitīvu oksidēšanas pakāpi.

Savukārt negatīvus jonus tiecas veidot tie elementi, kuriem gan jonizācijas enerģija, gan elektrontieksme ir liela.

Šādu elementu atomi viegli pievieno elektronus, bet netiecas tos atdot, tādēļ, veidojot ķīmiskās saites ar citiem elementiem, parasti iegūst negatīvu oksidēšanas pakāpi.

Izmantojot divus atsevišķus lielumus – jonizācijas enerģiju un elektrontieksmi, tomēr nav viegli visos gadījumos pareizi novērtēt, kurš no diviem elementiem, veidojoties ķīmiskajai saitei starp šo elementu atomiem, iegūs pozitīvu lādiņu, kurš – negatīvu.

Šī iemesla dēļ tika ieteikts apvienot abus lielumus vienā, kuru nosauca par *elektronegativitāti*.

**Elektronegativitāte** (EN) ir jonizācijas enerģijas un elektrontieksmes pussumma:

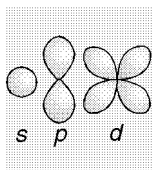
$$EN = \frac{\text{jonizācijas enerģija} + \text{elektrontieksme}}{2}$$

Praktiskai elementu elektronegativitātes novērtēšanai ir ērti lietot **relatīvo elektronegativitāti** (REN; sk. I.10. tabulu), kuru iegūst, pārējo elementu elektronegativitāti attiecinot pret kalcija vai litija

Pozitīvus jonus tiecas veidot tie elementi, kuriem gan jonizācijas enerģija, gan elektrontieksme ir maza.

Negatīvus jonus tiecas veidot tie elementi, kuriem gan jonizācijas enerģija, gan elektrontieksme ir liela.





elektronegativitāti (šo abu elementu elektronegativitāte ir praktiski vienāda). Ca un Li relatīvā elektronegativitāte ir pieņemta par 1.

Kā varam redzēt I.10. tabulā, paši elektropozitīvākie elementi (t.i., elementi ar vismazāko elektronegativitāti) ir atrodami elementu tabulas kreisajā apakšējā stūrī, bet elektronegativākie – labajā augšējā stūrī.

Aplūkojot elementus pa grupām, viselektropozitīvākie ir I grupas elementi – sārmu metāli. Daļai II grupas elementu – sārmzemju metāliem Ca, Sr un Ba elektronegativitāte ir praktiski tikpat liela kā sārmu metāliem. Sārmu un sārmzemju metāliem metāliskās īpašības izpaužas visspēcīgāk, savienojumos ar citiem elementiem to oksidēšanas pakāpes ir pozitīvas.

Relatīvo elektronegativitāti iegūst, pārējo elementu elektronegativitāti attiecinot pret kalcija vai litija elektronegativitāti.

I.10.tabula. Periodiskās sistēmas galveno apakšgrupu elementu relatīvā elektronegativitāte (REN)

<b>H</b>						
2.1						
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
0.8	1.0	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
0.8	1.0	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>
0.7	0.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2

Divi otrās grupas elementi Mg un Be atšķiras no pārējiem – to elektronegativitāte (it īpaši Be, kurš šā iemesla dēļ ir amfotērs) ir lielāka nekā sārmu un sārmzemju metāliem, un līdz ar to tiem arī mazāk izpaužas metāliskās īpašības.

Viselektropozitīvākie ir VII grupas elementi – halogēni, kuriem tādēļ ir visspilgtāk izteiktas nemetāliskās īpašības.

Pats elektronegativākais elements visā periodiskajā sistēmā ir fluors F, tādēļ jebkurš cits elements savienojumā ar fluoru iegūst pozitīvu oksidēšanas pakāpi. Šī iemesla dēļ savienojumā ar fluoru pat skābeklis iegūst pozitīvu oksidēšanas pakāpi, tādēļ fluora savienojums ar skābekli OF<sub>2</sub> ir skābekļa fluorīds, nevis fluora oksīds – elementu oksidēšanas pakāpes tajā ir fluoram –1 un skābeklim +2.

Skābeklis (REN=3,5) elektronegativitātes ziņā ieņem otro vietu periodiskajā sistēmā, tādēļ visi elementi, izņemot fluoru, veido oksīdus – savienojumus ar skābekli, kuros skābekļa oksidēšanas

pakāpe ir  $-2$ , bet otra elementa oksidēšanas pakāpe ir pozitīva, piemēram, hlora oksidā  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  hlora oksidēšanas pakāpe ir  $+7$ .

Izmantojot elementu relatīvo elektronegativitāti, var noteikt,

- kurš no elementiem to savienojumā iegūs pozitīvu, kurš – negatīvu oksidēšanas pakāpi;
- kāds ir ķīmiskās saites raksturs savienojumā.

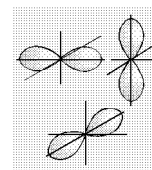
Kā redzējām iepriekš, maza elektronegativitāte ir raksturīga tiem elementiem, kuru atomi viegli atdod elektronus, bet netiecas tos pievienot. Savukārt liela elektronegativitāte raksturīga tiem elementiem, kuru atomiem grūti atraut elektronus, bet kuri tos viegli pievieno. Šo iemeslu dēļ, veidojoties ķīmiskajai saitei starp divu elementu atomiem, elektropozitīvākā elementa atoms elektronus atdod, bet elektronegatīvākais tos pievieno.<sup>1</sup> Rezultātā elektronegatīvākā elementa atoms iegūst negatīvu oksidēšanas pakāpi, bet elektropozitīvākā elementa atoms – pozitīvu oksidēšanas pakāpi.

**Oksidēšanas pakāpe** rāda, cik lielu elektronu skaitu dotais atoms ir nosacīti pievienojis vai atdevis, veidojoties savienojuma molekulai.

Tā, piemēram,  $\text{H}_2\text{O}$  molekulā skābekļa REN (3,5) ir lielāka nekā ūdeņraža REN (2,1), tādēļ ūdens molekulā ūdeņraža oksidēšanas pakāpe ir  $+1$ , jo katrs ūdeņraža atoms ir nosacīti atdevis pa 1 elektronam, bet skābekļa oksidēšanas pakāpe ir  $-2$ , jo skābekļa atoms ir nosacīti pievienojis pa 1 elektronam no katra ūdeņraža atoma.

Ūdeņraža REN ir lielāka nekā daudzu metālu REN, tādēļ metālu hidrīdos, piemēram, savienojumā  $\text{LiH}$ , ūdeņraža oksidēšanas pakāpe ir  $-1$ .

Ja saiti veidojošo elementu REN starpība ir ļoti liela, piemēram, savienojumā  $\text{NaF}$ , tad elektroni tiešām tiek pilnībā atdoti elektronegatīvākā elementa atomam, kurš kļūst par negatīvu jonu. Elektropozitīvākā elementa atoms šādā gadījuma pilnībā atdod elektronus, kļūstot par pozitīvu jonu.

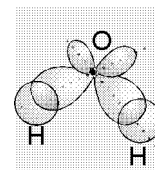


*Izmantojot elementu relatīvo elektronegativitāti, var noteikt, kurš no elementiem to savienojumā iegūs pozitīvu, kurš – negatīvu oksidēšanas pakāpi un kāds ir ķīmiskās saites raksturs savienojumā.*

<sup>1</sup> Faktiski, ja elementu elektronegativitāšu atšķirība nav ļoti liela, elektroni netiek ne pilnībā atdoti, nedz arī pilnībā pievienoti, bet gan elektronu mākoņi tiek nobīdīti uz elektronegatīvākā atoma pusi, tādēļ oksidēšanas pakāpe ir nosacīts jēdziens.

## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. No kādām elementārdaļiņām ir veidots atoma kodols?
2. Kā saprotams jēdziens "orbitāle"? Kādēļ elektronu kustību atomā nevar raksturot ar precīzi noteiktām orbitām?
3. Ko varam uzzināt, izmantojot galvenā kvantu skaitļa  $n$  vērtību?
4. Kā orbitālā kvantu skaitļa  $l$  vērtība saistīta ar orbitāles formu?
5. Saistiet magnētiskā kvantu skaitļa  $m$  vērtības ar iespējamajiem  $s$ ,  $p$  un  $d$  orbitāļu novietojumiem telpā.
6. Paskaidrojiet, kādēļ periodiskās sistēmas 1. periodā ir 2 elementi, bet 2. periodā – 8.
7. Paskaidrojiet, kādēļ periodiskās sistēmas 3. periodā ir 8 (bet ne 18) elementi, bet 4. periodā 18 (nevis 32) elementi.
8. Ievērojot Hunda likumu un Pauli principu, attēlojiet pirmo triju periodu elementu elektronu konfigurācijas.
9. Kādēļ hroma atoma elektronu konfigurācija ir Cr  $3d^5 4s^1$ , nevis  $3d^4 4s^2$ ?
10. Vai varat no dzelzs atoma elektronu konfigurācijas secināt: a) kādēļ dzelzij ir iespējama ne tikai oksidēšanas pakāpe +2, bet arī +3, b) kādēļ dzelzs atoms 2 elektronus atdod viegli, bet trešā elektrona atrašanai nepieciešams spēcīgs oksidētājs?
11. Kā un kāpēc periodiskās sistēmas grupās un periodos mainās a) atomu izmēri, b) jonizācijas enerģija, c) elektrontieksme?
12. Kura elementa atoms uzlādēties pozitīvi, kura – negatīvi, veidojoties savienojumam starp a) ūdeņradi un bromu, b) alumīniju un telūru, c) ūdeņradi un stronciju, d) indiju un sēru?

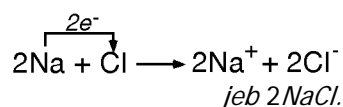


## II. ĶĪMISKĀ SAITE UN MOLEKULU UZBŪVE

### II.1. JONU SAITE UN JONU SAVIENOJUMU ĪPAŠĪBAS

Ķīmiskās saites veidošanās starp divu elementu atomiem pamatā ir atkarīga no abu elementu elektronegativitāšu starpības.

Ja elektronegativitāšu starpība ir ļoti liela, tad elektropozitīvākais elements elektronu (vai vairākus elektronus) pilnībā atdod elektronegatīvākajam elementam un elektropozitīvākā elementa atomi kļūst par pozitīviem joniem, bet elektronegatīvākā – par negatīviem joniem, piemēram:



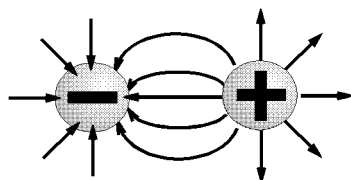
*Jonu saite veidojas starp elementiem ar stipri atšķirīgām elektronegativitātēm.*

Radušies joni ir pretēji lādēti, tādēļ tie savstarpēji pievelkas – veidojas **jonu saite**. "Tīra" jonu saite nav iespējama, tādēļ to var uzskatīt arī par kovalentās saites speciālgadījumu.

Atšķirībā no kovalentās saites, *jonu saite nav piesātināta*

Šis apgalvojums nozīmē, ka, diviem joniem savstarpēji pievelkoties, katrs no tiem vēl neizsmeļ savas iespējas pievilkt pretējas zīmes jonus: tiek noslēgta tikai daļa elektriskā lauka spēka līniju, tādēļ katrs no joniem spēj elektrostātiski pievilkt vairākus pretējas zīmes jonus (sk. II.1.att.).

*Jonu saite nav piesātināta.*

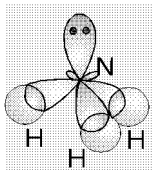


*II.1. att. Savstarpēji pievelkoties diviem pretējas zīmes joniem, noslēdzas tikai daļa no elektriskā lauka spēka līnijām*

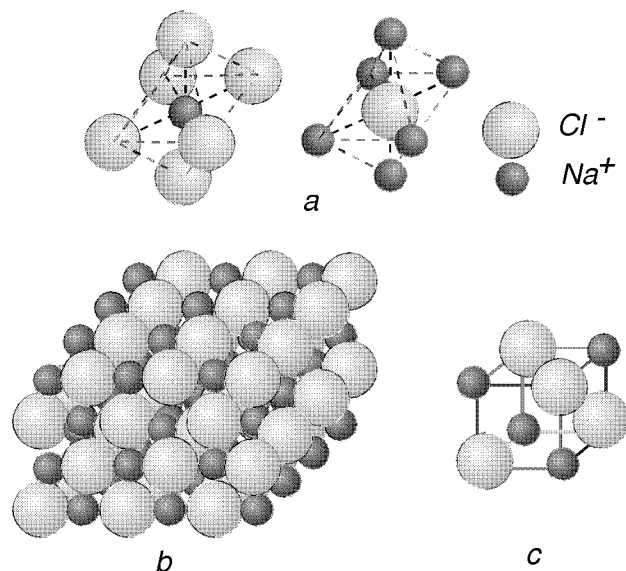
Izklāstīto iemeslu dēļ jonu savienojumi nesastāv no molekulām.

Savienojumiem ar jonu saiti parastajā temperatūrā ir raksturīgs **jonu kristālrežģis**. Joni kristālrežģī izkārtos tā, lai katrs no tiem varētu vienlaicīgi pievilkt pēc iespējas vairāk pretējas zīmes jonu.

*Jonu savienojumi nesastāv no molekulām. Tie veido jonu kristālrežģi.*



Tā, piemēram, NaCl kristālrežģī, saglabājoties hlorīdjonu un nātrija jonu skaita attiecībai 1:1, joni izkārtojas tā, ka katru nātrija jonu aptver seši hlorīdjonu un katru hlorīdjonu – seši nātrija joni (sk. II.2. att. *a* un *b*). Šajā struktūrā iespējams izdalīt kubiskas formas pamatvienības ar nātrija joniem un hlorīdjonu pretējās virsotnēs (sk. II.2. att. *c*).



II.2. att. Nātrija hlorīda kristālrežģis:  
*a* – katru nātrija jonu aptver 6 hlorīdjonu, bet katru hlorīdjonu – 6 nātrija joni; *b* – NaCl kristālrežģa fragments – jonu izvietojums plaknēs; *c* – kubiskas formas pamatvienība NaCl kristālrežģī

Tā kā jonu savienojumiem nav raksturīgi veidot molekulas, formula NaCl apzīmē vienu nātrija hlorīda **formulvienību**, kura atbilst nātrija un hlorīda jonu skaita attiecībai 1:1 nātrija hlorīda kristālrežģī. Līdzīgi formula  $\text{CaF}_2$  apzīmē vienu formulvienību kalcija fluorīda, kura kristālrežģī saskaņā ar to, ka kalcija jona lādiņš ir +2 un fluorīdiona lādiņš ir -1, kalcija jonu un fluorīdjonu skaita attiecība ir 1:2.

Jonu savienojumus izkausējot, tie kļūst šķidri, tomēr arī šķidrā stāvoklī molekulas neveidojas. Jonu savienojumu kausējumos daļēji saglabājas "tuvā" kārtība, t.i., katram vienas zīmes jonam apkārt grupējas noteikts skaits pretējas zīmes jonu, taču vairs neeksistē "tālā" kārtība, kurā, mijoties pretējas zīmes joniem, veidojas bezgalīgas<sup>1</sup> jonu plaknes.

Ļoti augstās temperatūrās, kad jonu savienojumi pāriet gāzveida stāvoklī, ir izdevies reģistrēt daļiņas, kas atbilst vienai formulvienībai, bet tās nav vienīgās daļiņas. Tā, piemēram, gāzveida stāvoklī esošā nātrija hlorīdā var reģistrēt gan NaCl, gan arī  $\text{NaCl}_2^-$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ ,  $(\text{NaCl})_2$  utt. Kā redzam, tādu daļiņu veidošanās,

<sup>1</sup> Arī ļoti maza plakne ar, piemēram,  $1\text{mm}^2$  lielu laukumu mikropasaulē ir uzskatāma par bezgalīgu, jo tajā var atrasties ap  $10^{14}$  joni.

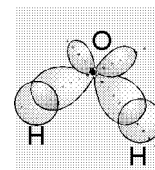
kas pēc sastāva atbilst nātrija hlorīda vienkāršākajai formulai, ir tikai viena no iespējamībām.

*Pretējas zīmes jonu skaitu, kas grupējas ap noteiktu jonu kristālā, sauc par šā jona koordinācijas skaitli<sup>1</sup>.*

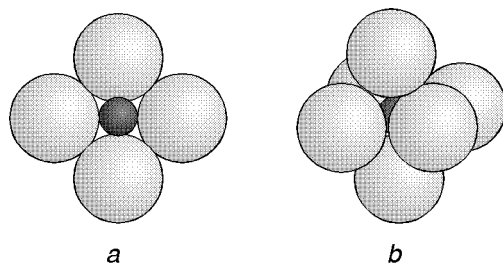
Nātrija hlorīdā gan nātrija jona, gan hlorīdjona koordinācijas skaitlis ir 6. Citos jonu kristālos koordinācijas skaitļi var būt atšķirīgi. Tā, piemēram, cēzija hlorīdā, kurš ķīmiski ir analogs nātrija hlorīdam, abu jonu koordinācijas skaitlis ir 8. To, cik pretējas zīmes jonu grupējas ap katru no joniem jonu kristālā, nosaka abu jonu izmēru attiecība.

Pretējas zīmes lādiņu savstarpējās pievilkšanās dēļ joni kristālos izkārtojas tā, lai to sakārtojums būtu iespējami blīvākais (t.i., lai katri divi pretējas zīmes joni atrastos pēc iespējas tuvāk viens otram un elektrostātiskās pievilkšanās spēki būtu vislielākie).

Ģeometrisks aprēķins rāda, ka, ja katjona un anjona izmēru attiecība ir tieši 0,414, tad četri plaknē ap katjonu izvietoti anjoni pieskaras katjonam un saskaras arī savā starpā (sk. II.3. att. a). Atliek pievienot pa vienam anjonam virs un zem šīs plaknes, un iegūstam iespējami blīvāko sakārtojumu šim gadījumam (sk. II.3. att. b). Kā redzam, šinī gadījumā tiek iegūts koordinācijas skaitlis 6.



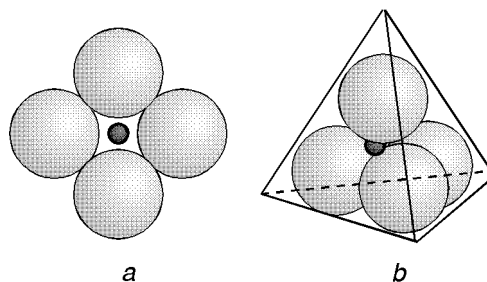
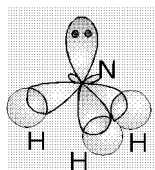
*Koordinācijas skaitlis rāda pretējas zīmes jonu skaitu, kas kristālā grupējas ap doto jonu.*



II.3. att. Jonu sakārtojums gadījumā, ja koordinācijas skaitlis ir 6:  
a – plaknē, b – telpā

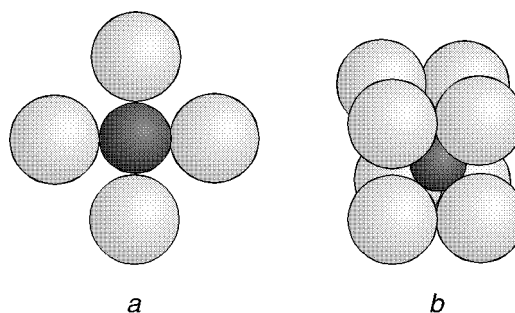
Ja katjona rādiusa attiecība par anjona rādiusu ir daudz mazāka par 0,414, tad, četriem anjoniem novietojoties plaknē un savā starpā saskaroties, izveidojas tukšums, kas ir daudz lielāks par katjona izmēru (sk. II.4. att. a). Šā iemesla dēļ četri anjoni nepaliek plaknē, bet gan "iegrozās" telpā tā, lai tukšums starp tiem būtu mazāks un tie atrastos tuvāk katjonam. Šajā gadījumā blīvākais sakārtojums izveidojas, četriem anjoniem izkārtojoties telpā *tetraedra* (regulāra trijstūra piramīda) virsotnēs, bet tetraedra centrā atrodas katjons (sk. II.4.att. b).

<sup>1</sup> Koordinācijas skaitlis parāda vienīgi to, cik pretējas zīmes jonu telpiski grupējas ap katru no joniem kristālrežģī. Koordinācijas skaitlim nav nekāda sakara ar anjonu un katjonu skaita attiecību kristālā kopumā – to nosaka abu jonu oksidēšanas pakāpes. Tā, piemēram, magnija hlorīdā magnija jona koordinācijas skaitlis ir 6, hlorīdjona koordinācijas skaitlis ir 3, bet magnija jonu un hlorīdjonu skaita attiecība kristālā atbilstoši to oksidēšanas pakāpēm ir 1:2.



II.4. att. Jonu sakārtojums gadījumā, ja katjons ir mazs:  
*a* – neblīvs 4 anjonu sakārtojums ap katjonu plaknē, *b* – blīvs tetraedrisks četrus anjonu sakārtojums ap katjonu telpā

Ja katjons ir liels un katjona rādiusa attiecība pret anjona rādiusu ir daudz lielāka par 0,414, tad, izvietojot četrus anjonus plaknē ap katjonu, tie vairs savā starpā nesaskaras (sk. II.5. att. *a*). Šāds sakārtojums būtu ļoti neblīvs, tādēļ katjons tiek "izstumts" no anjonu ielenkuma un ietverts starp diviem anjonu kvartetiem, kas atrodas paralēlās plaknēs (sk. II.5. att. *b*). Koordinācijas skaitlis šajā gadījumā ir 8.



II.5. att. Jonu sakārtējumi gadījumā, ja katjons ir liels:  
*a* – neblīvs 4 anjonu sakārtojums ap katjonu plaknē,  
*b* – blīvs 8 anjonu sakārtojums ap katjonu telpā

Koordinācijas skaitļa lielums atkarībā no katjona un anjona rādiusa attiecības redzama II.1. tabulā.

II.1. tabula. Koordinācijas skaitļa atkarība no katjona un anjona rādiusu attiecības jonu kristālos

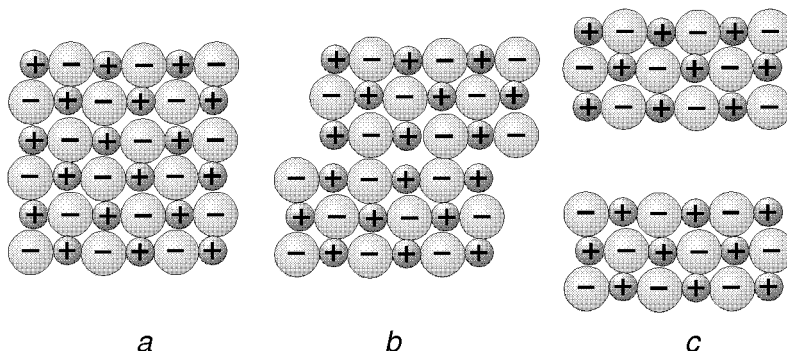
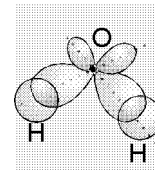
$r_{\text{katjona}}/r_{\text{anjona}}$	Koordinācijas skaitlis $n$
0,225 – 0,414	4
0,414 – 0,732	6
>0,732	8

Zinot, ka savienojumā ir jonu saite, var paredzēt vairākas tā īpašības.

Ir tādas īpašības, kuras ir kopīgas visiem jonu savienojumiem. Tās ir:

- jonu savienojumi kausējumos un šķīdumos eksistē jonu veidā;
- tiem ir augstas kušanas temperatūras;

- tiem ir liela siltumietilpība;
- tiem ir maza elektrovadītspēja un siltumvadītspēja;
- tie ir trausli.



II.6. att. Plaisu rašanās jonu kristālā mehāniskas iedarbības rezultātā

Jonu savienojumu trausluma cēloņus ilustrē II.6. attēls. Jonu kristālam deformējoties, jonu plaknes var tikt pārbīdītas attiecībā cita pret citu. Nelielas pārvietošanās rezultātā divas jonu plaknes var nobīdīties par vienu starpjonu attālumu. Tad vienādas zīmes joni nokļūst viens otram pretī un rodas spēcīgi atgrūšanās spēki, kas rada plaisu kristālā.

## II.2. KOVALENTĀ SAITE

Veidojoties kovalentajām saitēm, elektroni kļūst diviem vai vairākiem atomiem kopīgi. Vienkāršākajā gadījumā **kovalento saiti** starp diviem atomiem realizē kopīgs elektronu pāris.<sup>1</sup>

*Kovalento saiti starp atomiem realizē kopīgs elektronu pāris.*

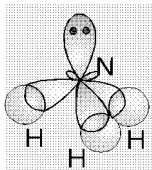
Vienkāršības dēļ izvēlēsimies ūdeņraža molekulas veidošanos. To, kādēļ kopīgs elektronu pāris saista divus ūdeņraža atomus molekulā, varam iedomāties šādi. Kamēr abi atomi atrodas tālu viens no otra, katra atoma kodols var elektrostātiski pievilkt tikai savu elektronu. Atomiem tuvinoties, sāk darboties dažādi pretēji vērsti spēki – gan pievilkšanās, gan atgrūšanās spēki:

<sup>1</sup> Kā tālāk redzēsim, šāds priekšstats par kovalento saiti daudzos gadījumos ļauj ļoti labi aprakstīt izveidojušos molekulu uzbūvi, tomēr jāatzīst, ka

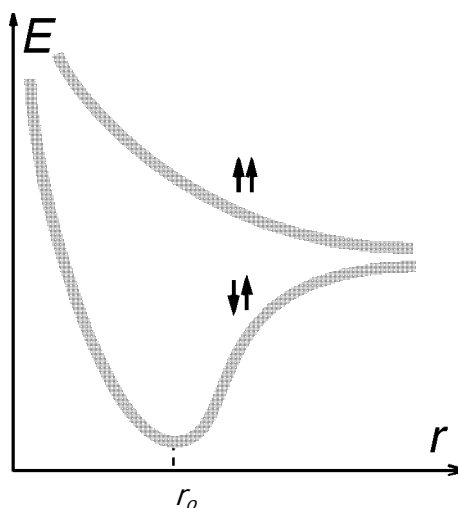
1) ne vienmēr ir nepieciešams elektronu pāris; atsevišķos gadījumos saiti var realizēt viens elektrons, kurš kļuvis kopīgs abiem atomiem. Tā, piemēram, daļiņā  $H_2^+$  – ūdeņraža molekulārajā jonā – saiti realizē viens elektrons. Ūdeņraža molekulārais jons ir ļoti reaģētspējīga daļiņa, tā ārkārtīgi ātri iesaistās ķīmiskās reakcijās un izzūd, bet tai nepiemīt tendence sairt, veidojot ūdeņraža atomu un ūdeņraža jonu.

2) ne vienmēr kopīgie elektroni saista tikai divus atomus – ir gadījumi, kad saiti veidojošie elektroni kļūst kopīgi lielākam atomu skaitam, veidojas delokalizētā saite.





- savstarpēji elektrostātiski atgrūžas abu atomu kodoli, kuri ir pozitīvi lādēti;
- savstarpēji atgrūžas arī abu atomu elektroni, kuriem ir vienādas zīmes lādiņš;
- atomu kodoliem rodas iespēja pievilkt ne tikai savu, bet arī otra atoma elektronu;
- elektronu pāra atrašanās starp atomu kodoliem ekranē to atgrūšanos, tāpēc atgrūšanās spēki vājinās.



II.7. att. Potenciālās enerģijas maigā, tuvinoties diviem ūdeņraža atomiem:  $r$  – starpkodolu attālums,  $r_0$  – līdzsvara starpkodolu attālums  $H_2$  molekulā

Ja abu atomu elektronu spini ir vienādi vērsti, atomiem tuvojoties, sistēmas potenciālā enerģija arvien palielinās.

Ja elektronu spini ir pretēji, tad, atomiem tuvinoties, sistēmas potenciālās enerģijas līknē veidojas minimums un ir enerģētiski izdevīgi rasties molekulai.

To, kuri no spēkiem – pievilkšanās vai atgrūšanās – gūst pārsvaru, nosaka elektronu spini (sk. II.7. att.). Ja elektronu spini ir pretēji, tad atomu tuvināšanās rezultātā sistēmas kopējā enerģija samazinās, un veidojas molekula. Ja elektronu spini ir vienādi vērsti, tad atomu tuvināšanās rezultātā sistēmas kopējā enerģija pieaug un molekula neveidojas.

Kā redzams, ja abu atomu elektronu spini ir vienādi vērsti, atomiem tuvojoties, molekulai nav iemesla veidoties, – sistēmas kopējā enerģija arvien palielinās. Ja elektronu spini ir pretēji, tad, atomiem tuvinoties (samazinoties starpkodolu attālumam  $r$ ), sistēmas potenciālā enerģija sāk samazināties. Atomiem nonākot ļoti tuvu vienam pie otra, neizbēgami sāk dominēt abu kodolu savstarpējās atgrūšanās spēki, un sistēmas kopējā enerģija no jauna sāk strauji pieaugt. Šajā gadījumā sistēmas potenciālās enerģijas līknē veidojas minimums.

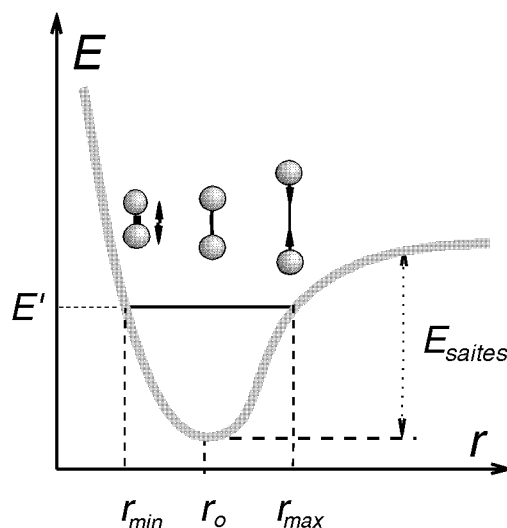
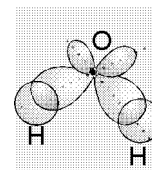
Tā kā dabā jebkura sistēma tiecas uz stāvokli ar minimālu enerģiju,<sup>1</sup> sistēmas kopējās enerģijas minimālajai vērtībai atbilst noteikts līdzsvara attālums starp kodoliem, kuru sauc arī par ķīmiskās **saites garumu** molekulā.

Atomi molekulās atrodas nepārtrauktā svārstību kustībā, tādēļ reālais attālums starp atomiem molekulā tikai vidēji laikā ir vienāds

Ķīmiskās saites garums ir līdzsvara attālums starp ķīmiski saistītu atomu kodoliem.

<sup>1</sup> Precīzāk – ar minimālu *brīvo* enerģiju.

ar saites garumu. Reālos laika momentos atomi gan pievirzās tuvāk viens pie otra (tad pārsvaru gūst atgrūšanās spēki, un starpkodolu attālums atkal palielinās), gan arī atvirzās viens no otra tālāk par līdzsvara attālumu (tad pārsvaru gūst pievilkšanās spēki, un kodoli sāk atkal tuvināties).



Atomi molekulā atrodas nepārtrauktā svārstību kustībā, tādēļ attālums starp atomiem molekulā tikai vidēji laikā ir vienāds ar saites garumu.

II.8. att. Saites garums  $r_0$  kā līdzsvara attālums starp atomiem molekulā

Tiecoties uz enerģijas minimumu, molekula teorētiski to varētu sasniegt, un tad starpatomu attālums būtu nemainīgs un vienāds ar  $r_0$ . Reālā temperatūrā, kas lielāka par absolūtās nulles temperatūru, molekulas enerģija  $E'$  ir lielāka par minimālo iespējamo (molekula atrodas uz noteikta svārstību enerģijas līmeņa  $E'$ ). Kā redzam II.8. attēlā, noteiktai enerģijas vērtībai uz līknes atbilst divas dažādas starpkodolu attāluma vērtības  $r_{min}$  un  $r_{max}$ . Molekulai svārstoties, starpkodolu attālums mainās no  $r_{min}$  līdz  $r_{max}$ , bet vidēji laikā tas ir vienāds ar līdzsvara attālumu – saites garumu  $r_0$ .

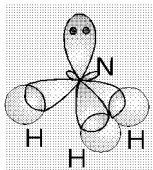
Attēlā varam redzēt arī **saite enerģijas** lielumu.

*Par saites enerģiju sauc enerģijas daudzumu, kas izdalās, veidojoties saitei starp diviem atomiem.*

Attiecīgi tikpat liels enerģijas daudzums jāpievada, lai ķīmisko saiti sarautu. Saite enerģija ir enerģijas starpība starp divām sistēmas kopējās enerģijas vērtībām – enerģijas vērtību stāvoklī, kad abi atomi atrodas pietiekami tālu viens no otra, lai nejustu viens otra iedarbību,<sup>1</sup> un enerģijas vērtību stāvoklī, kad starp atomiem izveidojusies ķīmiskā saite un tie atrodas saites garuma attālumā  $r_0$  viens no otra.

Abu galveno ķīmisko saiti raksturojošo lielumu savstarpējā sakarība ir šāda:

<sup>1</sup> Šis stāvoklis uz enerģijas līknes meklējams lielos starpkodolu attālumos, kad attāluma palielināšana starp kodoliem vairs nemaina sistēmas kopējās enerģijas vērtību.



Jo stiprāka ir ķīmiskā saite, jo mazāks tās garums

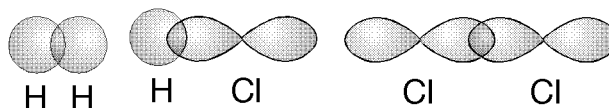
Atomiem savienojoties molekulā, elektroni sāk kustēties pa jaunām – molekulārajām orbitālēm. Šo orbitāļu īpašību atrašana ir ļoti sarežģīts uzdevums, tādēļ katram konkrētajam gadījumam jāatrod piemērotākā tuvināta risinājuma metode

*jo lielāka ir saites enerģija, jo tuvāk atomi atrodas viens pie otra, t.i., jo mazāks ir saites garums.*

Lai izskaidrotu molekulu uzbūvi – noteiktu atomu atrašanās vietas molekulā, to savstarpējā izvietojuma leņķus, molekulas izmērus, polaritāti utt., jāatrod, pa kādām orbitālēm elektroni kustas tad, kad no atomiem izveidojusies molekula. Atomiem savienojoties molekulā, elektroni sāk kustēties pa jaunām – **molekulārām orbitālēm**.

Molekulāro orbitāļu izvietojumu, formu un elektronu blīvuma sadalījumu pašreizējā datortehnikas attīstības līmenī precīzi var aprēķināt tikai pašām vienkāršākajām molekulām. Šī iemesla dēļ jau mūsu gadsimta 20. un 30. gados tika likti pamati divām atšķirīgām tuvinātām kvantu mehānikas metodēm: valences saišu metodei un molekulāro orbitāļu metodei.

**Valences saišu metodē** tiek uzskatīts, ka atomārās orbitāles principā saglabājas arī molekulā. Molekulārā orbitāle veidojas, pārklājoties abām atomārajām orbitālēm. Pa šādi izveidoto molekulāro orbitāli pārvietojas abiem atomiem kopīgais elektronu pāris.



II.9. att. Molekulāro orbitāļu veidošanās, pārklājoties atomu orbitālēm

Tā, piemēram, veidojoties ūdeņraža molekulai, pārklājas abu ūdeņraža atomu  $1s$  orbitāles, veidojoties hlorūdeņraža molekulai, pārklājas ūdeņraža atoma  $1s$  orbitāle un viena no hlora atoma  $3p$  orbitālēm (tā, uz kuras atrodas nesapārotais elektrons), bet, veidojoties hlora molekulai, pārklājas abu hlora atomu  $3p$  orbitāles (sk. II.9.att.).

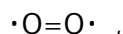
**Molekulāro orbitāļu metodē** tiek uzskatīts, ka, atomu kodoliem tuvinoties un veidojoties molekulai, atomārās orbitāles vairs nepastāv, veidojas pilnīgi jaunas molekulārās orbitāles. Šāda pieeja ir sarežģītāka, veicot aprēķinus, kas ļauj atrast orbitāļu formu, izmērus un elektronu blīvuma sadalījumu tajās.

Otra principiāla atšķirība starp abām metodēm ir pieejā skaidrojumam par **saites kārtu**. Valences saišu metodē saites veidošanās balstās uz abiem atomiem kopīga elektronu pāra izveidošanu, t.i., pēc valences saišu metodes priekšstatiem, molekulārajā orbitālē noteikti jāatrodas 2 elektroniem. Ja divi atomi izveido vienu kopīgu elektronu pāri, tad starp tiem ir *vienkārša* saite, ja divi atomi izveido divus kopīgus elektronu pārus, starp tiem veidojas *divkārša* saite (kā, piemēram, starp

skābekļa un sēra atomiem SO<sub>2</sub> molekulā), ja kopīgie elektronu pāri ir trīs, tad saite ir *trīskārša*, kā, piemēram, N<sub>2</sub> molekulā. Valences saišu metode neparedz, ka saite starp diviem atomiem varētu būt ar daļveida kārtu. Molekulāro orbitāļu metodē daļveida saites kārtā ir iespējama. Tā, piemēram, veidojoties saitei starp vienu ūdeņraža atomu un vienu ūdeņraža jonu, izveidojas molekulārā orbitāle, kurā novietojas viens elektrons (ūdeņraža atomam ir viens elektrons, bet ūdeņraža jonam H<sup>+</sup> – neviena). Šādā gadījumā saites kārtā ir 1/2 – viens elektrons ir puse no elektronu pāra. Šādi izveidojusies daļiņa – ūdeņraža molekulārais jons H<sub>2</sub><sup>+</sup> tiešām ir iespējama. Tā gan ir ļoti reaģētspējīga, taču tā neuzrāda tieksmi sabrukt atpakaļ par ūdeņraža jonu un ūdeņraža atomu.

Pēc valences saišu metodes priekšstatiem, molekulās nevajadzētu būt nesapārotiem elektroniem, jo pati molekulu rašanās no atomiem notiek, izmantojot nesapārotos elektronus un veidojoties kopīgiem elektronu pāriem. No valences saišu metodes viedokļa skābekļa molekulā O<sub>2</sub> saites kārtā ir 2 un tajā nevajadzētu būt nesapārotiem elektroniem (skābekļa atoma elektronu konfigurācija ir O  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$ ), pēc valences saišu metodes priekšstatiem saites veidotos, pārklājoties pa divām no katra skābekļa atoma *p* orbitālēm).

Molekulāro orbitāļu metode parāda, ka faktiski skābekļa molekulā molekulārās orbitāles veidojas tā, ka divi no saiti realizējošajiem elektroniem novietojas katrs savā molekulārajā orbitālē (nevis abi vienā, veidojot elektronu pāri). Līdz ar to skābekļa molekulā ir divi nesapāroti elektroni. Ja šis fakts ir nozīmīgs konkrētas parādības izprašanai, skābekļa molekulu var attēlot arī šādi:

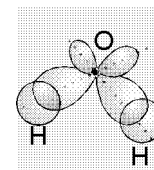


ar punktiem norādot nesapārotos elektronus.<sup>1</sup>

Kā redzam, ir gadījumi, kad molekulāro orbitāļu metode molekulu veidošanos apraksta pareizāk nekā valences saišu metode. Tomēr lielākajā daļā gadījumu valences saišu metodes priekšstatu izmantošana arī noved pie pareiza rezultāta, turklāt valences saišu metode ir daudz vienkāršāka. Šī iemesla dēļ tālākais šīs nodaļas izklāsts būs balstīts uz valences saišu metodes priekšstatiem.

**Valences saišu metodes pamattēzes.** Pamattēzes, uz kurām balstās valences saišu metode, ir šādas:

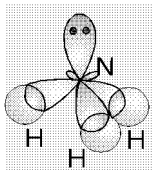
- kovalento saiti starp diviem atomiem realizē abiem atomiem kopīgs elektronu pāris, kurā abu elektronu spini ir pretēji;



*Valences saišu metodē uzskata, ka molekulārās orbitāles veidojas, pārklājoties abu atomu atomārajām orbitālēm. Šāda pieeja vienkāršo uzdevumu, jo atomāro orbitāļu formas ir zināmas.*

*Molekulāro orbitāļu metodē uzskata, ka molekulā atomārās orbitāles vairs nepastāv, tādēļ molekulāro orbitāļu formas atrašana ir sarežģītāka, taču dod precīzākus rezultātus.*

<sup>1</sup> Nesapārotu elektronu klātbūtne skābekļa molekulā izskaidro to, kāpēc skābeklis mēdz veidot peroksīdus (ūdeņraža peroksīdu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, metālu peroksīdus, organiskos peroksīdus R-O-O-H vai R-O-O-R). Šie savienojumi rodas, skābekļa molekulai izmantojot savus nesapārotos elektronus.



*Kovalento saiti raksturo tās enerģija, garums, virziens un polaritāte.*

- kopīgais elektronu pāris izveidojas, abām atomārajām orbitālēm pārklājoties,<sup>1</sup> turklāt, jo vairāk abas orbitāles pārklājas, jo stiprāka ir izveidojusies saite;
- atomāro orbitāļu pārklāšanās rezultātā starp abu atomu kodoliem izveidojas paaugstināta elektronu blīvuma zona, kura ekranē atomu kodolu savstarpējo atgrūšanos;
- izveidojusies ķīmiskā saite ir piesātināta, t.i., molekulārajā orbitālē, tāpat ka atomārajās, var atrasties ne vairāk par diviem elektroniem, kuru spiniem jābūt pretējiem;<sup>2</sup>
- ķīmiskā saite telpā starp abiem atomiem izveidojas tajā virzienā, kurā ir iespējama vislielākā abu atomu orbitāļu pārklāšanās.

**Kovalentās saites raksturlielumi.** Svarīgākie kovalentās saites raksturlielumi ir šādi:

- saites garums (līdzsvara attālums starp atomu kodoliem);
- saites enerģija (enerģijas daudzums, kas jāpievada, lai saiti sarautu);
- saites virziens (kovalentā saite izveidojas tajā telpiskajā virzienā, kurā abu atomu orbitāļu pārklāšanās ir vislielākā);
- saites polaritāte (kura ir atkarīga no atomu relatīvajām elektronegativitātēm).

### II.2.1. ĶĪMISKĀ ELEMENTA KOVALENCE (VĒRTĪBA)

*Kovalento saišu skaitu, ko kāda ķīmiskā elementa atoms izveido ķīmiskajā savienojumā, sauc par šā elementa kovalenci jeb vērtību.*

Elementa kovalenci (vērtību) nedrīkst jaukt ar tā oksidēšanas pakāpi, kas ir elektronu skaits, ko elementa atoms ir nosacīti pievienojis vai atdevis, rodoties ķīmiskajam savienojumam. Pārpratumi rodas galvenokārt tādēļ, ka lielā daļā gadījumu kovalence un oksidēšanas pakāpe skaitliski pēc moduļa sakrīt, piemēram, slāpeklim  $\text{NH}_3$  molekulā ir kovalence 3 un oksidēšanas pakāpe -3. Tomēr jāņem vērā, ka kovalence ir skaitlis bez zīmes, tā nevar būt negatīva, jo atoms nevar veidot, teiksim, -2 kovalentās saites, kamēr oksidēšanas pakāpe var būt gan pozitīva, gan negatīva.

<sup>1</sup> Atomārajām orbitālēm pārklājoties, abi elektroni sāk kustēties pa izveidoto molekulāro orbitāli. Veidojoties saitei, parasti katrs no atomiem saites veidošana piedalās ar vienu orbitāli un vienu elektronu. Tomērvar būt arī tā, ka viens no atomiem (donors) saites veidošanā piedalās ar orbitāli un elektronu pāri, kurš aizņem šo orbitāli, bet otrs (akceptors) saites veidošanā piedalās tikai ar tukšu orbitāli. Arī šajā gadījumā, izveidojoties saitei, elektronu pāris sāk kustību pa visu pārklāšanās rezultātā izveidoto molekulāro orbitāli, t.i., ap abu atomu kodoliem

<sup>2</sup> Citiem vārdiem sakot, Pauli princips ir spēkā ne tikai atomu, bet arī molekulu līmenī.

Tā, piemēram, ūdeņraža kovalence HCl molekulā ir 1, jo ūdeņradis veido vienu ķīmisko saiti ar hloru, slāpekļa kovalence NH<sub>3</sub> molekulā ir 3 utt. Daudzos gadījumos abi lielumi nesakrīt pat pēc moduļa, piemēram, slāpekļa kovalence amonija jonā NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ir 4, bet tā oksidēšanas pakāpe ir -3. Slāpekļskābes HNO<sub>3</sub> molekulā savukārt slāpekļa oksidēšanas pakāpe ir +5, bet tā kovalence ir 4.

Aplūkojot dažādus viena un tā paša elementa veidotos ķīmiskos savienojumus, varam pārliecināties, ka daži elementi visos savienojumos uzrāda vienu un to pašu kovalenci, bet lielai daļai elementu vērtības dažādos savienojumos var būt dažādas.

Tā, piemēram, oglekļa iespējamā kovalence ir 2 vai 4, bet tā nevar būt 1 vai 3. Fosforam savukārt ir iespējama kovalence 3 un 5, bet nav iespējama – 2 un 4.

*Vislielāko kovalento saišu skaitu, ko var izveidot kāda ķīmiska elementa atoms, sauc par šā elementa maksimālo kovalenci.*

Turpmākajā izklāstā centīsimies rast atbildi uz šādiem jautājumiem.

- Kā uzzināt elementa iespējamās vērtības?
- Pēc kādām likumbām tās mainās?
- Kā uzzināt, cik liela ir kāda elementa maksimālā kovalence?

### II.2.2. KOVALENTĀS SAITES VEIDOŠANĀS MEHĀNISMI

**Apmaiņas mehānisms.** Kovalentā saite visbiežāk veidojas pēc t. s. apmaiņas mehānisma.

*Kovalentajai saitei veidojoties pēc apmaiņas mehānisma, katrs no abiem atomiem saites veidošanā piedalās ar orbitāli, uz kuras atrodas nesapārots elektrons, turklāt abu elektronu spini ir pretēji.*

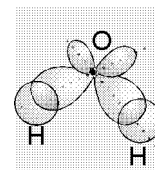
Molekulārā orbitāle izveidojas, abām atomārajām orbitālēm pārklājoties, un pa to sāk pārvietoties abi elektroni. Mehānismu sauc par apmaiņas mehānismu tādēļ, ka pēc saites izveidošanās vairs nevar noteikt, kurš no elektroniem kuram atomam sākotnēji piederējis. Kovalentās saites veidošanās piemēri pēc apmaiņas mehānisma ir visi II.9. attēlā parādītie gadījumi.

#### Donorakceptora mehānisms.

*Kovalentajai saitei veidojoties pēc donorakceptora mehānisma, viens no elementiem saites veidošanā piedalās ar orbitāli, uz kuras atrodas elektronu pāris (šis elements tiek saukts par donoru), bet otrs – ar tukšu orbitāli (šis elements tiek saukts par akceptoru).*

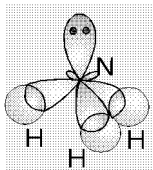
Donorakceptora mehānisma gadījumā molekulārā orbitāle tāpat veidojas, abām atomārajām orbitālēm pārklājoties, un donora elektronu pāris sāk pārvietoties pa visu molekulāro orbitāli.

Uzreiz atzīmēsim svarīgu faktu, ka saites veidošanās pēc donorakceptora mehānisma sākas tikai tad, kad abi saiti veidojošie



*Saitei veidojoties pēc apmaiņas mehānisma, katrs no abiem atomiem saites veidošanā piedalās ar orbitāli un nesa-pārotu elektronu.*

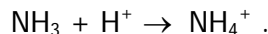
*Saitei veidojoties pēc donor-akceptora mehānisma, viens no atomiem piedalās ar orbitāli un elektronu pāri, bet otrs – tikai ar tukšu orbitāli.*



Atoms vispirms izmanto visas iespējas veidot saites pēc apmaiņas mehānisma un tikai pēc tam sāk veidot saites, izmantojot donorakceptora mehānismu.

atomi jau izsmēlušī iespējas veidot kovalentās saites pēc apmaiņas mehānisma.

Iepazīsimies ar amonija jona veidošanos no amonjaka molekulas un ūdeņraža jona:



Slāpekļa elektronu konfigurācija ir  $2s^2 2p^3$  jeb N  $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ . Veidojoties amonjaka molekulai, slāpekļa atoma  $p$  orbitāles pārklājas ar triju ūdeņraža atomu  $s$  orbitālēm, abiem elementiem tādējādi izsmēlot saites veidošanās iespējas pēc apmaiņas mehānisma:



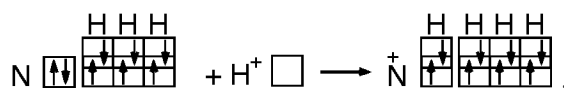
Slāpeklim saglabājas nedalītais elektronu pāris. Ja jāuzsver nedalītā elektronu pāra klātesamība amonjaka molekulā, tad nedalīto elektronu pāri attēlo ar punktiņu pāri:



Donors var būt atoms vai jons, kura elektronapvalka ārējā enerģijas līmenī ir nedalīts elektronu pāris.

Akceptors var būt atoms vai jons, kura elektronapvalka ārējā enerģijas līmenī ir brīva orbitāle.

Amonjaka molekulas slāpekļa atoms var izmantot šo nedalīto elektronu pāri saites veidošanai pēc donorakceptora mehānisma. Saite var veidoties starp amonjaka molekulas slāpekļa atomu un ūdeņraža jonu, kuram ir tukša  $1s$  orbitāle:



Līdz ar to slāpekļa nedalītais elektronu pāris kļūst kopīgs ūdeņraža un slāpekļa atomiem.

Faktiski amonija jonā visi ūdeņraža atomi kļūst līdzvērtīgi – tie atrodas pilnīgi vienādā attālumā no slāpekļa atoma kodola un ir simetriski izkārtoti attiecībā pret to, bet pozitīvais lādiņš, kurš iepriekš “piederēja” ūdeņraža jonam, ir pārvietojies uz slāpekļa atomu.

Savienojumi, kuros atomam piemīt lielākā iespējamā kovalence pēc apmaiņas mehānisma, parasti ir labi pazīstami, bet iespēju veidot saites pēc donorakceptora mehānisma atoms izmanto tikai īpašos apstākļos. Tikko minētā fakta dēļ mēdz runāt par atoma **valenci** (vērtību) un **papildu jeb paplašināto valenci**, ar pēdējo apzīmējot tās atoma vērtības, kuras parādās papildu, kad atoms izmanto donorakceptora mehānismu.

Tā, piemēram, skābekļa izplatītākā vērtība ir 2. Skābekļa atoma elektronu konfigurācija ar diviem nedalītajiem elektronu pāriem rāda arī, ka tas spēj paplašināt savu kovalenci līdz 4, veidojot donorakceptora saites, taču šinī gadījumā donorakceptora saites veidošanās piemērus atrast ir grūtāk.

## II.2.3. ELEMENTU VEIDOTO KOVALENTO SAIŠU SKAITS

**Saites veidošanās pēc apmaiņas mehānisma.** Ķīmiska elementa zemākā iespējamā kovalence ir vienāda ar nesapāroto elektronu skaitu šā elementa atoma pamatstāvokļa elektronu konfigurācijā (t.i., tajā attiecīgā elementa atoma elektronu konfigurācijā, kuru pazīstam līdz šim).

Tā, piemēram, sēra atoma elektronu konfigurācijā  $S 3s^2 3p^4$  ir divi nesapāroti elektroni:



tāpēc sēra zemākā kovalence ir 2. Tā, piemēram, sērūdeņraža molekulā  $H_2S$  sēra atoms veido divas kovalentās saites ar ūdeņraža atomiem.

Ja attiecīgā atoma pamatstāvokļa elektronu konfigurācijā ir gan aizpildītas, gan tukšas orbitāles, tad, saņemot nelielu enerģijas porciju, atoms var pārnest elektronu no aizpildītās orbitāles uz tukšo (pāriet **ierosinātā stāvoklī**), tādējādi palielinot savu nesapāroto elektronu skaitu un attiecīgi arī kovalenci.

Piemēram, oglekļa atoma pamatstāvokļa elektronu konfigurācija ir  $2s^2 2p^2$  jeb



Kā redzams, pamatstāvoklī oglekļa atomam ir divi nesapāroti elektroni – un tādēļ tā kovalence ir 2. Absorbējot visai nelielu enerģijas porciju, oglekļa atoms var pārnest vienu elektronu no  $s$  orbitāles uz tukšo  $p$  orbitāli un pāriet ierosinātā stāvoklī:

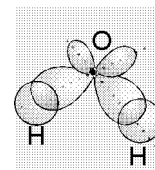


Ierosinātā stāvoklī oglekļa atomam ir 4 nesapāroti elektroni un tā kovalence ir 4. Ogleklim kovalence 4 ir vērojama, piemēram, metānā  $CH_4$ .

Ja atomam ārējā elektrona enerģijas līmenī ir vairākas pilnīgi aizņemtas orbitāles un vairākas tukšas orbitāles, tad uz tukšu orbitāli iespējams pārnest otru, trešo utt. elektronu, tādējādi atoms pāriet otrajā, trešajā utt. ierosinātajā stāvoklī, attiecīgi iegūstot jaunas kovalences iespējas.

Tātad kāda elementa atoma iespējamo kovalenci nosaka šādā secībā:

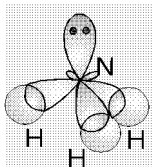
- zemākā kovalence atrodama kā nesapāroto elektronu skaits pamatstāvoklī,
- ja atomam ir tukšas orbitāles un nedalīti elektronu pāri, tālākās vērtības iegūstamas, atomam pārejot ierosinātā stāvoklī un sadalot elektronu pārus,
- kad visas apmaiņas mehānisma iespējas izsmeltas, kovalenci iespējams palielināt ar saites veidošanu pēc donorakceptora mehānisma. Ja atomam vēl atlikuši nedalītie elektronu pāri, tas var piedalīties saites veidošanā kā donors, bet, ja tam atlikušas tukšas orbitāles, – kā akceptors.



*Nesapāroto elektronu skaits atoma pamatstāvokļa elektronu konfigurācijā rāda elementa zemāko iespējamo kovalenci.*

*Ja atoma pamatstāvokļa elektronu konfigurācijā ir gan aizpildītas, gan tukšas orbitāles, tad attiecīgajam elementam ir iespējamās vairākas kovalences. Atomam pārejot ierosinātā stāvoklī, elektrons tiek pārnestis no aizpildītās orbitāles uz tukšu, tādējādi palielinot nesapāroto elektronu skaitu par 2.*



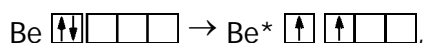


Tālāk izsekosim iespējamās kovalences noteikšanai vairākos periodiskās sistēmas periodos.

**Periodiskās sistēmas otrais periods.** Litijs Li ir pirmais elements šajā periodā. Tā elektronu konfigurācija ir  $2s^1 2p^0$  jeb Li  $\uparrow \square \square \square$ . Vienīgā iespējamā kovalence pēc apmaiņas mehānisma litijam ir 1. Litijs var palielināt savu kovalenci, izmantojot savas trīs tukšās orbitāles un veidojot saites pēc donorakceptora mehānisma. Tādēļ litija maksimālā kovalence ir 4. Šādu litija kovalenci varam vērot, piemēram, litija jona hidratācijas kompleksos ūdens šķīdumos.

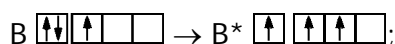
*Litija jona* elektronu konfigurācija ir  $2s^0 2p^0$  jeb  $\text{Li}^+ \square \square \square$ , jo vienīgais elektrons jau ir atdots. Tādēļ litija jona hidratācijas kompleksā  $\text{Li}[\text{H}_2\text{O}]_4^+$  vai citos litija kompleksos (piemēram,  $\text{LiF}_4^{3-}$ ) litija kovalence ir 4.

Berilijs Be. Berilija pamatstāvokļa elektronu konfigurācija ir  $2s^2 2p^0$  jeb Be  $\uparrow\downarrow \square \square \square$ . Šādā stāvoklī berilijam nav nesapārotu elektronu, taču tas viegli nonāk ierosinātā stāvoklī:



kurā berilijam ir divi nesapāroti elektroni. Tādējādi raksturīgākā berilija kovalence ir 2. Ar atlikušo divu tukšo orbitāļu palīdzību berilijs var palielināt savu kovalenci līdz 4. Berilija kovalence 4 vērojama, piemēram, savienojumā  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ .

Bors B. Bora elektronu konfigurācija pamatstāvoklī ir B  $\uparrow\downarrow \uparrow \square \square$ , t.i., pamatstāvoklī boram ir viens nesapārots elektrons. Kovalence 1 gan boram nav raksturīga, jo nepieciešams ļoti niecīgs enerģijas daudzums, lai bors pārietu ierosinātā stāvoklī un tā kovalence kļūtu 3:



kā tas novērojams, piemēram, savienojumā  $\text{BF}_3$ , kurā bora atoms ir izveidojis 3 kovalentās saites ar trim fluora atomiem:<sup>1</sup>



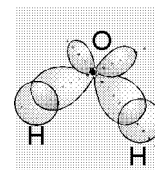
Kā redzam, bora atomam pēc triju kovalento saišu izveidošanas vēl atliek tukša elektronu orbitāle. Šo orbitāli bora atoms var izmantot savas kovalences paplašināšanai, darbojoties kā akceptors. Fluorīdjonā fluoram elektronu konfigurācija ir  $\text{F}^- 2s^2 2p^6$  jeb F  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ , t.i., fluoram ir četri nedalītie elektronu pāri. Viens no fluorīdiona nedalītajiem elektronu pāriem tiek izmantots donorakceptora saites veidošanai ar  $\text{BF}_3$  molekulas bora atomu:



<sup>1</sup> Fluoram tiek parādīta tikai tā  $p$  orbitāle, uz kuras atrodas nesapārotais elektrons.

Izveidotajā  $\text{BF}_4^-$  jonā bora kovalence ir 4.

Ogleklis C. Oglekļa atoma elektronu konfigurācija pamatstāvoklī ir  $2s^2 2p^2$  jeb



Kā redzams, pamatstāvoklī oglekļa atomam ir divi nesapāroti elektroni un tādēļ tā kovalence ir 2. Absorbējot visai nelielu enerģijas porciju, oglekļa atoms var pārņemt vienu elektronu no  $s$  orbitāles uz tukšo  $p$  orbitāli un pāriet ierosinātā stāvoklī



tādējādi veidojot četras kovalentās saites pēc apmaiņas mehānisma. Oglekļa atomam nav iespējas palielināt kovalenci, jo pēc 4 kovalento saišu izveidošanas tam neatliek ne tukšas orbitāles, ne nedalīti elektronu pāri.

Slāpekļis N. Slāpekļa atoma elektronu konfigurācija ir  $2s^2 2p^3$  jeb N  $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ , t.i., tas spēj veidot 3 kovalentās saites pēc apmaiņas mehānisma un pēc tam atlikušo nedalīto elektronu pāri izmantot kā donora saites veidošanai pēc donorakceptora mehānisma. Slāpeklim un turpmākajiem 2. perioda elementiem nav iespējas pāriet ierosinātā stāvoklī un sadalīt atlikušos elektronu pārus, jo nav tukšu orbitāļu ārējā enerģijas līmenī. Tātad slāpekļa iespējamās kovalentās vērtības ir 3 un 4.

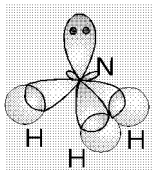
Šajā sakarībā pievērsīsimies slāpekļskābes molekulas  $\text{HNO}_3$  struktūrai un pārliecināsimies, ka tas ir viens no tiem gadījumiem, kuros atoma oksidēšanas pakāpe skaitliski nesakrīt ar tā kovalenci (vērtību).

Ievērojot ūdeņraža oksidēšanas pakāpi +1 un skābekļa oksidēšanas pakāpi -2, vienkāršs aprēķins rāda, ka slāpekļa oksidēšanas pakāpe  $\text{HNO}_3$  molekulā ir

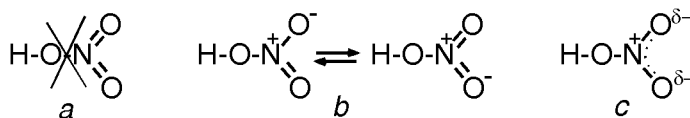
$$n = -[+1 + 3(-2)] = +5.$$

Zīmējot pierasto struktūrformulas veidu, kurā ūdeņraža atoms pievienots slāpekļa atomam caur skābekļa atomu, bet atlikušie divi skābekļa atomi ir tieši saistīti ar slāpekļa atomu, iegūstam nereālu slāpekļskābes struktūru, kurā slāpekļa vērtībai it kā vajadzētu būt 5, kas, kā mēs tikko uzzinājām, nav iespējams (sk. II.10. att. a). Slāpekļskābes molekulas uzbūvi varam izskaidrot šādi.  $\text{HNO}_3$  struktūrā viens no slāpekļa atoma elektroniem ir pilnībā atdots skābekļa atomam (sk. II.10. att. b). Slāpekļa atoms veido kovalentās saites, atrazdamies jona  $\text{N}^+$  formā (elektronu konfigurācija  $\text{N}^+ \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ ), bet viens no tiem skābekļa atomiem, kuri saistīti tikai ar slāpekļa atomu, ir  $\text{O}^-$  formā (elektronu konfigurācija  $\text{O}^- \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ ).

Slāpekļis  $\text{N}^+$  formā kļūst spējīgs veidot četras kovalentās saites, bet skābekļis  $\text{O}^-$  formā – vienu. Tie divi skābekļa atomi, kuri nav saistīti ar ūdeņraža atomu, faktiski molekulā ir līdzvērtīgi, tādēļ pastāv līdzsvars starp b gadījumā attēlotajām formām, t.i., liekais



elektrons daļu laika atrodas pie viena, daļu – pie otra no šiem skābekļa atomiem.



II.10. att. Saites slāpekļskābes molekulā:

*a* – bieži sastopams kļūdainais  $\text{HNO}_3$  molekulas attēlojums, kurā slāpeklim parādītas 5 kovalentās saites; *b* – divas līdzsvarā esošas slāpekļskābes struktūras, kurās viens slāpekļa elektrons pilnībā atdota skābekļa atomam; *c* – attēlojums, kas aptver abas *b* gadījumā attēlotās struktūras

Šī iemesla dēļ molekulu var attēlot tā, kā parādīts II.10.c attēlā, ar pārtrauktu līniju apzīmējot "pusotrkāršās" saites starp slāpekļa atomu un diviem skābekļa atomiem. Šādu saites veidu mēdz saukt arī par **trīscentru saiti**, jo elektrons pārvietojas pa trīscentru molekulāru orbitāli, kura ietver slāpekļa atomu un divus skābekļa atomus<sup>1</sup>.

Apstāklis, ka slāpekļa kovalence nevar būt lielāka par 4, ir par iemeslu tam, ka ir tikai viena slāpekļskābes forma –  $\text{HNO}_3$ , bet pārējie V grupas elementi veido gan metaskābes, gan ortoskābes.

Skābeklis O. Skābekļa atoma elektronu konfigurācija ir  $2s^2 2p^4$  jeb O  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ . Tam ir divi nesapāroti elektroni, tādēļ tā parastākā kovalence ir 2. Vairāk iespēju veidot saites pēc apmaiņas mehānisma skābeklim nav, jo nav tukšu orbitāļu.

Divi nedalītie pāri, kas skābekļa atomam atliek pēc divu kovalento saišu izveidošanas, var tikt izmantoti saišu veidošanai pēc donoraakceptora mehānisma. Līdz ar to skābekļa kovalence var palielināties līdz 4.

Hidroksonija jonā  $\text{H}_3\text{O}^+$  skābekļa kovalence ir 3. Šajā gadījumā ūdeņraža jons ir akceptors un skābekļa atoma nedalītais elektronu pāris daļu laika atrodas ūdeņraža jona tukšajā  $1s$  orbitālē. Skābekļa kovalence 4 gan nav vērojama ķīmiskos savienojumos, taču tas izmanto nedalītos pārus, veidojot *ūdeņraža saites* šķidra ūdens un ledu struktūrā (sk. II.3.1. nod.).

Fluors F. Fluora atoma elektronu konfigurācija ir  $2s^2 2p^5$  vai F  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ . Kā viegli pamanīt, vienīgā iespējamā fluora kovalence pēc apmaiņas mehānisma ir 1. Izmantojot trīs nedalītos elektronu pārus, fluors var palielināt savu kovalenci līdz 4.

Esam aplūkojuši otrā perioda elementus un konstatējuši, ka tiem visiem maksimālā kovalence ir vienāda ar 4. Nav grūti pamanīt, ka

Otrā perioda elementu maksimālā kovalence ir 4.

<sup>1</sup> Saišu veidošanos slāpekļskābes molekulā var skaidrot arī citādi – uzskatīt, ka slāpekļa atoms izveido vienu saiti ar H-O grupas skābekli, divas ar vienu no skābekļa atomiem un tad, darbotamies kā donors, izmanto savu nedalīto elektronu pāri, veidojot saiti pēc donoraakceptora mehānisma ar atlikušo skābekļa atomu, kurš atrodas īpatnējā ierosinātā stāvoklī – tādā, kurā ir pārkāpts Hunda likums un četri p elektroni izvietoti pa pāriem divās  $p$  orbitālēs, trešo atstājot tukšu,  $\text{O}^* \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \square$ . Arī šīnī skaidrojuma variantā nonāk pie tādiem pašiem secinājumiem.

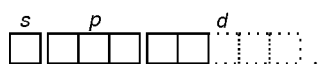
skaitlis 4 ir orbitāļu skaits 2. perioda elementu atomu ārējā enerģijas līmenī – 2. perioda elementiem ir viena  $s$  un trīs  $p$  orbitāles. Visas šīs orbitāles tā vai citādi var tikt izmantotas kovalento saišu veidošanai:

- tās orbitāles, kurās pamatstāvoklī atrodas nesapāroti elektroni, tiek izmantotas saites veidošanai pēc apmaiņas mehānisma,
- ja pēc tam atlikuši nedalītie elektronu pāri un tukšas orbitāles, tad tukšās orbitāles var tikt izmantotas elektronu pāru sadalīšanai,
- orbitāles, kas atlikušas pēc apmaiņas mehānisma iespēju izmantošanas, var tikt izmantotas saišu veidošanai pēc donorakceptora mehānisma.

Varam visu teikto apkopot vispārējā secinājumā:

*ķīmiska elementa maksimālā kovalence ir vienāda ar orbitāļu skaitu ārējā elektrona enerģijas līmenī.*

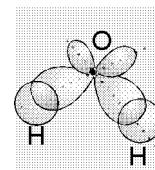
**Periodiskās sistēmas trešais periods.** Vispirms atradīsim trešā perioda elementu maksimālo kovalenci saskaņā ar iepriekšējā nodaļā formulēto likumsakarību. Trešā perioda elementiem galvenā kvantu skaitļa vērtība ir 3, tādēļ ārējā elektrona enerģijas līmenī ir trīs apakšlīmeņi –  $s$ ,  $p$  un  $d$  ar attiecīgi vienu, trim un piecām orbitālēm tajos. Kopējais orbitāļu skaits ārējā līmenī 3. perioda elementiem tāpat ir 9, un būtu sagaidāms, ka trešā perioda elementu maksimālā kovalence ir 9. Tomēr trešā perioda elementu maksimālā kovalence ir tikai 6. Šis parādības iemesls ir tas, ka elektrona enerģijas līmeņu sašķeltības dēļ  $4s$  apakšlīmeņa enerģija ir mazāka nekā  $3d$  apakšlīmeņa enerģija, tādēļ  $3d$  orbitāles trešajā periodā vēl neaizpildās. Trešā perioda elementiem  $3d$  orbitāles ir, taču tās ir tukšas. Šī  $3d$  apakšlīmeņa "puslegālā statusa" dēļ tikai divas no piecām  $3d$  orbitālēm var tikt izmantotas kovalento saišu veidošanai:



Maksimālā kovalence 9 tiek sasniegta tikai 4. periodā.

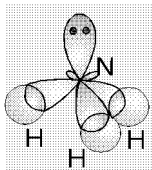
Nātrijs Na un magnijs Mg. Na un Mg "parastās", t.i., apmaiņas mehānisma kovalences atbilstoši elektronu skaitam ārējā enerģijas līmenī ir attiecīgi 1 un 2. Izmantojot saites veidošanas iespējas pēc donorakceptora mehānisma – pieņemot elektronu pārus atlikušajās tukšajās orbitālēs, abu elementu kovalence var palielināties līdz 6. Tas vērojams, piemēram, abu minēto elementu jonu hidratācijas kompleksos  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  un  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Alumīnijs Al. Alumīnija pamatstāvokļa elektronu konfigurācija ir  $3s^23p^1$ . Parasti alumīnijs kovalento saišu veidošanai izmanto uzreiz visus trīs elektronus, un tādēļ tā zemākā kovalence ir 3. Arī alumīnijam (alumīnija jona veidā) raksturīgi kompleksi, kuros tam piemīt maksimālā kovalence 6, piemēram, kompleksi  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

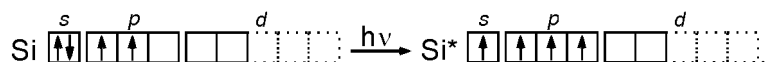


*Maksimālā kovalence ir vienāda ar orbitāļu skaitu ārējā elektrona enerģijas līmenī.*

*Trešā perioda elementu maksimālā kovalence ir 6.*

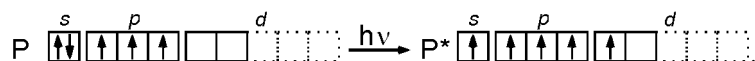


Silīcijs Si. Silīcija pamatstāvokļa elektronu konfigurācija ir  $3s^2 3p^2 3d^0$ , tādēļ silīcijs vispirms, izmantojot divus nesapārotos  $3p$  apakšlīmeņa elektronus, var būt kovalenti divvērtīgs. Absorbējot niecīgu enerģijas daudzumu, silīcija atoms var veidot ierosināto stāvokli, kurā viens no  $3s$  elektroniem ir pārnests uz tukšo  $3p$  orbitāli, tādējādi paverot iespēju realizēt kovalenci 4:



Izmantojot divas tukšās  $3d$  orbitāles elektronu pāru uzņemšanai, Si var realizēt kovalenci 6.

Fosfors P. Fosfora atoma pamatstāvokļa elektronu konfigurācija ir  $3s^2 3p^3 3d^0$ . Kā redzams, pirmā iespējamā fosfora kovalence, izmantojot trīs nesapārotos elektronus, ir 3. Fosfora atoms var tālāk palielināt savu apmaiņas mehānisma kovalenci līdz 5, pārejot ierosinātā stāvoklī un pārnesot vienu no  $3s$  elektroniem uz tukšo  $3d$  orbitāli:

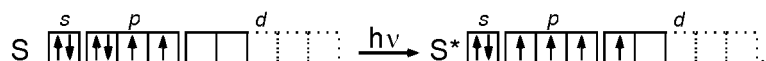


Izmantojot otru "atļauto"  $3d$  orbitāli saites veidošanai pēc donorakceptora mehānisma, iespējams palielināt fosfora kovalenci līdz 6. Šis apstāklis izskaidro, kādēļ fosforam atšķirībā no slāpekļa ir iespējama gan metafosforskābe  $\text{HPO}_3$ , gan ortofosforskābe  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ortoskābes molekulas izveidošanai nepieciešamas piecas kovalentās saites).

Sērs S. Sēra pamatstāvokļa elektronu konfigurācija ir  $3s^2 3p^4 3d^0$ .

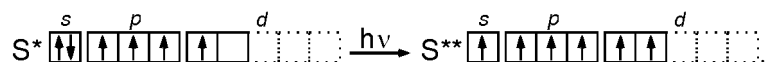
Sēra zemākā kovalence var būt 2, izmantojot jau esošos nesapārotos  $3p$  elektronus, piemēram,  $\text{H}_2\text{S}$  molekulā.

Divu sapārto  $3p$  elektronu atdalīšanai sēra atoms var izmantot vienu no tukšajām  $3d$  orbitālēm, tādējādi iegūstam sēra atoma pirmo ierosināto stāvokli:



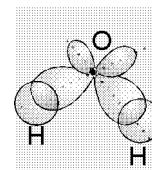
Pirmajā ierosinātajā stāvoklī sēra atomam ir četri nesapāroti elektroni, t.i., tas kļūst četrvērtīgs. Šādā veidā saites veidojas tādos sēra savienojumos kā  $\text{SF}_4$  un  $\text{SCl}_4$ , nedaudz atšķirīgi –  $\text{SOCl}_2$  un tā analogos.<sup>1</sup>

Pirmajā ierosinātajā stāvoklī esošs sēra atoms, absorbējot nelielu enerģijas daudzumu, var pārnest elektronu no  $3s$  apakšlīmeņa uz otru "atļauto"  $3d$  orbitāli:



<sup>1</sup> Šajā gadījumā par piemēru neder  $\text{SO}_2$  molekula, jo tajā saites veidojas pēc citiem principiem un sēra kovalence nav 4.

Rezultātā sērs var kļūt sešvērtīgs. Sēra kovalence 6 tieši šādā veidā realizējas SF<sub>6</sub> molekulā. Arī savienojumā SO<sub>3</sub> sērs ir sešvērtīgs, taču tajā saites veidojas savādāk – nepārnēsot elektronus uz *d* orbitālēm, bet veidojot saites pēc donoraakceptora mehānisma.

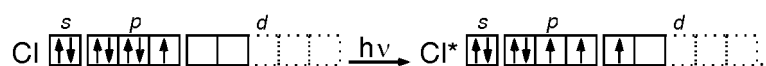


Salīdzināsim sēru ar tā otrā perioda analogu skābekli. Skābeklim, kā jau otrā perioda elementam, nav *d* orbitāļu, uz kurām pārnēsot elektronus, tādēļ tā vienīgā kovalence pēc apmaiņas mehānisma ir 2 un tā var tikt palielināta līdz 4.

Hlors Cl<sub>2</sub>. Pamatstāvoklī hlora atoma elektronu konfigurācija ir 3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>3d<sup>0</sup> jeb

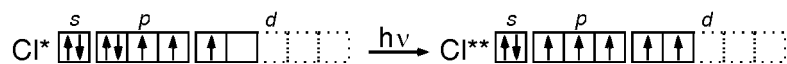


Cl pirmā kovalence pēc apmaiņas mehānisma ir 1 (piemēram, HCl molekulā), un tā realizējas, izmantojot vienīgo nesapāroto elektronu. Pirmajā ierosinātajā stāvoklī viens no hlora atoma 3*p* elektroniem tiek pārnests uz 3*d* apakšlīmeni un Cl kļūst trīsvērtīgs:



Trīsvērtīga hlora savienojumu piemēri ir hlora trifluorīds ClF<sub>3</sub> un ļoti nestabilais hlora oksīds Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

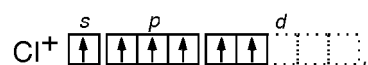
Hlora atoma otrajā ierosinātajā stāvoklī vēl viens elektrons no 3*p* apakšlīmeņa tiek pārnests uz 3*d* apakšlīmeni

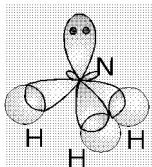


un hlora atoms kļūst spējīgs veidot piecas kovalentās saites pēc apmaiņas mehānisma. Vairāk iespēju palielināt kovalenci uz apmaiņas mehānisma rēķina hloram nav, jo abas "atļautās" 3*d* orbitāles jau ir izmantotas.

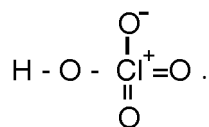
Hlora atoma kovalences tālāka paplašināšana ir iespējama, ja tas veido donoraakceptora saiti, šim nolūkam izmantojot nedalīto elektronu pāri, kurš atrodas uz 3*s* orbitāles, realizējot maksimālo kovalenci 6.

Kā redzējām, hlora maksimālā kovalence ir 6, taču tā maksimālā oksidēšanas pakāpe var būt +7. Savienojumos ar oksidēšanas pakāpi +7, piemēram, perhlorskābē HClO<sub>4</sub>, saites veidojas līdzīgi tam, kā tas bija aprakstīts par slāpekļskābes molekulu: viens no hlora atomam piederošajiem elektroniem tiek pilnībā atdots skābekļa atomam. Hlora atoms veido saites, atrazdamies Cl<sup>+</sup> formā, kura elektronu konfigurācija ir

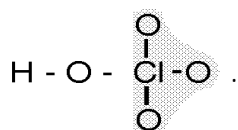




t.i., hlora atoms no šīs konfigurācijas var veidot sešas kovalentās saites pēc apmaiņas mehānisma, tādēļ perhlorskābes struktūra jāzīmē šādi:

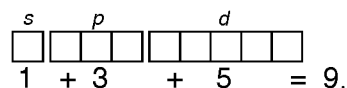


Līdzīgi kā gadījumā ar slāpekļskābi, HClO<sub>4</sub> struktūrā trīs skābekļa atomi ir identiski un liekais elektrons atrodas uz četrcentru molekulārās orbitāles, kas ietver hlora atomu un trīs skābekļa atomus:



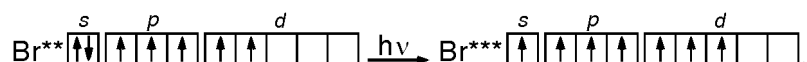
Tādējādi hlora oksidēšanas pakāpe hlorskābē ir +7, bet tā kovalence šajā savienojumā ir 6. Hlora analogs ceturtajā periodā broms var veidot vairāk nekā sešas kovalentās saites, un tam vairs nav problēmu ar to molekulu uzbūvi, kurās broms oksidēšanas pakāpe ir +7.

**Periodiskās sistēmas ceturtais periods.** Ceturtā perioda elementus detaļās neaplūkosit. Atzīmēsīm tikai, ka, sākot ar 4. periodu, elementi bez *s* un *p* orbitālēm var izmantot kovalento saišu veidošanai visas piecas ārējā enerģētiskā līmeņa *d* orbitāles, tādēļ to maksimālā kovalence kļūst vienāda ar 9:



*Ceturtā perioda elementu maksimālā kovalence ir 9.*

Šī iemesla dēļ broms atoma kovalence HBrO<sub>4</sub> molekulā tiešām var būt 7, jo tā 4*s* elektronu pāris var tikt sadalīts, veidojoties broms atoma trešajam ierosinātajam stāvoklim (pamatstāvoklis un pirmie divi ierosinātie stāvokļi bromam ir tādi paši ka hloram):

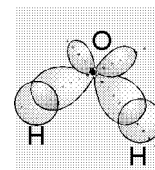


Pārējos ceturtā perioda elementus var sadalīt divās grupās.

Pirmo grupu veido ceturtā perioda elementi K, Ca, Ga, Ge, As, Se un Br, kuri attiecīgi ir analogi trešā perioda elementiem Na, Mg, Al, Si, P, S un Cl. No tiem kālijam un kalcijam ārējā enerģijas līmenī ir tikai 4*s* elektroni, un to 3*d* apakšlīmenis ir pilnīgi tukšs. Savukārt Ga, Ge, As, Se un Br atomos 3*d* apakšlīmenis jau ir pilnīgi aizpildīts, un tādēļ elementu īpašības atkal nosaka tikai *s* un *p* apakšlīmeņu elektroni.

Otru grupu veido elementi Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu un Zn, kuru īpašības ir atšķirīgas, jo šo elementu atomos, sākot ar skandiju un beidzot ar cinku, notiek 3*d* apakšlīmeņa orbitāļu

pakāpeniska aizpildīšanās ar elektroniem. Likumības, pēc kurām var noteikt  $d$  elementu kovalences, bieži ir visai specifiskas, tādēļ šeit pie tām nepakavēsimies.



#### II.2.4. KOVALENTĀS SAITES TELPISKAIS VIRZIENS

Kad starp diviem atomiem veidojas kovalentā saite, atomi telpā orientējas tā, lai maksimāli pārklātos tās orbitāles, kuras tiek izmantotas saites veidošanai. Abi elektroni, kas sākotnēji atradās uz atsevišķo atomu atomārajām orbitālēm, tagad sāk pārvietoties pa visu pārklāšanās rezultātā izveidojušos molekulāro orbitāli.

Atcerēsimies, ka kovalentās saites izveidošanās enerģētisko izdevīgumu (un tātad arī izveidojušās saites stiprumu) nosaka divi galvenie faktori:

- jo lielāka ir orbitāļu pārklāšanās, jo lielākas iespējas ir katram no atomu kodoliem elektrostatiski pievilkt ne tikai savu, bet arī otra atoma elektronu,<sup>1</sup> t.i., jo lielāka orbitāļu pārklāšanās, jo lielāka saites enerģija;
- jo vairāk izveidotais kopīgais elektronu pāris ekranē abu atomu kodolu atgrūšanos, jo stiprāka ir izveidotā saite.

Kā viegli iedomāties, kodolu atgrūšanās ir visvairāk ekranēta, ja izveidojusies molekulārā orbitāle atrodas uz tās pašas taisnes, kas savieno abu atomu kodolus. Tādā gadījumā elektronu pāris, kas realizē saiti, lielāko daļu laika atrodas tieši starp abu atomu kodoliem.

**$\sigma$  (sigma) saite.** Ja atomāro orbitāļu pārklāšanās notiek uz taisnes, kas savieno abu atomu kodolus, tad izveidojušos saiti sauc par  $\sigma$  (sigma) saiti.

Ja starp diviem atomiem ir izveidojusies tikai viena kovalentā saite, tad tā obligāti ir  $\sigma$  saite, jo saites veidošanās vispirms notiek enerģētiski visizdevīgākajā veidā. Ja starp diviem atomiem veidojas vairāk nekā viena saite, tālākās vairs nevar būt  $\sigma$  saites, jo atoms nevar vienlaikus novietot divas orbitāles uz vienas un tās pašas taisnes.

Elektroni, kurus atomi izmanto saites veidošanai, var atrasties gan uz atomu  $s$ , gan  $p$  orbitālēm, tādēļ  $\sigma$  saitei ir trīs galvenie paveidi.

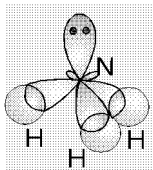
Abas atomārās orbitāles, kuras pārklājas, veidojot  $\sigma$  saiti, ir  $s$  orbitāles. Šāda gadījuma piemērs ir ūdeņraža molekulas veidošanās, pārklājoties abu H atomu  $1s$  orbitālēm (sk. II. 11. att.).

*Sigma saite veidojas, atomārajām orbitālēm pārklājoties uz taisnes, kas savieno atomu kodolus.*

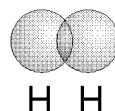
*Atoms nevar vienlaikus novietot divas orbitāles uz vienas un tās pašas taisnes, tādēļ starp diviem atomiem var būt tikai viena sigma saite.*

<sup>1</sup> Šeit jēdzieni "savs" un "otra atoma" ir nosacīti – pēc saites izveidošanās elektroni vairs nav atšķirami – tie ir kļuvuši abiem atomiem kopīgi. Faktiski tātad kodoliem rodas iespēja viena elektrona vietā pievilkt divus, kas, protams, ir enerģētiski izdevīgi.





*Ja starp diviem atomiem veidojas tikai viena saite, tad tā ir sigma saite.*

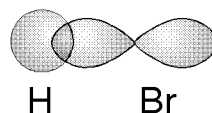


II.11. att.  $\sigma$  saites veidošanās ūdeņraža molekulā

Šādi veidojošos sigma saiti mēdz apzīmēt ar simbolu  $\sigma_{s-s}$ , parādot, ka molekulārā orbitāle izveidojusies no divām atomārajām  $s$  orbitālēm.

2.  $\sigma$  saite veidojas, uz atomu kodolus savienojošās taisnes pārklājoties viena atoma  $s$  un otra atoma  $p$  atomārajai orbitālei.

Šādam  $\sigma$  saites gadījumam varam izsekot, veidojoties HBr molekulai. H atomam ir tikai viena  $1s$  orbitāle, savukārt Br atoma nesapārotais elektrons atrodas uz tā  $4p$  orbitāles (broma elektronu konfigurācija ir  $4s^2 4p^5$  jeb  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ ). Lai veidotos saite, broma atomam jāpagriežas tā, lai tā  $4p$  orbitāle, uz kuras atrodas nesapārotais elektrons, būtu vērsta pa taisni, kas savieno abus kodolus, un attiecīgo orbitāļu pārklāšanās notiek, kā parādīts II.12. attēlā.

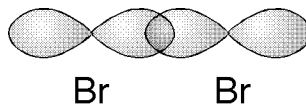


II.12. att.  $\sigma$  saites veidošanās bromūdeņraža molekulā. (Nav parādītas tās broma atoma  $p$  orbitāles, uz kurām atrodas nedalītie elektronu pāri)

Šo sigma saites paveidu apzīmē ar simbolu  $\sigma_{s-p}$ , parādot, ka molekulārā orbitāle veidojas, pārklājoties viena atoma  $s$  orbitālei ar otra atoma  $p$  orbitāli.

3.  $\sigma$  saite veidojas, pārklājoties divu atomu  $p$  orbitālēm. Šī  $\sigma$  saites paveida piemērs ir saites veidošanās  $\text{Br}_2$  molekulā, kurā saite veidojas, pārklājoties tām abu broma atomu  $p$  orbitālēm, uz kurām atrodas nesapārotie elektroni.

Šajā gadījumā abiem broma atomiem jāpagriežas vienam pret otru tā, lai vajadzīgās orbitāles atrastos uz vienas taisnes (sk. II.13. att.).



II.13. att.  $\sigma$  saites veidošanās broma molekulā

Šajā gadījumā izveidojušos sigma saites paveidu mēdz apzīmēt ar simbolu  $\sigma_{p-p}$ .

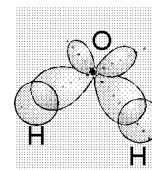
**$\pi$  (pī) saite.** Ja starp diviem atomiem veidojas tikai viena ķīmiskā saite, tad tā ir  $\sigma$  saite. Daudzos gadījumos pēc  $\sigma$  saites

izveidošanās starp tiem pašiem diviem atomiem veidojas vēl viena vai divas saites.

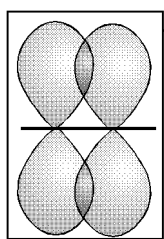
Atomiem nav iespējams izvietot nākamās saites uz to kodolus savienojosās taisnes, tādēļ, veidojoties otrajai saitei starp diviem atomiem, orbitāļu pārklāšanās notiek plaknē, kas perpendikulāra kodolus savienojosajai taisnei (sk.II.14. att.).

Ja ķīmiskā saite veidojas plaknē, kas perpendikulāra atomu kodolus savienojosajai taisnei, tad izveidojušos saiti sauc par  $\pi$  saiti.

Kā redzam II.14. attēlā,  $\pi$  saitei atšķirībā no  $\sigma$  saites ir divas pārklāšanās vietas, taču tās neatrodas uz kodolus savienojosās taisnes.



*$\pi$  saite veidojas plaknē, kas perpendikulāra atomus savienojosajai taisnei.*

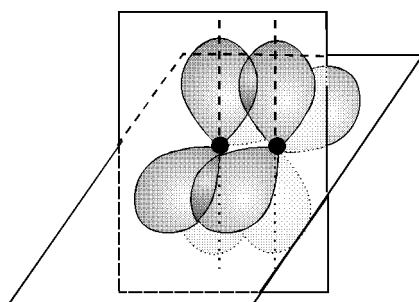


*II.14. att.  $\pi$  saites veidošanās: divu atomu  $p$  orbitāles pārklājas plaknē, kas perpendikulāra atomu kodolus savienojosajai taisnei, un pārklāšanās vietas ir divas*

Ja salīdzinām  $\pi$  saites enerģiju ar  $\sigma$  saites enerģiju, izrādās, ka  $\pi$  saite ir vājāka nekā jebkurš no  $\sigma$  saites paveidiem, jo:

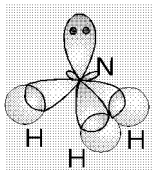
- 1) elektronu mākoņu pārklāšanās vietas atrodas ārpus kodolus savienojosās taisnes, tādēļ kodolu savstarpējā atgrūšanās tiek ekranēta daudz mazāk nekā  $\sigma$  saites gadījumā;<sup>1</sup>
- 2) veidojoties  $\pi$  saitei, pārklājas abu atomu  $p$  orbitāļu malas, bet lielākais elektronu blīvums, kā iepriekš redzējām, ir  $p$  orbitāļu galos. Šī iemesla dēļ pārklāšanās rezultātā radušais papildu elektronu blīvums starp kodoliem  $\pi$  saites gadījumā ir mazāks nekā  $\sigma$  saites gadījumā.

*$\pi$  saite ir vājāka, nekā jebkurš no sigma saites paveidiem.*



*II.15. att.  $\pi$  saites  $N_2$  molekulā. (Uzskatāmības dēļ nav parādītas  $\sigma$  saiti veidojošās slāpekļa atomu  $p$  orbitāles, kas pārklājas  $x$  ass virzienā)*

<sup>1</sup> Citiem vārdiem sakot, saites veidošanās notiek tikai tādēļ, ka katra atoma kodolam rodas iespēja pievilkt otra atoma elektronu, bet ekranēšanas faktora praktiski nav.

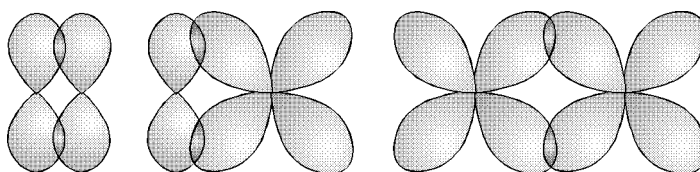


*Pi saite var veidoties, pārklājoties p vai d atomārajām orbitālēm.*

Veidojoties slāpekļa molekulai (slāpekļa atoma elektronu konfigurācija ir N  $(\uparrow\downarrow)(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$ ), starp diviem slāpekļa atomiem veidojas pavisam trīs saites. Visas trīs saites veidojas, izmantojot slāpekļa atoma  $2p$  orbitāles. Veidojoties pirmajai saitei, abi atomi var pagriezties tā, lai to  $p$  orbitāles pārklātos uz atomu kodolus savienojošās taisnes, tādēļ pirmā saite, kas izveidojas starp slāpekļa atomiem, ir  $\sigma$  saite. Pārējās divas saites nevar izveidoties uz šīs taisnes, jo viena atoma  $p$  orbitāles ir savstarpēji perpendikulāras. Ja uzskatām, ka  $\sigma$  saite veidojas  $x$  ass virzienā, tad divas  $\pi$  saites izveidojas attiecīgi  $xy$  un  $xz$  plaknēs. Slāpekļa molekulas  $\pi$  saites parādītas II.15. attēlā.

Tāpat slāpekļa molekulā starp slāpekļa atomiem ir trīskārša saite.

Abos aplūkotajos piemēros  $\pi$  saite veidojas, pārklājoties divu atomu  $p$  orbitālēm. Principā  $\pi$  saite var veidoties arī, pārklājoties vienai  $p$  un vienai  $d$  orbitālei vai pārklājoties divām  $d$  orbitālēm tā, ka pārklāšanās vietas ir divas. Tādējādi arī  $\pi$  saitei vairāki paveidi: no divu atomu  $p$  orbitālēm veidotā  $\pi_{p-p}$ , no viena atoma  $p$  orbitāles un otra atoma  $d$  orbitāles veidotā  $\pi_{p-d}$  un no divu atomu  $d$  orbitālēm veidotā  $\pi_{d-d}$  (sk. II.16.att.).



II.16. att.  $\pi$  saites paveidi

Divu atomu  $d$  orbitāles var pārklāties arī "ar seju pret seju", tad izveidojas četras pārklāšanās vietas un radusies saite ir  $\delta$  saite (**delta saite**), kura ir daudz vājāka nekā  $\sigma$  saite vai  $\pi$  saite.

## II.2.5. MOLEKULU TELPISKĀ UZBŪVE

### Valences leņķis.

*Valences leņķis ir leņķis starp divām viena un tā paša atoma izveidotām saitēm.*

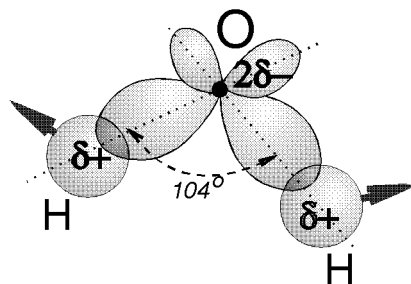
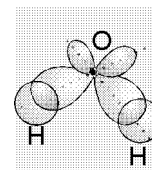
Tā, piemēram, ūdens molekulā valences leņķis ir leņķis starp divām O–H saitēm, sk.II.17. att., SO<sub>2</sub> molekulā tas ir leņķis starp divām S–O saitēm utt.

Ir svarīgi zināt, kādas likumsakarības nosaka valences leņķa lielumu, jo no atsevišķajiem valences leņķiem beigu beigās ir atkarīga izveidojušās molekulas telpiskā uzbūve.

Papētīsim, kā veidojas valences leņķis ūdens molekulā. Kā jau minēts, ūdens molekulā valences leņķis ir leņķis starp divām saitēm, ko skābekļa atoms veido ar diviem ūdeņraža atomiem.

*Valences leņķis – leņķis starp divām viena un tā [paša atoma veidotām saitēm) – ir būtisks raksturlielums, jo vissarežģītāko molekulu telpisko uzbūvi galu galā nosaka tas, kādī ir atsevišķie valences leņķi.*

Skābeklis saišu veidošanai izmanto divas  $p$  orbitāles (skābekļa atoma elektronu konfigurācija ir O  $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow)(\uparrow)$ )<sup>1</sup>. Kā zinām, leņķis starp viena un tā paša atoma  $p$  orbitālēm ir  $90^\circ$ , tātad būtu sagaidāms, ka valences leņķis starp abām saitēm skābekļa molekulā arī izrādīsies  $90^\circ$ . Kā redzams II.17. attēlā, patiesībā valences leņķis ūdens molekulā ir stipri platāks par taisnu leņķi – tas ir  $104^\circ$  liels.



II.17. att. Valences leņķis ūdens molekulā

Mēģināsim atbildēt uz jautājumu, kāpēc valences leņķis molekulā atšķiras no leņķa, kāds pastāv starp abām tām centrālā atoma orbitālēm, kas izmantotas saišu veidošanai.

Atcerēsimies, ka ūdeņradim un skābeklim ir atšķirīgas elektronegativitātes ( $\Delta REN = 1.4$ ), tādēļ abi kopīgie elektronu pāri ir nobīdīti uz skābekļa atoma pusi. Rezultātā abi ūdeņraža atomi iegūst pozitīvu daļlādiņu un starp tiem sāk darboties atgrūšanas spēki, kuri izpleš valences leņķi lielāku par  $90^\circ$ .

Pārbaudīsim, vai tikko izteiktā hipotēze par valences leņķa lielumu ir spēkā arī citām molekulām. Šinī nolūkā salīdzināsim REN starpību un valences leņķa lielumu analogu molekulu rindā (sk. II.2.tabulu).

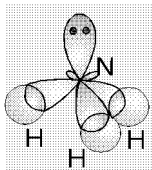
*Valences leņķa lielums ir atkarīgs no leņķa starp centrālā atoma orbitālēm un atomu REN starpības.*

II.2.tabula. Atomu relatīvo elektronegativitāšu starpība un valences leņķa ( $\theta$ ) lielums halkogēnūdeņražu rindā

	$\Delta REN$	$\theta$
H <sub>2</sub> Se	0.25	91°
H <sub>2</sub> S	0.55	92.5°
H <sub>2</sub> O	1.35	104°

Kā redzam, selēnūdeņradim, kuram REN starpība ir niecīga, valences leņķis tiešām ir ļoti tuvs  $90^\circ$ , t.i., leņķim starp  $p$  orbitālēm Se atomā. Palielinoties REN starpībai, valences leņķis tiešām paplašinās, t.i., II.2. tabulas dati nav pretrunā ar hipotēzi par REN starpības izraisīto daļlādiņu atgrūšanās spēkiem kā valences leņķa paplašināšanās cēloni.

<sup>1</sup> Abas izveidotās saites ir  $\sigma$  saites, jo skābekļa  $p$  orbitāles un ūdeņraža  $s$  orbitāles pārklājas uz attiecīgo atomu kodolus savienojosajām taisnēm.



Atkārtosim divus kopīgus secinājumus par valences leņķi.

- Valences leņķa lielumu vispirms nosaka leņķis starp tām centrālā atoma orbitālēm, kuras tiek izmantotas saišu veidošanai.
- Valences leņķis faktiski ir lielāks nekā sākotnējais leņķis starp attiecīgajām orbitālēm atomā. Šis parādības cēlonis ir atšķirība starp centrālā atoma un abu pārējo atomu elektronegativitātēm. Saistītie atomi iegūst vienādas zīmes daļlādiņus, un starp tiem darbojas atgrūšanās spēki.

### Simetrisku molekulu veidošanās

Tas, ka ūdens molekula ir simetriska un abi ūdeņraža atomi tajā ir pilnīgi līdzvērtīgi, šķiet pats par sevi saprotams – šīs molekulas centrālais atoms skābeklis (elektronu konfigurācija O  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ ) izmanto divu  $\sigma$  saišu veidošanai divas identiskas, bet dažādos virzienos vērstas  $p$  orbitāles.

Savukārt bez papildu izskaidrojuma nekādi nav saprotams, kāpēc ir identiski abi ūdeņraža atomi berilija hidrīda  $\text{BeH}_2$  molekulā, kur Be atoms (ierosinātā stāvokļa elektronu konfigurācija  $\text{Be}^* \uparrow \uparrow \square \square$ ) vienas  $\sigma$  saites veidošanai izmanto sfērisko  $2s$  orbitāli, bet otras  $\sigma$  saites veidošanai – hanteles veida  $2p$  orbitāli). Ja abas orbitāles paliktu atšķirīgas arī  $\text{BeH}_2$  molekulā, tad katrs no ūdeņraža atomiem atrastos citādā attālumā no Be atoma un molekula būtu nesimetriska.

Veidojoties bora trifluorīda molekulai  $\text{BF}_3$  (bora atoms veido trīs  $\sigma$  saites no ierosinātā stāvokļa  $\text{B}^* \uparrow \uparrow \uparrow \square$ ), divu fluora atomu stāvoklim vajadzētu būt identiskam, bet trešā – atšķirīgam, jo bors izmanto divas  $2p$  un vienu  $2s$  orbitāli. Faktiski visas trīs saites  $\text{BF}_3$  molekulā ir pilnīgi vienādas.

Līdzīgi apsvērumi par metāna  $\text{CH}_4$  molekulu liek secināt, ka trim saitēm (un triju ūdeņraža atomu stāvoklim molekulā) vajadzētu būt vienādām, bet ceturtajai saitei – atšķirties (ceturtajam ūdeņraža atomam atrasties atšķirīgā attālumā no oglekļa atoma). Faktiski arī  $\text{CH}_4$  molekula ir pilnīgi simetriska.

Palūkosimies uz problēmu no otras puses. Uzskatīsim, ka, veidojoties  $\text{CH}_4$  molekulai, četri ūdeņraža atomi vienlaikus "uzbrūk" oglekļa atomam (vai attiecīgi trīs fluora atomi bora atomam, veidojot  $\text{BF}_3$ , vai divi ūdeņraža atomi berilija atomam, veidojot  $\text{BeH}_2$ ). "Uzbrūkošo" atomu iedarbība uz centrālo atomu ir simetriska. Tad kādēļ gan rezultātā izveidotajai molekulai vajadzētu būt nesimetriskai? Eksperiments rāda, ka visos minētajos un arī neskaitāmajos citos līdzīgos gadījumos radušās molekulas ir pilnīgi simetriskas.

Lai izskaidrotu simetrisku molekulu veidošanos gadījumā, kad centrālais atoms vairāku  $\sigma$  saišu veidošanai izmanto dažādas formas orbitāles, tika radīta tā saucamā atomāro **orbitāļu hibridizācijas hipotēze**.

*Ja molekulas centrālais atoms saišu veidošanai ar citiem atomiem izmanto dažāda tipa atomārās orbitāles, būtu jāveidojas nesimetriskām molekulām, taču tādas molekulas kā  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  un daudzas citas ir simetriskas.*

*Tas liek domāt, ka pārējo atomu iedarbībā notiek centrālā atoma atomāro orbitāļu hibridizācija – no dažādām atomārajām orbitālēm veidojas vairākas vienādas molekulārās.*

Citiem vārdiem sakot, ideja par atomāro orbitāļu hibridizāciju ir pētnieku radīts paņēmieni, kā aprakstīt to, ko varam novērot praksē.

Hibridizācijas hipotēze apgalvo, ka, centrālajam atomam (piemēram, ogleklim metānā) nonākot simetriskā apkārtējo atomu magnētiskajā laukā, centrālā atoma orbitāles *hibridizējas*, t.i., no divām vai vairākām atšķirīgas formas orbitālēm izveidojas tāds pats skaits simetriski izkārtotu vienādas formas orbitāļu, kurām piemīt pazīmes no katras sākotnējās orbitāles formas.

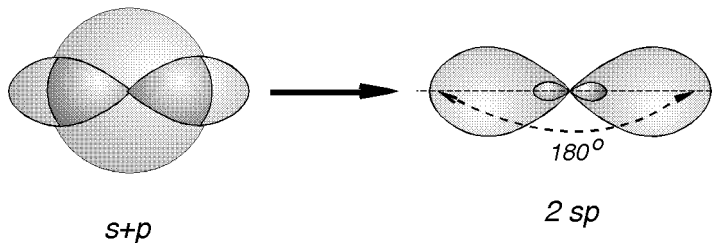
Tālāk aplūkosim svarīgākos atomāro orbitāļu hibridizācijas gadījumus un tiem atbilstošo molekulu telpisko uzbūvi.

### Lineāru molekulu veidošanās (*sp* hibridizācija).

*sp* hibridizācija notiek, ja centrālais atoms  $\sigma$  saišu veidošanai izmanto vienu *s* un vienu *p* orbitāli. *I* hibridizācijas rezultātā radušās molekulas ir lineāras.

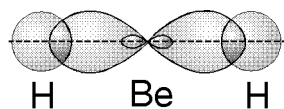
Tātad *sp* hibridizācija notiek, ja divi atomi vienlaikus iedarbojas uz centrālo atomu, kura nesapārotie elektroni atrodas uz vienas *s* un vienas *p* orbitāles (piemēram, berilijs, kurš veido saites no stāvokļa  $\text{Be}^* \uparrow \uparrow \square \square$ ). Divu "uzbrūkošo" atomu simetriskā magnētiskā lauka iedarbībā centrālā atoma *s* orbitāle un viena no trim *p* orbitālēm hibridizējas (sakrustojas), izveidojot divas *sp* hibrīdorbitāles (sk. II. 18.att.).

*sp* hibrīdorbitāļu forma ir kaut kas vidējs starp lodi un hanteli. Viena no hanteles pusēm ir kļuvusi stipri resnāka un sāk atgādināt lodi, toties otra ir krietni samazinājusies, tomēr saglabājot hanteles divdaļīgumu.

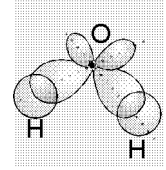


II. 18. att. Divu *sp* hibrīdorbitāļu veidošanās no vienas *s* un vienas *p* orbitāles

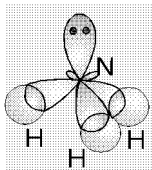
Tā kā sfēriskajai *s* orbitālei nav noteiktas telpiskās ass, tā ir simetriska visos virzienos, bet hanteles veida *p* orbitāle ir orientēta vienas telpiskās ass virzienā, arī abas *sp* hibrīdorbitāles novietojas uz tās pašas telpiskās ass (sk. II.18.att.). Uz abām hibrīdorbitālēm atrodošies elektroni savstarpēji atgrūžas, tādēļ hibrīdorbitāles novietojas pretējos virzienos.



II. 19. att.  $\text{BeH}_2$  molekulas uzbūve

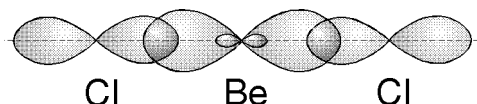


*sp* hibridizācijas rezultātā no sfēriskas *s* un hanteles veida *p* orbitāles veidojas divas *sp* hibrīdorbitāles, kuru forma ir kaut kas vidējs starp lodi un hanteli. Tās novietojas uz vienas telpiskās ass pretējos virzienos.



$sp$  hibridizācijas gadījumā, veidojoties divām  $\sigma$  saitēm, centrālā atoma hibridorbitāles pārklājas ar divu pārējo atomu  $s$  vai  $p$  orbitālēm uz tās pašas telpiskās ass, tādēļ izveidotā molekula ir lineāra.

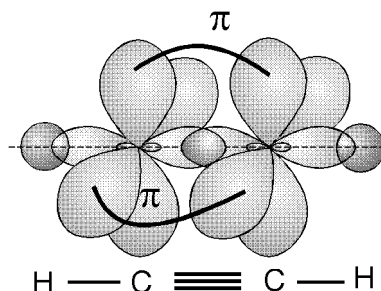
Molekulu veidošanās piemērus ar centrālā atoma  $sp$  hibridizāciju var redzēt II.19. un II.20. attēlā.



II.20. att.  $BeCl_2$  molekulas uzbūve

*Ja molekulas centrālais atoms ir  $sp$  hibridizācijas stāvoklī, tad valences leņķis ir  $180^\circ$ , t.i., veidojas lineāras molekulas.*

$sp$  hibridizācijas stāvoklī atrodas arī abi oglekļa atomi, acetilēna  $C_2H_2$  jeb  $H-C\equiv CH$  molekulā. Ogleklis šo molekulu veido no ierosinātā stāvokļa  $C^* \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ , kurā tam ir četri nesapāroti elektroni. Hibridizētas tiek tikai divas orbitāles – viena  $s$  un viena  $p$  orbitāle. Vienu no divām  $sp$  hibridorbitālēm katrs no oglekļa atomiem izmanto, lai veidotu  $\sigma$  saiti ar otru oglekļa atomu, bet atlikusī hibridorbitāle tiek izmantota saites veidošanai ar ūdeņraža atomu. Divas nehibridizētās  $p$  orbitāles, kas atlikušas katram oglekļa atomam, tiek izmantotas divu  $\pi$  saišu veidošanai oglekļa atomu starpā. Acetilēna molekulas uzbūve parādīta II.21. attēlā.



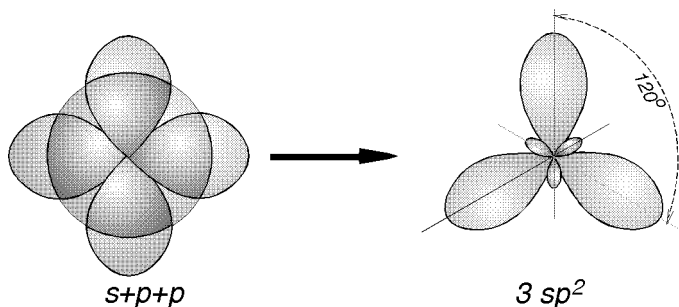
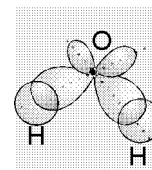
II.21. att. Acetilēna molekulas uzbūve. Visa  $\sigma$  saišu sistēma atrodas uz vienas taisnes, bet abu oglekļa atomu nehibridizētās  $p_y$  un  $p_z$  orbitāles pārklājas šai taisnei perpendikulārās plaknēs, veidojot divas  $\pi$  saites

Kopumā par  $sp$  hibridizāciju jāatceras, ka:

- no centrālā atoma vienas  $s$  un vienas  $p$  orbitāles veidojas divas hibridorbitāles,
- sākotnējām orbitālēm piemita tikai viens telpiskais virziens, tādēļ arī hibridorbitālēm telpā jānovietojas uz vienas ass,
- uz hibridorbitālēm atrodošos elektronu pāru savstarpējās atgrūšanās dēļ orbitāles uz ass novietojas pretējos virzienos.

**Regulāra trijstūra formas molekulu veidošanās ( $sp^2$  hibridizācija).**  $sp^2$  hibridizācija notiek tad, kad molekulas centrālais atoms triju  $\sigma$  saišu veidošanai ar citiem atomiem izmanto vienu  $s$  un divas  $p$  orbitāles.

Triju ar centrālo atomu reaģējošo citu atomu simetriskajā magnētiskajā laukā no vienas sfēriskas  $s$  un divām  $p$  anteles veida  $p$  orbitālēm veidojas trīs jaunas hibrīdorbitāles (sk. II.22. att.), kuras pēc formas ir līdzīgas iepriekšaprakstītajām  $sp$  hibrīdorbitālēm, taču tajās ir lielāks hanteles formas ieguldījums – tās ir tievākas, un to "astīte" ir lielāka.

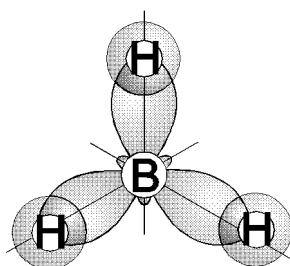


II.22. att. Triju  $sp^2$  hibrīdorbitāļu veidošanās no centrālā atoma vienas  $s$  un divām  $p$  orbitālēm

Par  $sp^2$  hibrīdorbitāļu izvietojumu telpā spriežam sekojoši. Sākotnējās orbitālēs bija sastopami divi telpiskie virzieni, jo  $s$  orbitālei nav telpiskās ass, bet divas  $p$  orbitāles ir novietotas katra savas telpiskās ass virzienā.

$sp^2$  hibrīdizācijas rezultātā no centrālā atoma vienas  $s$  un divām  $p$  orbitālēm veidojas trīs jaunas hibrīdorbitāles. Tās izvietojas vienā plaknē  $120^\circ$  leņķī cita pret citu.

Visas trīs  $sp^2$  hibrīdorbitāles izvietojas vienā plaknē.



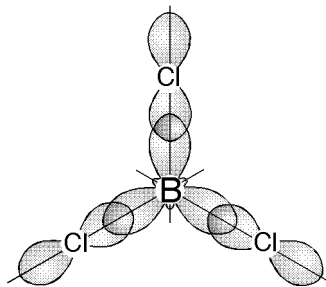
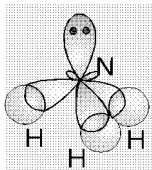
II.23. att.  $BH_3$  molekulas uzbūve

Uz dažādām orbitālēm atrodošos elektronu pāru savstarpējas atgrūšanās dēļ  $sp^2$  hibrīdorbitāles plaknē novietojas  $120^\circ$  leņķī viena pret otru.  $sp^2$  hibrīdizācijas rezultātā izveidojas plakanas, regulāra trijstūra veida molekulas.

Ja, piemēram,  $p$  orbitāles ir novietotas  $x$  un  $y$  ass virzienā, tad hibrīdorbitālēm ir iespējami abi šie telpiskie virzieni. Citiem vārdiem sakot, tās drīkst būt izvietotas visā  $xy$  plaknē (bet ne ārpus tās, jo tad tiktu izmantots arī  $z$  ass virziens). Izvietojoties plaknē, trim hibrīdorbitālēm jāatrodas pēc iespējas tālu citai no citas, jo uz dažādām orbitālēm esošie elektroni savstarpēji atgrūžas. Lai trīs orbitāles atrastos maksimāli tālu cita no citas, leņķis starp tām ir vienāds ar pilnu plaknes leņķi  $360^\circ$ , dalītu ar orbitāļu skaitu 3, t.i.,  $120^\circ$  (sk. II.22. att.).

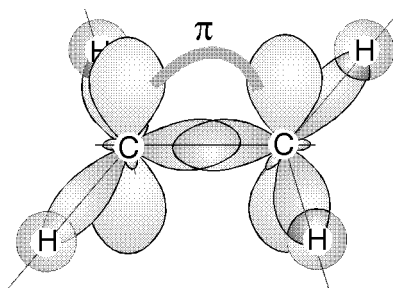
Ja molekulas centrālais atoms ir  $sp^2$  hibrīdizācijas stāvoklī, tad veidojas plakanas, regulāra trijstūra veida molekulas. Kā šādu molekulu piemērus varam minēt bora savienojumu  $BH_3$  vai  $BCl_3$  molekulas (sk. attiecīgi II.23. un II.24. attēlu). Bora atoms tās veido no ierosinātā stāvokļa  $B^*$   $\uparrow \uparrow \uparrow \square$ .



II.24. att.  $BCl_3$  molekulas uzbūve

Kā redzam II.23. attēlā, triju ūdeņraža atomu  $s$  orbitāles pārklājas ar trim bora atoma hibrīdorbitālēm, veidojot  $\sigma$  saites, un rezultātā rodas regulāra trijstūra formas  $BH_3$  molekula.  $BCl_3$  molekulas uzbūve ir analoga, tikai ūdeņraža  $s$  orbitāles vietā ar bora hibrīdorbitālēm  $\sigma$  saites veido fluora atoma  $p$  orbitāles.

$sp^2$  hibridizācija ir bieži sastopama. Ogleklis  $sp^2$  hibridizācijas stāvoklī veido, piemēram, etilēna  $C_2H_4$  molekulu. Oglekļa atoms, kā zināms, veido saites no ierosinātā stāvokļa  $C^* \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ .

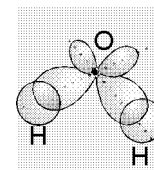
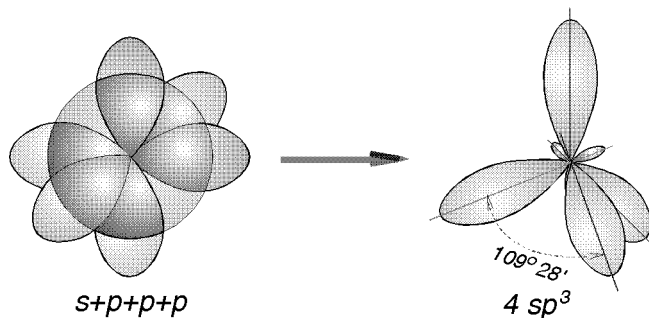
II.25. att. Etilēna  $H_2C=CH_2$  molekulas uzbūve

Ja tiek veidotas trīs  $\sigma$  saites, hibridizējas viena  $s$  un divas no trim  $p$  orbitālēm. Etilēna molekulā katrs no oglekļa atomiem izmanto divas hibrīdorbitāles saišu veidošanai ar diviem ūdeņraža atomiem, trešo hibrīdorbitāli –  $\sigma$  saites veidošanai starp abiem oglekļa atomiem, bet oglekļa atomu nehibridizētās  $p$  orbitāles tiek izmantotas  $\pi$  saites veidošanai starp abiem oglekļa atomiem (sk. II.25. att.).

$sp^3$  hibridizācija notiek, kad molekulas centrālais atoms vienlaikus veido četras  $\sigma$  saites, izmantojot vienu  $s$  un visas trīs  $p$  orbitāles.

**Tetraedrisku molekulu veidošanās ( $sp^3$  hibridizācija).**  $sp^3$  hibridizācija notiek, kad molekulas centrālais atoms vienlaikus veido četras  $\sigma$  saites, izmantojot vienu  $s$  un visas trīs  $p$  orbitāles.

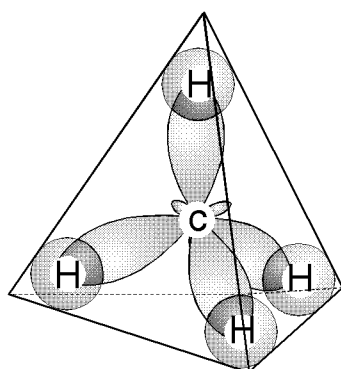
Šajā gadījumā  $s$  orbitāle, kurai nav telpiska virziena, hibridizējas ar visām trim  $p$  orbitālēm, kuras ir orientētas katra citā (attiecīgi  $x$ ,  $y$  un  $z$ ) telpiskajā virzienā. Izveidojas četras hibrīdorbitāles, kurās ir vēl vairāk  $p$  orbitāles ieguldījuma, nekā  $sp^2$  hibridizācijas gadījumā (sk. II.26. att.).



II.26. att.  $sp^3$  hibrīdorbītāļu veidošanās no vienas  $s$  un trim  $p$  orbitālēm un radušos hibrīdorbītāļu telpiskais izvietojums

Tā kā  $sp^3$  hibrīdizācijas gadījumā sākotnējās trijās  $p$  orbitālēs pārstāvēti visi trīs ( $x$ ,  $y$  un  $z$ ) telpiskie virzieni,  $sp^3$  hibrīdorbītales var izvietoties trīsdimensiju telpā. Elektronu savstarpējās atgrūšanās dēļ tās novietojas pēc iespējas tālu cita no citas, tādēļ leņķis starp jebkurām divām  $sp^3$  hibrīdorbītālēm ir  $109^\circ 28'$ .

$sp^3$  hibrīdizācijas rezultātā izveidotajām molekulām ir regulāras trijstūra piramīdas – *tetraedra* forma.



II.27. att.  $CH_4$  molekulas tetraedriskā forma

Tetraedriskā uzbūve ir metānam  $CH_4$ , (sk. II.27. att.), tetrahlorogleklī  $CCl_4$  un citām molekulām. Ogleklis  $sp^3$  hibrīdizācijas stāvoklī atrodas visu piesātināto ogļūdeņražu molekulās.

$sp^3$  hibrīdizācijas stāvoklī atrodas arī slāpekļis amonjaka molekulā, tikai šajā gadījumā  $NH_3$  molekula nav precīzi tetraedriskā – slāpekļis taču veido saites ar trim (nevis četriem) ūdeņraža atomiem. Kā zinām, slāpekļa elektronu konfigurācija ir

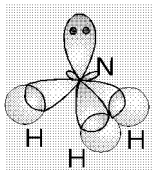


Veidojoties  $NH_3$  molekulai, slāpekļis it kā varētu izmantot trīs  $p$  orbitāles bez hibrīdizācijas. Tādā gadījumā veidotos piramīdas veida molekula, kurā valences leņķi būtu tuvi  $90^\circ$ .

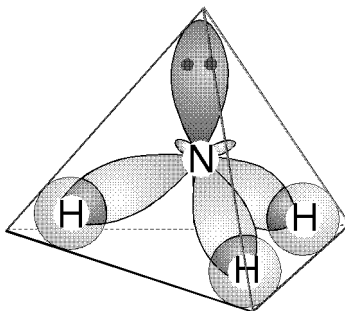
Simetriskā triju ūdeņraža atomu lauka dēļ tomēr hibrīdizējas visas četras slāpekļa orbitāles – arī  $s$  orbitāle, uz kuras atrodas nedalītais elektronu pāris.

$sp^3$  hibrīdizācijas rezultātā izveidotajām molekulām ir regulāras trijstūra piramīdas – *tetraedra* forma. Valences leņķis starp  $sp^3$  hibrīdorbītālēm ir  $109^\circ 28'$ .

Ogleklis  $sp^3$  hibrīdizācijas stāvoklī atrodas visu piesātināto ogļūdeņražu molekulās.



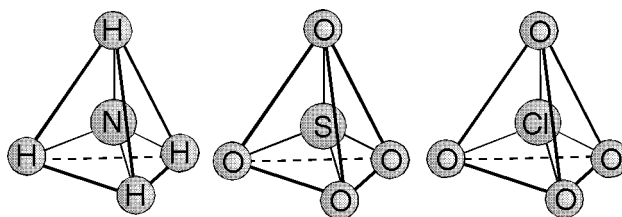
Trīs no četrām  $sp^3$  hibrīdorbitālēm tiek izmantotas saišu veidošanai ar ūdeņraža atomiem, bet uz ceturtās atrodas slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris ( sk. II.28. att.).  $NH_3$  molekulā leņķi starp N-H saitēm ir savstarpēji vienādi, bet leņķis starp to hibrīdorbitāli, uz kuras atrodas nedalītais elektronu pāris, un pārējām hibrīdorbitālēm ir atšķirīgs.



II.28. att.  $NH_3$  molekulas uzbūve

Centrālā atoma orbitāļu  $sp^3$  hibrīdizācijas dēļ tetraedriskā uzbūve ir daudziem neorganiskiem joniem, kuros centrālais atoms ir saistīts ar četriem citiem atomiem.

Pilnīgi simetriskas tetraedriskas daļiņas ar centrālā atoma  $sp^3$  hibrīdizāciju ir  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$  un citas (sk. II.29. att.).



II.29. att. Tetraedriski joni ar centrālā atoma  $sp^3$  hibrīdizāciju :  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$  un  $ClO_4^-$

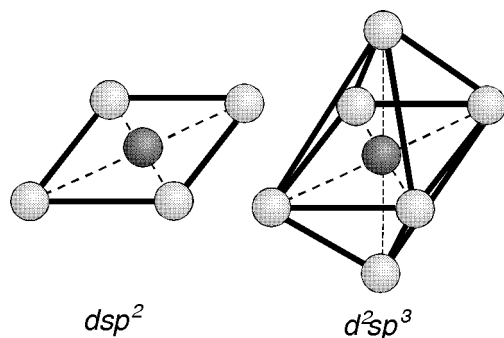
**Hibrīdizācijas veidi ar  $d$  orbitāļu piedalīšanos.** Ir arī tādi hibrīdizācijas veidi, kuros centrālais atoms bez  $s$  un  $p$  orbitālēm izmanto arī  $d$  orbitāles. Šiem hibrīdizācijas veidiem ir svarīga loma komplekso savienojumu uzbūvē.

Vienkāršākais no hibrīdizācijas veidiem ar  $d$  orbitāļu piedalīšanos ir centrālā atoma vienas  $s$ , vienas  $d$  un divu  $p$  orbitāļu jeb  **$dsp^2$  hibrīdizācija**.

Tā reizēm novērojama, ja centrālais atoms veido četras kovalentas saites ar četriem citiem atomiem (sk. II.30. att.). Četras  $dsp^2$  hibrīdorbitāles simetriski izvietojas plaknē, tādēļ šādām molekulām vai joniem (piemēram, kompleksajam jonam  $PtCl_4^{2-}$ ) ir plakana kvadrāta veids.

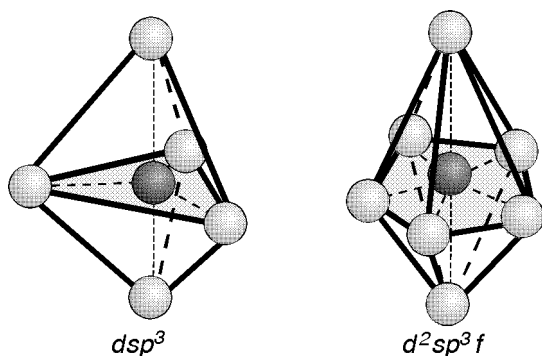
Ja centrālais atoms sešu saišu veidošanai izmanto vienu  $s$ , divas  $d$  un visas trīs  $p$  orbitāles, novērojama  **$d^2sp^3$  hibrīdizācija**, kuras rezultātā veidojas oktaedriskas jeb regulāra četrstūra bipiramīdas veida molekulas. Salīdzinājumā ar  $dsp^2$  hibrīdizāciju, orbitāļu skaits

ir par divām lielāks. Var uzskatīt, ka, centrālajam atomam pārejot no  $dsp^2$  hibridizācijas uz  $d^2sp^3$  hibridizāciju, divas jaunās hibrīdorbītales pievienojas viena vertikāli uz augšu un otra vertikāli uz leju no molekulas plaknes (sk. II.30. att.). Tā tas reāli notiek, piemēram, pārejot no platīna(II) kompleksā jona  $PtCl_4^{2-}$  uz platīna(IV) kompleksu  $PtCl_6^{2-}$ .



II.30. att.  $dsp^2$  hibridizācijas rezultātā veidojas kvadrātveida molekulas, bet  $d^2sp^3$  hibridizācijas rezultātā – oktaedriskas molekulas

Ir savienojumi, kuros centrālais atoms veido piecas saites ar pieciem citiem atomiem, izmantojot vienu  $s$ , vienu  $d$  un visas trīs  $p$  orbitāles, kā, piemēram, fosfora pentahlorīds  $PCl_5$ .

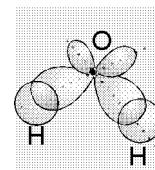


II.31. att.  $dsp^3$  hibridizācija, centrālajam atomam veidojot piecas saites, un  $d^2sp^3f$  hibridizācija, centrālajam atomam veidojot septiņas saites

Šajos gadījumos notiek  **$dsp^3$  hibridizācija** un piecas radušās hibrīdorbītales veido trijstūra bipiramīdu (sk. II.31. att.).

Ja centrālais atoms, kā, piemēram, joda heptafluorīda molekulā  $IF_7$ , veido septiņas saites ar citiem atomiem, izmantojot vienu  $s$ , vienu  $d$ , visas trīs  $p$  un vienu  $f$  orbitāli, notiek  **$d^2sp^3f$  hibridizācija** un radušās septiņas hibrīdorbītales izvietojas pa regulāras piecstūra bipiramīdas asīm (sk. II.31. att.).

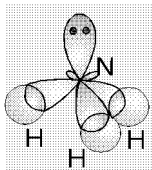
Vienkāršāko  $AB_n$  tipa molekulu telpiskā uzbūve un attiecīgie centrālā atoma hibridizācijas stāvokļi parādīti II.3. tabulā. Kā redzam no tabulas, vienāda summārā formula ne vienmēr nozīmē vienādu molekulas ģeometriju. Lai pareizi konstatētu, kāda būs molekulas telpiskā uzbūve, jāzina, kādas orbitāles centrālais atoms izmanto saišu veidošanai.



Četras  $dsp^2$  hibrīdorbītales simetriski izvietojas plaknē, un veidojas plakana kvadrātveida molekulas.

$d^2sp^3$  hibridizācijā piedalās sešas orbitāles – četras novietojas plakana kvadrāta veidā, bet divas – simetriski uz augšu un uz leju, veidojot oktaedriskas molekulas.

$dsp^3$  hibridizācijā piecas hibrīdorbītales veido trijstūra bipiramīdu, bet  $d^2sp^3f$  hibridizācijā septiņas hibrīdorbītales – piecstūra bipiramīdu.



Vienāda summārā formula ne vienmēr nozīmē vienādu molekulas telpisko uzbūvi.

Lai pareizi konstatētu, kāda būs molekulas telpiskā uzbūve, jāzina, kādas orbitāles centrālais atoms izmanto saišu veidošanai.

11.3. tabula. Vienkāršāko  $AB_n$  tipa molekulu ģeometriskās formas un attiecīgie centrālā atoma hibridizācijas stāvokļi.

Molekulas vai jona tips	Centrālā atoma orbitāļu hibridizācija	Molekulas telpiskā uzbūve	Attēls	Piemēri
$AB_2$	$sp$	Lineāra		$ZnCl_2$ $CO_2$ $BeF_2$
	saites veido divas $p$ orbitāles bez hibridizācijas	Leņķiska		$H_2Se$
$AB_3$	$sp^2$	Regulāra trijstūrveida		$BH_3$ $BF_3$ $CO_3^{2-}$
	saites veido trīs $p$ orbitāles, daļēji hibridizējoties ar $s$ orbitāli, uz kuras atrodas nedalītais elektronu pāris	Piramīdas veida <sup>1</sup>		$H_3Sb$
$AB_4$	$sp^3$	Tetraedriskā		$NH_4^+$ $CH_4$ $BF_4^-$
	$dsp^2$	Kvadrātiska		$PtCl_4^{2-}$
$AB_5$	$dsp^3$	Regulāra trijstūra bipiramīda		$PCl_5$
$AB_6$	$d^2sp^3$	Regulāra četrstūra bipiramīda (oktaedrs)		$SF_6$ , $PF_6^-$ $PtCl_6^{2-}$
$AB_7$	$d^2sp^3f$	Regulāra piecstūra bipiramīda		$IF_7$

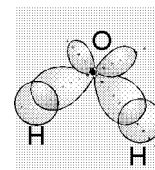
Tā, piemēram, vienādei summārajai formulai  $AB_2$  var atbilst lineāras molekulas, ja centrālais atoms izmanto vienu  $s$  un vienu  $p$  orbitāli un notiek  $sp$  hibridizācija (kā  $BeH_2$  gadījumā), vai leņķiska molekula, ja centrālais atoms izmanto divas nehibridizētas  $p$  orbitāles (kā, piemēram,  $H_2Se$  gadījumā).

Summārajai formulai  $AB_3$  var atbilst plakanas trijstūrveida molekulas, ja centrālais atoms izmanto vienu  $s$  un divas  $p$  orbitāles un veidojas  $sp^2$  hibridorbitāles (kā, piemēram,  $BCl_3$  molekulā), vai arī piramīdiska uzbūve, ja centrālais atoms saišu veidošanai

<sup>1</sup> Ieskaitot centrālā atoma nedalīto elektronu pāri, kurš vērsts uz augšu, – deformēta tetraedra.

izmanto trīs nehibridizētas  $p$  orbitāles, kā, piemēram,  $H_3Sb$  molekulā.

$AB_4$  tipa summārajai formulai savukārt var atbilst vai nu  $sp^3$  hibridizācija un tetraedriska uzbūve, piemēram,  $CH_4$  molekulā, vai plakanas četrstūrveida molekulas, ja hibridizācijā piedalās viena  $s$ , viena  $d$  un divas  $p$  orbitāles ( $dsp^2$  hibridizācija).



### II.2.6. DELOKALIZĒTĀ SAITE

Definējot un aprakstot valences saišu metodi, tiek izdarīts pamatpieņēmums, ka saiti veido elektronu pāris ka šis elektronu pāris ir kopīgs diviem atomiem. Citiem vārdiem sakot, valences saišu metodes pamatā ir priekšstats par ķīmisko saiti kā *divcentru divelektronu saiti*, t.i., daudzatomu molekulā saites veidojošie elektronu pāri ir kopīgi katrs diviem atomiem un saista tikai šos konkrētos atomus. Šāds priekšstats par ķīmisko saiti ir pietiekams ļoti daudzu molekulu uzbūves izskaidrošanai.

Tomēr, kā jau redzējām piemēros ar slāpekļskābi un perhlorskābi, ir gadījumi, kad elektrons kļūst kopīgs vairāk nekā diviem atomiem. Šādā gadījumā varam runāt par *daudzcentru saiti*, kura vairs nav *lokalizēta* starp divu atomu kodoliem, bet ir *delokalizēta* starp vairākiem atomiem.

Svarīgs delokalizētās saites gadījums ir vērojams benzola  $C_6H_6$  molekulā. Veidojoties benzola molekulai, oglekļa atomā no ierosinātā stāvokļa  $C^* \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$  hibridizējas  $s$  un divas no trim  $p$  orbitālēm, bet trešā  $p$  orbitāle saglabājas nehibridizēta un ir perpendikulāra molekulas plaknei. Tā kā oglekļa atomi atrodas  $sp^2$  hibridizācijas stāvoklī, leņķi starp trim katra oglekļa atoma izveidotajām  $\sigma$  saitēm ir  $120^\circ$  (katrs oglekļa atoms veido vienu  $\sigma$  saiti ar ūdeņraža atomu un divas  $\sigma$  saites ar diviem blakus esošajiem oglekļa atomiem; sk. II.32. att. a).

Katram oglekļa atomam ir atlikusi viena nehibridizēta  $p$  orbitāle, kura tiek izmantota dubultsaišu veidošanai. Izmantojot priekšstatus par *lokalizēto* saiti, jāsaprot, ka seši elektroni var veidot trīs elektronu pārus, tādēļ katrs oglekļa atoms ar vienu no kaimiņiem ir saistīts ar dubultsaiti. Tomēr dubultsaites var "pārlēkt" arī uz otru pusi no katra atoma, tādēļ jāpastāv līdzsvaram starp benzola molekulas vairākām iespējamajām formām:<sup>1</sup>

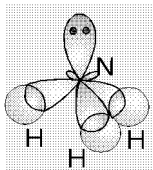


Šāda molekulas uzbūve nozīmētu to, ka benzola molekulā jābūt diviem dažādiem attālumiem starp blakus esošiem oglekļa atomiem: dubultsaitēm atbilst mazāki attālumi, vienkāršajām saitēm – lielāki.

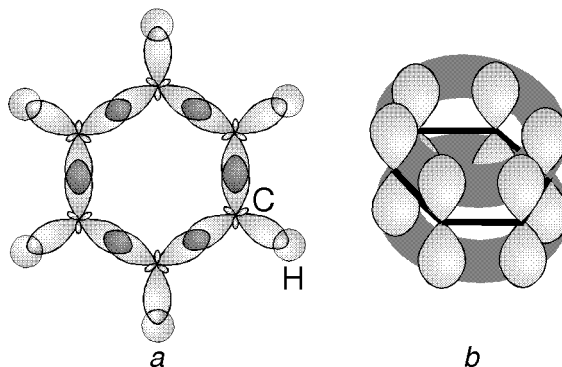
<sup>1</sup> Šis līdzsvarā esošās formas mēdz saukt arī par *rezonanses struktūrām*.

*Ja elektronu pāris ir kopīgs diviem atomiem, tad veidojas lokalizēta divcentru saite.*

*Ja elektrons ir kopīgs vairāk nekā diviem atomiem, veidojas delokalizēta daudzcentru saite.*

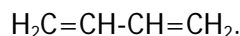


Faktiski eksperiments rāda, ka visi attālumi starp blakus esošiem oglekļa atomiem benzola molekulā ir vienādi. Tas liecina, ka benzola molekulā nav vienkāršu saišu un dubultsaišu, bet gan sešas oglekļa atomiem piederošās nehibridizētās  $p$  orbitāles veido vienotu *delokalizētu* molekulas  $\pi$  saišu sistēmu, kura izveidojas kā divi gredzeni virs un zem molekulas plaknes (sk.II.32. att. *b*). Rezultātā saites kārtā starp katriem diviem oglekļa atomiem ir 1,5.

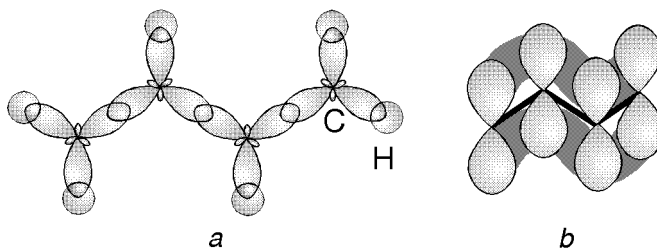


II.32. att. Saites benzola molekulā:  
*a* –  $\sigma$  saišu sistēma (skats no augšas); *b* –  $\pi$  saišu sistēma (skats no sāniem)

Līdzīgi veidojas arī  $\pi$  saišu sistēma butadiēna molekulā, kuras formula ir



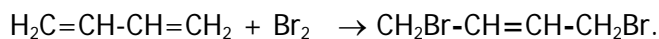
Arī šajā molekulā visi četri oglekļa atomi atrodas  $sp^2$  hibridizācijas stāvoklī un nehibridizētās  $p$  orbitāles tiek izmantotas dubultsaišu veidošanai starp 1. un 2., kā arī 3. un 4. oglekļa atomu. Saitei starp 2. un 3. oglekļa atomu vajadzētu būt vienkāršai. Faktiski pie katra oglekļa atoma ir pa nesapārotam elektronam uz  $p$  orbitāles, un šie elektroni veido vienotu molekulas  $\pi$  saišu sistēmu (sk. II.33. att.).



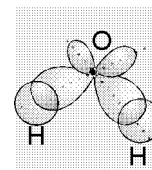
II.33. att. Saites butadiēna  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  molekulā:  
*a* – molekulas  $\sigma$  saišu sistēma; *b* – molekulas  $\pi$  saišu sistēma

*Sistēmas ar delokalizēto saiti parasti izceļas ar stabilitāti.*

To, ka molekulā ir kopīga  $\pi$  saišu sistēma, pierāda fakts, ka pievienošanas reakcijas molekulai notiek pie 1. un 4. oglekļa atoma, t.i., pēc reakcijas dubultsaite ir molekulas vidū:



Kopumā atzīmēsim, ka bez divcentru divelektronu saitēm, kur konkrēts elektronu pāris saista divus konkrētus atomus, ir iespējamas arī delokalizētas daudzcentru saites, kur viens vai vairāki elektroni pieder vienlaikus vairākiem atomiem un saista tos savā starpā. Sistēmas ar delokalizēto saiti parasti izceļas ar stabilitāti.



### II.2.7. SAIŠU POLARITĀTE UN MOLEKULU POLARITĀTE

**Ķīmisko saišu polaritāte.** Ķīmiskās saites polaritāti nosaka saiti veidojošo atomu relatīvo elektronegativitāšu starpība.

Ja kovalentā saite saista divus atomus, kuru REN ir vienāda, saite ir nepolāra. Tikko abu atomu REN ir atšķirīgas, tā elektronegatīvākais atoms pievelk kopīgo elektronu pāri stiprāk nekā otrs atoms, elektronu blīvums novirzās uz elektronegatīvākā atoma pusi un saite kļūst polāra. Lai dažādu saišu un molekulu polaritāti varētu skaitliski salīdzināt, izmantosim jēdzienus par dipolu (sk.II.34. att.) un dipolmomentu.

*Ķīmiskā saite ir polāra, ja saiti veidojošo elementu atomiem ir atšķirīga elektronegativitāte.*

Par **dipolu** sauc sistēmu, kura sastāv no diviem pēc lieluma vienādiem pretējas zīmes lādiņiem (+q un -q), kuri ir novietoti noteiktā attālumā l viens no otra.



II.34. att. Dipols

Saites polaritāti raksturo tās **dipolmoments**  $\mu$ , kuru atrod kā dipola galos novietoto pretējas zīmes lādiņu lieluma q reizinājumu ar dipola garumu l.

$$\mu = q \times l.$$

Dipolmomenta mērvienība SI sistēmā ir C×m (kulons reiz metrs). Šāda vienība ir pārāk liela molekulu mērogiem, tādēļ ķīmisko saišu un molekulu dipolmomentu raksturošanai izmanto atvasinātu mērvienību *debaju* (saīsināti *D*):

$$1D = 0.333 \times 10^{-30} \text{ C} \times \text{m}.$$

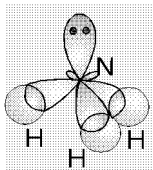
Piezīmēsim, ka kovalento saišu dipolmomenti ir robežās no 1 līdz 4 *D*, bet jonu saitēm tie var būt robežās no 4 līdz 11 *D*.

Saites dipolmoments ir vienlīdz atkarīgs no saites galos esošo atomu daļlādiņu lieluma (un tātad no abu atomu REN) un no saites garuma, tādēļ saites polaritāte mainīsies,

- ja viens no atomiem tiks aizstāts ar citu atomu, kura REN ir atšķirīga (piemēram, HCl molekulas dipolmoments gāzveida agregātstāvoklī ir mazāks nekā HF molekulas dipolmoments, jo hloram REN ir mazāka nekā fluoram);
- ja kaut kāda iemesla dēļ palielināsies saites garums.

*Dipolmomenta lielums ir proporcionāls gan dipola galos novietoto lādiņu lielumam, gan arī attālumam starp tiem.*





Ja molekulā ir tikai viena polāra saite, tad molekula ir polāra. Ja molekulā ir vairākas polāras saites, tad molekulas polaritāte ir atkarīga no saišu savstarpējā novietojuma.

**Molekulu polaritāte.** Visvienkāršākajās molekulās ir tikai viena saite, tad arī dipolmomenta likumsakarība ir ļoti vienkārša:

*ja molekulā ir tikai viena saite un tā ir polāra, tad molekula kopumā ir polāra.*

Ja molekulā ir vairākas saites, tad iespējami šādi gadījumi:<sup>1</sup>

1. Tikai viena no vairākām saitēm molekulā ir polāra. Šādā gadījumā nekas nekompensē polārās saites dipolmomentu un molekula kopumā ir polāra.

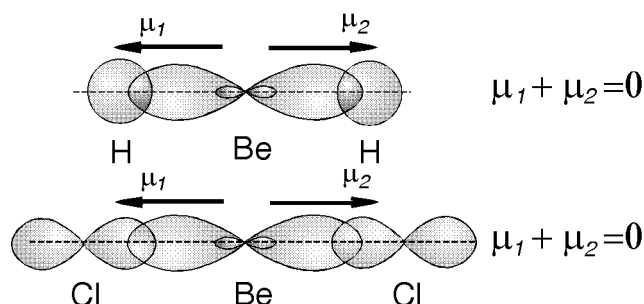
Tā, piemēram,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  molekulā C-H saites var tikt uzskatītas par nepolārām – niecīgo REN starpību starp C un H atomiem var neņemt vērā. C-Cl saite šajā molekulā ir polāra, tādēļ arī molekula kopumā ir polāra.

2. Molekulā ir vairākas polāras saites. Šādā gadījumā molekulas polaritāte kopumā ir atkarīga no tās simetrijas.

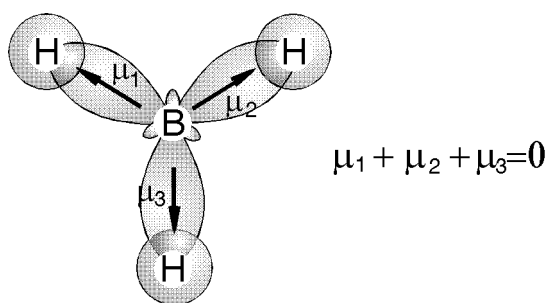
*Ja polārās saites molekulā ir izvietotas simetriski, molekula kopumā ir nepolāra.*

Tā, piemēram,  $\text{BeCl}_2$  un  $\text{BeH}_2$  molekulā  $sp$  hibridizācijas dēļ Be-Cl un Be-H saites ir izvietotas simetriski (sk. II.35. att.) – tās atrodas uz vienas taisnes, bet vērstas pretējos virzienos. Tādēļ molekulas kopējais dipolmoments  $\mu = 0$ .

Ja polārās saites molekulā ir izvietotas simetriski, molekula kopumā ir nepolāra.



II.35. att. Divu dipolmomentu savstarpējā kompensēšanās molekulās ar  $sp$  hibridizāciju



II.36. att. Triju dipolmomentu simetrisks izkārtojums molekulā ar centrālā atoma  $sp^2$  hibridizāciju

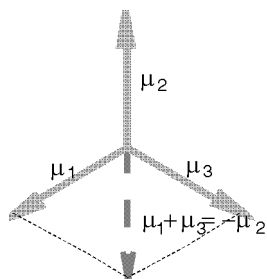
<sup>1</sup> Pievērsiet uzmanību tam, ka molekula kopumā var izrādīties nepolāra pat tad, ja visas saites tajā ir polāras!

Arī  $\text{BH}_3$  molekula, kurā ir 3 polāras saites, kopumā ir nepolāra, jo  $sp^2$  hibridizācijas dēļ saites plaknē ir izkārtotas simetriski cita pret citu un to dipolmomenti, summējoties pēc paralelograma principa, cits citu dzēš (sk.II.36. att.).

II.37. attēlā parādīts, kā divi no trim  $120^\circ$  leņķī novietotu dipolu dipolmomentiem  $\mu_2$  un  $\mu_3$  summējas un kompensē dipolmomentu  $\mu_1$ , izveidojot tikpat lielu, bet pretēji vērstu dipolmomenta komponenti. Līdzīgā veidā katrs no iespējamiem dipolmomentu pāriem kompensē trešo.

*Ja polārās saites molekulā ir izvietotas nesimetriski, tad molekulas summārais dipolmoments  $\mu > 0$  un molekula ir polāra.*

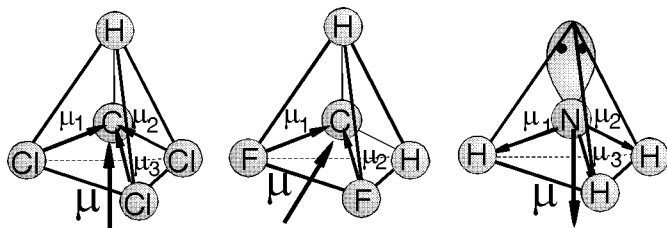
Tā, piemēram,  $\text{CHCl}_3$  ir polāra molekula, jo trīs C-Cl saites ir polāras un izvietotas nesimetriski.



II.37. att. Divi no trim  $120^\circ$  leņķī novietotiem dipolmomentiem summējoties kompensē trešo

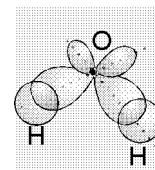
Arī tāda molekula kā  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ir polāra, jo divas polārās un divas nepolārās saites nav iespējams izvietot simetriski ap oglekļa atomu. Tā kā ogleklis atrodas  $sp^3$  hibridizācijas stāvoklī un saites ir izvietotas pa tetraedra asīm, izrādās, ka, lai kā mainītu atomus vietām, divi fluora atomi vienmēr atradīsies vienas tetraedra šķautnes galos.

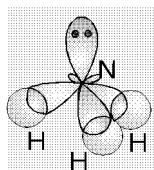
*Ja vairākas polāras saites molekulā ir izvietotas nesimetriski, tad molekula ir polāra.*



II.38. att. Polāru saišu nesimetrisks izvietojums dažās molekulās ar centrālā atoma  $sp^3$  hibridizāciju

Arī amonjaka  $\text{NH}_3$  molekula ir polāra. Amonjaka molekulā slāpekļis atrodas  $sp^3$  hibridizācijas stāvoklī – trīs hibridorbitāles tiek izmantotas  $\sigma$  saišu veidošanai ar ūdeņraža atomiem, bet ceturtajā atrodas slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris. Līdz ar to triju polāro saišu izvietojums ir nesimetrisks un molekula ir polāra (sk.II.38. att.).





**Molekulu polarizācija ārējā elektriskajā laukā.** Ja molekula nonāk ārējā elektriskā lauka iedarbībā, tās dipolmoments izmainās.

Ārējā elektriskajā laukā molekulas kopējo dipolmomentu varam uzrakstīt kā divu dipolmomentu summu:

$$\mu = \mu^0 + \mu_{\text{ind}},$$

kur  $\mu^0$  – molekulas dipolmoments bez ārējā lauka iedarbības;<sup>1</sup>

$\mu_{\text{ind}}$  – t.s. *inducētais* dipolmoments ir ārējā lauka iedarbības radītais papildu dipolmoments.

Molekulām, kuras bez ārējā lauka iedarbības ir nepolāras,  $\mu^0 = 0$ , taču ārējā lauka iedarbībā tām rodas inducētais dipolmoments, un tās uz laiku kļūst polāras.

Inducētā dipolmomenta lielums ir proporcionāls ārējā elektriskā lauka intensitātei:

$$\mu_{\text{ind}} = E \times \alpha,$$

kur  $E$  – ārējā elektriskā lauka intensitāte (V/m) un

$\alpha$  – molekulas polarizējamība.

Molekulas **polarizējamība**  $\alpha$  rāda, cik liels būs molekulas inducētais dipolmoments, ja uz molekulu iedarbojas ārējais elektriskais lauks, kura intensitāte ir 1 V/cm.

Mazliet pakavēsimies pie tā, kādā veidā ārējais elektriskais lauks praktiski izmaina molekulas polaritāti.

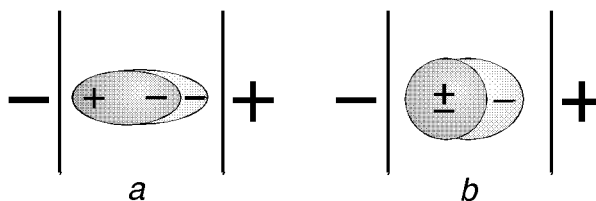
Ārējais elektriskais lauks iedarbojas gan uz molekulā ietilpstošo atomu kodoliem, gan uz molekulas elektronapvalku. Atoma kodolā ir koncentrēta praktiski visa atoma masa, tādēļ ārējā elektriskā lauka iedarbība nespēj pārvietot atomu kodolus.

*Molekulas dipolmomenta maiņa ārējā elektriskajā laukā notiek tādēļ, ka ārējais elektriskais lauks deformē molekulas elektronapvalku.*

Tātad ārējā elektriskā lauka praktiskā iedarbība ir tāda, ka molekulas elektronapvalks tiek pastiepts ārējā lauka pozitīvā pola virzienā. Šī iemesla dēļ molekulas polarizējamība  $\alpha$  ir atkarīga galvenokārt no molekulas elektronapvalka izmēriem (jo tas lielāks, jo vieglāk ārējam laukam deformēt elektronapvalku).

*Ārējā elektriskajā laukā nepolāras molekulas iegūst dipolmomentu, bet polāro molekulu dipolmoments palielinās.*

*Jo lielāks molekulas elektronapvalks, jo vieglāk tā polarizējama.*

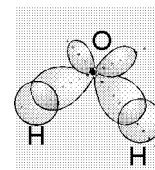


II.39. att. Molekulas polarizācija ārējā elektriskajā laukā:  
a – molekula ir polāra jau pirms ārējā lauka iedarbības; b – molekula sākotnēji ir nepolāra

<sup>1</sup> T.i.,  $\mu^0$  ir tas molekulas dipolmoments, kura likumsakarības aplūkotas iepriekš.

Ja molekula jau sākotnēji ir polāra, ārējais lauks, deformējot molekulas elektronapvalku, izmaina dipola garumu, tādējādi padarot to vēl polārāku.

Ja molekula sākotnēji ir nepolāra (sakrīt pozitīvā un negatīvā lādiņa centri), ārējā lauka iedarbībā negatīvā lādiņa centrs nobīdās uz ārējā lauka pozitīvā pola pusi – un molekula polarizējas (sk.II.39.zīm.).



*Molekulu var polarizēt polāra šķīdinātāja iedarbība.*

**Polarizācija šķīdinātāja iedarbībā.** Ja kāda viela tiek izšķīdināta polārā šķīdinātājā (piemēram, ūdenī), šķīdinātāja polāro molekulu elektriskais lauks papildu polarizē izšķīdušās vielas molekulas. Tā, piemēram, hlorūdeņraža HCl molekulas, kurās sākotnēji ir tikai polāra kovalentā (bet ne jonu) saite, ūdenī tiek papildus polarizētas – ūdens molekulas šķīdumā sastājas apkārt HCl molekulas hlora atomam tā, ka to pozitīvie poli ir vērsti pret hlora atomu (kuram molekulā ir negatīvs daļlādiņš). Savukārt ap HCl molekulas ūdeņraža atomu ūdens molekulas sastājas ar saviem negatīvajiem galiem.

Papildu polarizācijas rezultātā saite HCl molekulā kļūst vēl polārāka un HCl kļūst spējīgs disociēt jonos.

Sakarā ar ūdens molekulu radīto papildu polarizāciju halogēnūdeņražu ūdens šķīdumos skābju stiprums samazinās virzienā no HI uz HCl:

$$K_{a, HI} > K_{a, HBr} > K_{a, HCl}$$

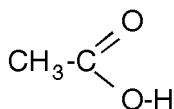
Šāda skābju stipruma secība halogēnūdeņražu rindā pirmajā brīdī šķiet nepareiza, kā zināms, pašu halogēnūdeņražu molekulu sākotnējie dipolmomenti<sup>1</sup> sakārtojas pretējas secības rindā:

$$\mu^{\circ}_{HCl} > \mu^{\circ}_{HBr} > \mu^{\circ}_{HI}$$

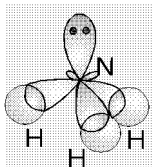
Skābju stipruma secības apgrieztā kārtība saistās ar to, ka molekulu polarizējamību nosaka to elektronapvalku izmērs. Tā kā hlors saites veidošanai izmanto savu  $2p$  orbitāli, broms  $3p$  orbitāli, bet jods –  $4p$  orbitāli, HI molekulas elektronapvalka izmēri ir ievērojami lielāki nekā HCl elektronapvalka izmēri. Līdz ar to arī jodūdeņradis halogēnūdeņražu rindā ir visvieglāk polarizējams.

Šo pašu iemeslu dēļ sērūdeņradis  $H_2S$  ir stiprāka skābe nekā  $H_2O$ , fosfīnam  $PH_3$  bāziskās īpašības ir vājāk izteiktas (tātad skābās – stiprāk) nekā amonjakam  $NH_3$  utt.

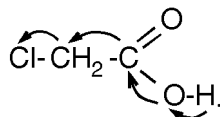
**Iekšmolekulārā polarizācija.** Organiskajā ķīmijā daudzos gadījumos var novērot, ka, aizstājot molekulā ūdeņraža atomu ar cita elementa atomu ar lielu REN, aizvietotājatoma ieviešana molekulā izraisa visu saišu papildu polarizāciju. Tā, piemēram, ja etiķskābes molekulā



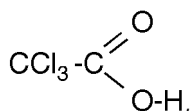
<sup>1</sup> Atcerēsimies, ka saites sākotnējā dipolmomenta lielumu nosaka abu atomu relatīvo elektronegativitāšu starpība.



aizstājam vienu ūdeņraža atomu ar hlora atomu, iegūstam hloretiķskābi:



Stipri elektronegatīvais Cl atoms hloretiķskābes molekulā pievelk uz savu pusi elektronus no blakus esošā oglekļa atoma. Ar hlora saistītais oglekļa atoms savukārt atvelk elektronus no otra oglekļa atoma utt., un notiek elektronu blīvuma pārbīde pa visu molekulas  $\sigma$  saišu sistēmu. Rezultātā polarizējas arī O-H saite un hloretiķskābe kļūst stiprāka par etiķskābi (salīdzinājumam etiķskābes skābes konstante  $K = 1.8 \times 10^{-5}$  un hloretiķskābes skābes konstante  $K = 1.4 \times 10^{-3}$ ). Ja ar hlora atomiem aizvieto visus trīs ūdeņraža atomus etiķskābes molekulā, iegūst trihloretiķskābi



kura pēc stipruma jau ir gandrīz salīdzināma ar stiprajām skābēm.

### II.2.8. REĀLO ĶĪMISKO SAIŠU RAKSTURS

Aplūkotā jonu saite un kovalentā saite ir divi ideālistiski gadījumi saišu rakstura un to veidošanās izpratnei. Jebkurā reālā ķīmiskā saitē ir zināma daļa joniskuma un zināma daļa kovalentuma. To, cik liels ir katra saites veida ieguldījums konkrētajā saitē, nosaka abu elementu elektronegativitātes (konkrēti – relatīvo elektronegativitāšu starpība).

Tā NaF sastāv no  $\text{Na}^+$  un  $\text{F}^-$  joniem, kuri savstarpēji pievelkas. Šo ķīmiskas saites veidu sauc par *jonu saiti*. Savienojumiem ar jonu saiti ir raksturīgs jonu kristālrežģis.

II.4.tabula. Jonu saites un kovalentās saites ieguldījums atkarībā no saiti veidojošo elementu relatīvo elektronegativitāšu starpības

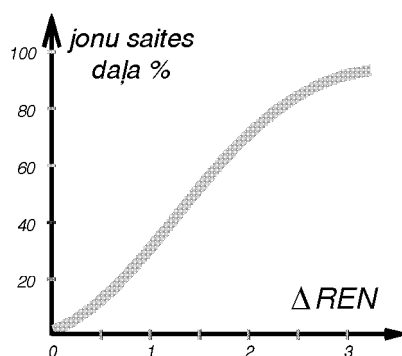
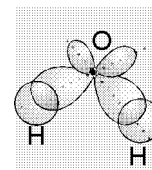
$\Delta\text{REN}$	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.2
Jonu saites ieguldījums, %	0	6	22	43	63	79	89	92
Kovalentās saites ieguldījums, %	100	94	78	57	37	21	11	8

Bieži elektronegativitāšu starpība nav tik liela, lai elektroni tiktu pilnībā atdoti elektronegatīvākajam atomam. Tādā gadījumā veidojas *kovalentā saite*, kuras veidošanai katrs no abiem atomiem dod pa vienam elektronam, veidojot kopīgu elektronu pāri, bet šis

kopīgais elektronu pāris ir nobīdīts uz elektronegatīvākā elementa atoma pusi.

II.4.tabulā un II.40. attēlā varam redzēt, kā mainās jonu un kovalentās saites ieguldījums atkarībā no saiti veidojošo elementu relatīvo elektronegativitāšu starpības ( $\Delta REN$ ).

Varam redzēt, ka, pieaugot atomu relatīvo elektronegativitāšu starpībai, pieaug jonu saites ieguldījums, taču, relatīvo elektronegativitāšu starpībai kļūstot lielai, jonu saites ieguldījums vairs neaug tik strauji. Pat esot vislielākajai iespējamajai  $REN$  starpībai  $\Delta REN=3.2$ , kāda ir novērojama starp fluoru un franciju, neeksistē pilnīgi "tīra" jonu saite – saglabājas neliels kovalentās saites ieguldījums. Faktiski jāsecina, ka jonu saite ir kovalentās saites galējs gadījums, kad elementu elektronegativitāšu starpība ir tik liela, ka elektrons praktiski tiek pilnībā atdots elektronegatīvākā elementa atomam. Nosacīti var uzskatīt, ka savienojumā ir jonu saite, ja abu elementu elektronegativitāšu starpība ir lielāka par 1,7.



11.40. att. Jonu saites relatīvais ieguldījums atkarībā no saiti veidojošo atomu relatīvo elektronegativitāšu starpības

"Tīra" kovalentā saite savukārt ir iespējama. Kovalentā saite bez jonu saites piejaukuma veidojas tajos gadījumos, kad  $\Delta REN=0$ , t.i., kad saite veidojas starp viena un tā paša elementa atomiem vai arī kad saiti veidojošo elementu elektronegativitātes ir vienādas.

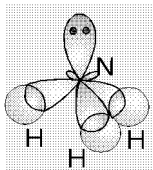
"Tīra" kovalentā saite ir iespējama, bet jonu saitei vienmēr ir kovalentās saites piejaukums.

### II.3. STARPMOLEKULĀRĀ IEDARBĪBA

Līdz šim esam iepazīlušies ar ķīmiskajām saitēm, kas saista atomus molekulā. Tagad iepazīsimies ar starpmolekulāro iedarbību, kuras rezultātā divas vai vairākas molekulas var uz īsāku vai ilgāku laiku veidot molekulu asociātus, t.i., atrasties kopā. Starp molekulām var eksistēt *starpmolekulārās iedarbības spēki*, kuru pamatā ir galvenokārt tikai elektrostātiskā pievilkšanās.

Visstiprākais no starpmolekulārās iedarbības veidiem ir ūdeņraža saite, kura ir starpstadija starp elektrostātisku pievilkšanos un īstu ķīmisko saiti.

*Starpmolekulārā iedarbība uz ilgāku vai īsāku laiku notur atsevišķas molekulas kopā.*



*Ūdeņraža saite veidojas pēc donoraakceptora mehānisma.*

*Ūdeņraža saite ir vājāka un garāka par parasto kovalento saiti.*

### II.3.1. ŪDEŅRAŽA SAITE

*Ūdeņraža saite veidojas starp tādu savienojumu molekulām, kuros ūdeņraža atoms ir saistīts ar stipri elektronegatīva elementa atomu (F, O, N u.c.).*

Ja otra elementa elektronegativitāte ir ļoti liela, tad kopīgais elektronu pāris ir stipri nobīdīts uz šā elektronegatīvākā elementa pusi. Rezultātā ūdeņraža atoma  $1s$  orbitāle ir gandrīz tukša, t.i., kopīgie elektroni ļoti niecīgu daļu laika uzturas tajā.

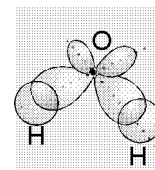
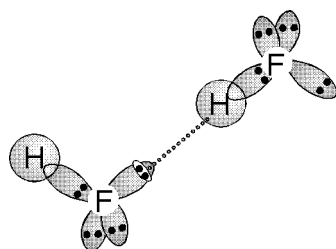
Ja H atoma orbitāle būtu pilnīgi tukša, tā varētu tikt izmantota saites veidošanai pēc donoraakceptora mehānisma, uzņemot donora atoma nedalīto elektronu pāri.

Veidojoties ūdeņraža saitei, ūdeņraža atoms izmanto savu gandrīz tukšo  $1s$  orbitāli, lai uzņemtu nedalīto elektronu pāri no blakus esošās molekulas atoma.

Tātad principā ūdeņraža saite veidojas<sup>1</sup> pēc donoraakceptora mehānisma. Tā kā ūdeņraža  $1s$  orbitāle tomēr nav pilnīgi brīva, ūdeņraža saites enerģija (8 – 40 kJ/mol) ir mazāka nekā parasti kovalentajai saitei (150 – 400 kJ/mol). Savukārt ūdeņraža saites garums (attālums starp divām molekulām, kuras saista ūdeņraža saite) – attiecīgi lielāks nekā parastās kovalentās saites garums. Piemēram, ūdens molekulā O–H saites garums ir 0,099 nm, bet ūdeņraža saites garums starp H un O atomiem, kas pieder divām dažādām ūdens molekulām, ir 0,177 nm.

Izmantosim par piemēru HF. Fluora atoma kodolu aptver četri elektronu pāri – viens no tiem realizē kovalento saiti starp H un F atomiem, bet trīs ir fluora atoma nedalītie elektronu pāri. Veidojoties ūdeņraža saitei, fluora atoms var ievietot vienu no saviem nedalītajiem elektronu pāriem citas HF molekulas H atoma daļēji tukšajā  $1s$  orbitālē (sk.II.41. att.), t.i., notiek reakcija:

<sup>1</sup> Daudzās mācību grāmatās var atrast vienkāršotu ūdeņraža saites skaidrojumu, pamatojoties tikai uz elektrostatisku pievilkšanos starp divām polārām molekulām, kurās ūdeņraža atomam ir pozitīvs daļlādiņš, bet elektronegatīvākajam atomam – negatīvs daļlādiņš. Šāds skaidrojums neļauj saprast, kādēļ šāda tipa saites veido tikai ūdeņradis un kādēļ ūdeņraža saite ir stiprāka par citām starpmolekulārajām iedarbībām.



II.41. att. Ūdeņraža saites veidošanās starp divām HF molekulām (nedalītie elektronu pāri parādīti ar punktiņu pāriem)

Līdzīgā veidā ūdeņraža saites var veidoties starp, piemēram, HCl, H<sub>2</sub>O utt. molekulām.

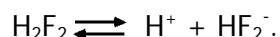
*Ūdeņradis ir vienīgais elements, kurš spēj veidot donoraakceptora tipa starpmolekulārās saites. Tieši tādēļ šo saites tipu arī sauc par ūdeņraža saiti.*

Mēģināsim saprast, kādēļ neviens cits elements nevar būt akceptora lomā, veidojot līdzīgu starpmolekulāru saiti. Kā jau tika minēts, kopīgais elektronu pāris molekulā ir atvirzīts no ūdeņraža atoma uz otra – elektronegatīvākā – atoma pusi. Tā rezultātā ūdeņraža atoma vienīgais elektrons ir atvilts nost un praktiski atliek tikai atoma kodols un tukša orbitāle. Atoma kodols ir pozitīvi lādēts, tātad tas, protams, pievelk blakus esošās molekulas atoma piedāvāto elektronu pāri un netraucē šim elektronu pārim ievietoties tukšajā 1s orbitālē.

Jebkuram citam elektropozitīvam elementam, izņemot ūdeņradi, bez tā viena elektrona, kas tiek atvilts uz elektronegatīvākā atoma pusi, ir vēl citi (iekšējo čaulu) elektroni, kuri atgrūž elektronu pāri, kuru varētu piedāvāt citas molekulas elektronegatīvākais atoms. Šī iemesla dēļ citi elementi nevar veidot ūdeņraža saitei līdzīgas starpmolekulārās saites.

Ūdeņraža saitei ir ļoti liela nozīme. Apskatīsim dažus svarīgākos piemērus.

1. Fluors ir viselektronegatīvākais elements, tādēļ starp HF molekulām ūdeņraža saites ir stipras. Ūdeņraža saišu dēļ fluorūdeņražskābe faktiski eksistē fluorūdeņraža molekulas dimēra H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> veidā. H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> šķīdumos disociē kā divvērtīga skābe, vispirms zaudējot vienu protonu:<sup>1</sup>



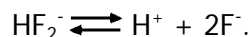
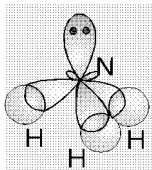
Atlikušais ūdeņraža atoms joprojām pilda tilta lomu starp diviem fluora atomiem – ar vienu to saista īsta ķīmiska saite, ar otru – ūdeņraža saite. Disociācijas otrajā stadijā tiek zaudēts arī otrs protons un nekas vairs nesatur kopā abus fluora atomus:

*Neviens cits elements nevar veidot tāda tipa saites kā ūdeņraža saite.*

*Ūdeņraža saitei ir svarīga loma dzīvajā dabā (ūdens, olbaltumvielas) un dažādu vielu īpašībās.*

<sup>1</sup> Tāpēc it kā divvērtīgai skābei HF ir skābe sāļi, piemēram, KHF<sub>2</sub> – kālija hidrogēnfluorīds.





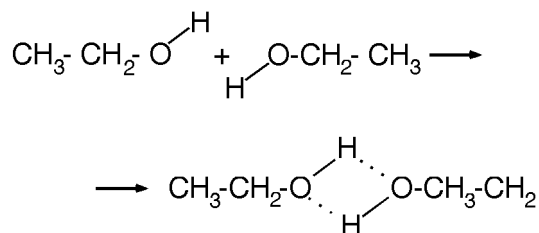
2. Ūdeņraža saites veido ūdens struktūru gan cietā, gan šķidrā stāvoklī. Šķidrā ūdenī ūdeņraža saišu dēļ ūdens molekulas faktiski eksistē asociātu  $(\text{H}_2\text{O})_n$  veidā. Ūdenī galvenokārt ir asociāti  $(\text{H}_2\text{O})_4$ , kuros četras ūdens molekulas izveidojušas tetraedrisku struktūru.

Faktiski tās ir ūdeņraža saites, kuru dēļ uz Zemes eksistē gan šķidrā ūdens, gan ledus.

Salīdzināsim ūdeni ar tā analogu sērūdeņradi. Sērūdeņradis sasilst pie  $-85,6\text{ }^\circ\text{C}$ , bet vārās pie  $-60,35\text{ }^\circ\text{C}$ . Skābekļa atoms ir vieglāks nekā sēra atoms, tādēļ ūdens sasaldšanas un vārīšanās temperatūrai vajadzētu būt zemākai. Ūdens molekulas ūdeņraža saišu dēļ galvenokārt pastāv asociātu veidā, tādēļ reāli eksistējošā daļiņa  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ūdenī ir smagāka nekā ūdens molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , ūdens grūtāk pāriet no cietā stāvokļa šķidrā un no šķidra – gāzveida stāvoklī.

Ūdeņraža saites ir pamatā ledus struktūrai, un tieši tādēļ ledus blīvums ir mazāks nekā šķidra ūdens blīvums<sup>1</sup> (šāda anomālija nav novērojama nevienai citai vielai). Tātad, ja nebūtu ūdeņraža saišu, ledus būtu smagāks par šķidru ūdeni, upes un jūras sasaltu no apakšas un ūdenī dzīvība nebūtu iespējama.

3. Ūdeņraža saišu dēļ spirtu, organisko skābju un citu organisku savienojumu molekulas labprāt veido dimērus vai pat lielākas struktūras (ūdeņraža saite veidojas starp -OH grupas ūdeņraža atomu un citas molekulas skābekļa atomu; sk.II.42. att.).



II.41. att. Ūdeņraža saišu veidošanās starp divām etanola molekulām. Ūdeņraža saites parādītas ar punktētu līniju

4. Ūdeņraža saites nodrošina olbaltumvielu otrējo struktūru. Tām izveidojoties starp atsevišķiem molekulas fragmentiem, olbaltumvielas molekula tiek satīta spirālē (olbaltumvielu otrējā  $\alpha$  struktūra). Citos gadījumos tās veidojas starp divām olbaltumvielas molekulām, veidojot lentveida  $\beta$  struktūru.

### II.3.2. VAN DER VĀLSA SPĒKI

Bez ūdeņraža saites starp molekulām var pastāvēt triju veidu starpmolekulārās iedarbības jeb van der Vālsa spēki.

**Orientācijas spēki** pastāv starp divām polārām molekulām.

*Orientācijas spēki ir pievilkšanās spēki starp divu polāru molekulu pretējiem poliem. Tie ir visstiprākie no Van der Vālsa spēkiem.*

<sup>1</sup> Atcerēsimies, ka ūdeņraža saite ir garāka par parastu ķīmisko saiti, tādēļ arī struktūras blīvums ir mazāks.

Kad divas polāras molekulas tuvojas viena otrai, tās vispirms orientējas (pagriežas) tā, lai vienas molekulas pozitīvais pols atrastos pret otras molekulas negatīvo polu. Abi pretējie poli savstarpēji pievelkas. Rezultātā abas molekulas zināmu laiku eksistē kopā.

Tā kā abas molekulas ir polāras, šajā mijiedarbības veidā piedalās abu molekulu dipoli. Tādēļ orientācijas spēki ir stiprākie no trim starpmolekulārās iedarbības veidiem.

**Indukcijas spēki** veidojas starp polāru un nepolāru molekulu.

Kad polārā molekula tuvojas nepolārajai, polārās molekulas radītais elektriskais lauks inducē dipolmomentu arī nepolārajā molekulā.

Ja polārā molekula tuvojas nepolārajai ar savu pozitīvo polu pa priekšu, tad nepolārās molekulas elektronapvalks tiek pastiepts uz polārās molekulas pusi, tā inducējot sākotnēji nepolārajā molekulā dipolu.

Ja savukārt polārā molekula tuvojas nepolārajai ar negatīvo polu pa priekšu, polārās molekulas negatīvais pols atgrūž sākotnēji nepolārās molekulas elektronapvalku, kurš tādēļ aizvirzās projām no polārās molekulas. Arī šajā gadījumā nepolārajā molekulā parādās inducēts dipols.

Šajā gadījumā notiek pievilkšanās starp jau sākotnēji polārās molekulas "īsto" dipolmomentu un sākotnēji nepolārās molekulas inducēto dipolu. Tātad faktiski visu efektu ir radījis tikai viens dipols. Molekulas tiek uz laiku saistītas viena pie otras, taču iedarbība ir vājāka nekā orientācijas iedarbība.

**Dispersijas spēki** darbojas starp divām nepolārām molekulām.

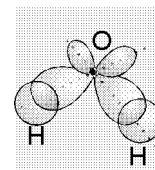
Katra nepolāra molekula ir nepolāra tikai vidēji laikā. Iedomāsimies nepolāru divatomu molekulu AB. Abus atomus saista kopīgs elektronu pāris, kurš atrodas nepārtrauktā kustībā. Savā kustībā tas nonāk gan pa kreisi no atoma A, tādējādi radot momentāno dipolu  $A^{\delta-}B^{\delta+}$ , gan pa labi no atoma B, radot momentāno dipolu  $A^{\delta+}B^{\delta-}$ :



(kopīgais elektronu pāris parādīts ar punktiņiem).

Kā redzams, vidēji laikā molekula tiešām ir nepolāra, tomēr faktiski lielāko daļu laika eksistē viena no iespējamajām polārajām rezonances struktūrām (katra no formām eksistē aptuveni  $10^{-14}$  sekunžu, tad pāriet otrā). Ja viena otrai tuvojas divas faktiski nepolāras molekulas, kuru momentānie dipoli tajā brīdī ir pretēji vērsti, tad to pretējie poli savstarpēji pievelkas un abas molekulas uz laiku ir saistītas.

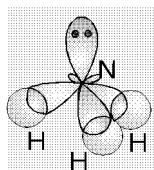
Dispersijas spēki ir vājākais no trim starpmolekulārās iedarbības veidiem.



*Indukcijas spēki veidojas starp vienu polāru molekulu un otru sākotnēji nepolāru molekulu, kurā polārās molekulas iedarbībā arī rodas dipolmoments.*

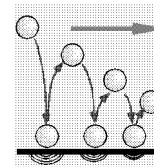
*Katra nepolāra molekula ir nepolāra tikai vidēji laikā.*

*Dispersijas spēki veidojas starp divu nepolāru molekulu momentānajiem dipoliem. Tie ir visvājākie no Van der Vālsa spēkiem.*



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kā saprast apgalvojumu, ka jonu saite nav piesātināta? Kāds tam sakars ar faktu, ka savienojumi ar jonu saiti neveido molekulas?
2. Ko nozīmē jēdziens “koordinācijas skaitlis”?
3. Kāds lielums nosaka to, cik liels būs katjona koordinācijas skaitlis kristālā? Geometriski pamatojiet koordinācijas skaitļa vērtības 4, 6 un 8!
4. Kādēļ jonu savienojumi ir trausli?
7.  $\text{NH}_3$  molekulā saites N-H garums ir 0,102 nm, bet  $\text{NF}_3$  molekulā saites N-F garums ir 0,137 nm. Kurā molekulā saite ir stiprāka?
8. Ar ko atšķiras kovalentās saites veidošanās pēc apmaiņas un pēc donorakceptora mehānisma?
9. Kāda ir atšķirība starp jēdzieniem “kovalence (vērtība)” un “maksimālā kovalence”?
10. Nosakiet iespējamās vērtības, lielāko iespējamo vērtību pēc apmaiņas mehānisma un maksimālo kovalenci šādiem elementiem:
  - a) ūdeņradim, fluoram, slāpeklim, boram;
  - b) skābeklim, sēram, hloram, silīcijam;
  - c) alumīnijam, fosforam, arsēnam, selēnam;
  - d) bromam, kalcijam, jodam, antimonam.
11. Cik liela ir slāpekļa maksimālā kovalence, un kā tas izpaužas savienojumos, kuros slāpekļa oksidēšanas pakāpe ir +5?
12. Hlors un broms ir analogi. Tomēr savienojumos, kuros to oksidēšanas pakāpe ir +7, pastāv atšķirība saišu veidošanā. Kāda ir šī atšķirība, un kāpēc tā pastāv?
13. Ar ko atšķiras  $\sigma$  saite no  $\pi$  saites?
14. Kādēļ starp diviem atomiem nevar izveidoties vairāk par vienu  $\sigma$  saiti?
15. Parādiet  $\sigma$  saites veidošanos  $\text{H}_2$ ,  $\text{HI}$  un  $\text{Cl}_2$  molekulās. Kas kopīgs un kas atšķirīgs šīm trim  $\sigma$  saitēm?
16. Parādiet piemērus, kuros starp diviem atomiem veidojas gan  $\sigma$ , gan  $\pi$  saites.
17. Slāpekļa molekulā starp abiem slāpekļa atomiem ir viena  $\sigma$  un divas  $\pi$  saites. Kura tipa saite pirmā tiks pārrauta, sagraujot molekulu?
18. Miniet iemeslus, kādēļ leņķis starp divām saitēm, kuru veidošanā piedalās divas viena un tā paša atoma  $p$  orbitāles, nav  $90^\circ$  liels.
19. Izskaidrojiet, kādēļ  $sp$  hibridizācija noved pie lineāru,  $sp^2$  hibridizācija pie plakānu, bet  $sp^3$  hibridizācija pie tetraedrisku molekulu veidošanās.
5. Kādi spēki darbojas, tuvinoties diviem atomiem? Kā pamatot to, ka kopīga elektronu pāra izveidošanās nodrošina saiti starp atomiem?
6. Tuvinās divi atomi, kuriem katram ir pa vienam nespārotam elektronam. Vai varat, izmantojot fizikas priekšstatus, pamatot, kādēļ saite starp diviem atomiem izveidosies tikai tad, ja abu elektronu spini ir pretēji? Kā to pašu varētu pamatot, izmantojot Pauli principu?
20. Kādēļ  $\text{BF}_3$  un  $\text{PF}_3$  molekulu telpiskā uzbūve nav vienāda?
21. Salīdziniet  $\text{H}_2\text{S}$  un  $\text{BeH}_2$  molekulu uzbūvi.
22.  $\text{NH}_3$  molekulas telpiskā uzbūve ir līdzīgāka  $\text{CH}_4$  uzbūvei nekā  $\text{BH}_3$  uzbūvei. Kādēļ?
23. Kādas uzbūves molekulas veidojas to hibridizācijas veidu realizācijā, kuros piedalās  $d$  orbitāles:  $dsp^2$ ,  $d^2sp^3$ ,  $dsp^3$ ,  $d^4sp^3$ ?
24. Kāda ir iespējamā uzbūve molekulām ar vispārīgo formulu  $\text{AB}_2$ ,  $\text{AB}_3$ ,  $\text{AB}_4$ ?
25. Kas ir delokalizētā saite? Kā tā veidojas? Kā delokalizētās saites klātbūtne izpaužas benzola un butadiēna īpašībās?
26. Kas ir saites dipolmoments? No kā tas atkarīgs?
27. Raksturojiet molekulu polaritāti atkarībā no tajās esošo saišu polaritātes.
28. Vai šādas molekulas ir polāras:  $\text{PH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{SiF}_4$ ?
29. Kā notiek molekulu polarizācija ārējā elektriskajā laukā? Kas ir pastāvīgais un kas – inducētais dipolmoments?
30. Ko sauc par molekulas polarizējamību? No kā tā atkarīga?
31. Kā notiek izšķīdušās vielas polarizācija šķīdinātāja iedarbībā?
32.  $\text{H}_2\text{Se}$  ir stiprāka skābe nekā  $\text{H}_2\text{S}$ . Kādēļ?
33. Ko sauc par iekšmolekulāro polarizāciju, un kā tā izpaužas vielu īpašībās?
34. Kā veidojas ūdeņraža saite? Kādēļ tā iespējama tikai ūdeņradim?
35. Vai varat nosaukt piemērus, kuros ūdeņraža saite ir būtiski mainījusi vielu īpašības?
36. Kā veidojas orientācijas, indukcijas un dispersijas starpmolekulārie spēki? Kuri no tiem ir stiprākie?



### III. ĶĪMISKĀ TERMODINAMIKA

#### III.1. PAMATJĒDZIENI. PIRMAIS TERMODINAMIKAS LIKUMS

Sistēma ir Visuma daļa, par kuru mēs šajā brīdī interesējamies. Viss pārējais Visums kalpo kā sistēmas apkārtējā vide. (Tādējādi sistēmas izvēle ir brīva – to izvēlas pētnieks. Nepieciešams tikai izvēlēties sistēmu pareizi, lai iegūtā informācija atspoguļotu pētāmo parādību patieso būtību.)

**Termodinamiskās sistēmas** var būt izolētas, slēgtas vai vaļējas.

*Izolēta sistēma* ar apkārtējo vidi nevar apmainīties ne ar vielu, ne enerģiju. *Slēgta sistēma* var saņemt no apkārtējās vides vai tai atdot enerģiju, bet nevar apmainīties ar vielu. *Vaļēja sistēma* var no apkārtējās vides saņemt vai tai atdot gan vielu, gan enerģiju.

*Sistēmas iekšējā enerģija  $U$  ir visu to enerģijas veidu summa, kas ietverti sistēmā.*

Sistēmas iekšējā enerģija sastāv no molekulu translācijas kustības, svārstību un rotācijas enerģijām, elektronu enerģijas utt., bet sistēmas iekšējā enerģijā neietilpst tā sistēmas kinētiskā un potenciālā enerģija, kas piemīt sistēmai kā veselumam. Tā, piemēram, ja mūsu izvēlētajā sistēmā ir trauks ar šķidrumu, sistēmas iekšējā enerģija nav atkarīga no tā, vai šis trauks atrodas ēkas zemākajā vai augstākajā stāvā (sistēmas kā veseluma potenciālā enerģija šajos gadījumos ir atšķirīga). Tāpat sistēmas iekšējā enerģija nav atkarīga no tā, vai trauks ar šķidrumu atrodas miera stāvoklī vai arī mēs to pārvietojam ar lielu ātrumu (sistēmas kā veseluma kinētiskā enerģija šajos gadījumos ir atšķirīga).

*Pirmais termodinamikas likums nosaka, ka izolētā sistēmā visu enerģijas veidu summa ir konstanta.*

Būtībā I termodinamikas likums ir pazīstamais enerģijas nezūdamības likums.

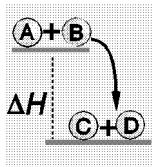
Ja pievadīsim sistēmai siltumu, pievadītais siltuma daudzums  $Q$  tiks izmantots:

- sistēmas iekšējās enerģijas palielināšanai,
- tā darba veikšanai, ko sistēma veic attiecībā pret apkārtējo vidi.

*Termodinamiskās sistēmas var būt izolētas, slēgtas vai vaļējas.*

*Sistēmas iekšējā enerģijā neietilpst tā sistēmas kinētiskā un potenciālā enerģija, kas piemīt sistēmai kā veselumam.*

*Pirmais termodinamikas likums ir enerģijas nezūdamības likums.*



Tādējādi

$$Q = \Delta U + A,$$

kur  $Q$  ir pievadītais siltuma daudzums,  
 $\Delta U$  ir iekšējās enerģijas izmaiņa,  
 $A$  ir sistēmas veiktais darbs.

Šī izteiksme ir I termodinamikas likuma matemātiskā forma, jo tā parāda, ka siltuma enerģija var tikt patērēta iekšējās enerģijas izmaiņām vai pārvērsties darbā, bet nevar rasties no nekā vai izzust. I termodinamikas likumu var formulēt arī šādi:

*enerģijas daudzums, kas izdalās vai tiek uzņemts, sistēmai pārejot no viena stāvokļa otrā, ir atkarīgs tikai no sistēmas sākuma un beigu stāvokļa, bet ne no ceļa, pa kuru sistēma pāriet no viena stāvokļa otrā (t. i., nav iespējams atrast tādu ceļu, pa kuru ejot varētu veikt vairāk darba un patērēt mazāk enerģijas).*

Ļoti daudzos dabiskajos procesos, sistēmai uzņemot siltumu, tiek veikts tikai viena veida darbs – sistēmas izplešanās darbs konstantā spiedienā (dabā parasti normālā atmosfēras spiedienā). Izplešanās darbs ir aprēķināms šādi:

$$A = p\Delta V,$$

kur  $p$  – spiediens un  
 $\Delta V$  – tilpuma maiņa.

I termodinamikas likuma izteiksme šādam gadījumam ir uzrakstāma kā

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

Tā kā procesi, kuros tiek veikts tikai izplešanās darbs, ir ļoti tipiski, ievied jaunu termodinamisko lielumu **entalpiju**  $H$ :

$$H = U + pV.$$

*Entalpija ir sistēmas siltumsaturs.*

Entalpiju uzskatāmības labad var iedomāties kā sistēmas siltumsaturu:

*entalpija ir skaitliski vienāda ar to siltuma daudzumu, kas būtu jāpievada sistēmai, lai tās iekšējā enerģija no nulles sasniegtu pašreizējo un lai sistēma konstantā spiedienā izplestos no nulles tilpuma līdz pašreizējam.*

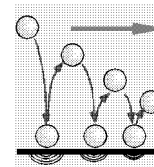
Jebkura procesa siltumefekts var tikt traktēts kā sistēmas entalpijas maiņa – jo vairāk siltuma izdalās kādā procesā (piemēram, ķīmiskā reakcijā), jo vairāk samazinās sistēmas siltumsaturs un tādēļ jo negatīvāka ir entalpijas maiņa  $\Delta H$ , kura ir izsakāma šādi:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

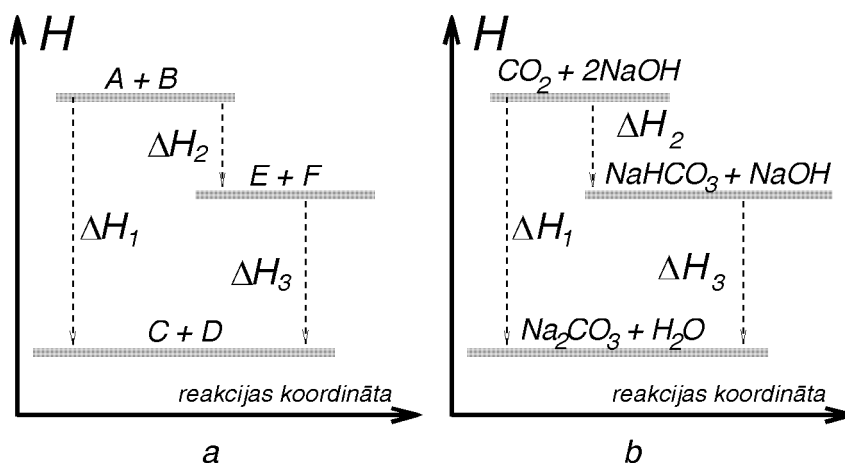
Līdz ar to eksotermiskiem procesiem (reakcijām)  $\Delta H < 0$ , endotermiskiem procesiem  $\Delta H > 0$ .

**Hesa likums**

Reakcijas siltumefekts ir atkarīgs tikai no reakcijas izejvielām un galaproduktiem un to enerģijas (t.i., stāvokļa, kas ir spiediena, temperatūras un tilpuma funkcijas), bet ne no ceļa, pa kādu notiek reakcija (Hesa likums).



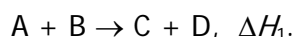
Hesa likums būtībā ir I termodinamikas likuma konkretizējums ķīmisko reakciju siltumefektiem. Tas dod iespēju aprēķināt nezināmus reakcijas siltumefektus, ja izdodas sastādīt reakcijas divus ceļus tā, ka visi siltumefekti, izņemot vienu, ir zināmi.



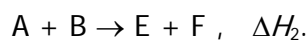
Hesa likums ir I termodinamikas likuma konkretizējums ķīmisko reakciju siltumefektiem.

III.1. att. Entalpijas diagramma Hesa likuma ilustrācijai:  
a) vispārīgā gadījumā, b) reakcijas  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  siltumefekta atrašanai

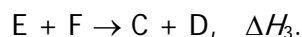
*Piemērs.* Izejvielas A un B var reaģēt savā starpā, uzreiz veidojot reakcijas produktus C un D. Šīs reakcijas siltumefekts ir  $\Delta H_1$ :



Ir iespējams vēl otrs reakcijas ceļš, kurā izejvielas vispirms veido starpproduktus E un F:



bet starpprodukti E un F reaģē tālāk, veidojot tos pašus galaproduktus C un D:

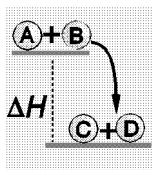


Šos procesus varam raksturot ar t.s. entalpiju diagrammu – grafiku, kurā uz ordinātu ass atlikta sistēmas entalpija, bet uz abscisu ass – reakcijas koordināta (nosacīti – laiks; sk. III.1. att. a).

Kā viegli varam redzēt no III.1.attēla, summārā procesa siltumefekts  $\Delta H_1$  ir vienāds ar atsevišķo reakcijas stadiju siltumefektu  $\Delta H_2$  un  $\Delta H_3$  summu.

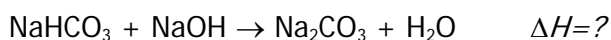
Vienādojums

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$



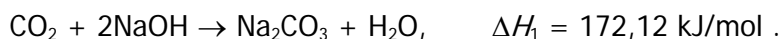
var tikt izmantots, lai aprēķinātu jebkuru no trim siltumefektiem, ja abi pārējie ir zināmi.

Tā, piemēram, ja mēs vēlētos aprēķināt reakcijas

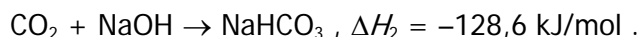


siltumefektu, tad divus reakcijas ceļus varam sastādīt sekojoši. Varam uzskatīt, ka nātrija hidroģēnkarbonāta reakcija ar sārmu un pārvēršanās nātrija karbonātā ir noslēguma stadija  $\text{CO}_2$  reakcijai ar sārmu. Tādā gadījumā Hesa likuma shēmu mūs interesējošā siltumefekta atrašanai sastādām šādi (sk. III.1. att. b.).

"Pirmais ceļš" ir  $\text{CO}_2$  reakcija ar divām formulvienībām nātrija hidroksīda, veidojot uzreiz nātrija karbonātu un ūdeni:



"Otrais ceļš" sastāv no divām reakcijām. Pirmā no tām ir  $\text{CO}_2$  reakcija ar vienu formulvienību sārma, veidojot nātrija hidroģēnkarbonātu:



"Otrā ceļa" noslēdzošā stadija ir mūsu pētāmā reakcija, kuras siltumefektu apzīmēsim ar  $\Delta H_3$ . Tā kā

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1,$$

varam aprēķināt nezināmo siltumefektu:

$$\Delta H_3 = -172,12 - (-128,6) = -43,52 \text{ kJ/mol}.$$

Hesa likuma praktiskai izmantošanai ir izstrādāti divi biežāk lietotie reakcijas siltumefektu aprēķināšanas paņēmieni:

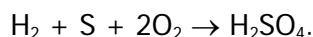
- 1) reakcijas siltumefekta atrašana, izmantojot vielu rašanās siltumus;
- 2) reakcijas siltumefekta atrašana, izmantojot vielu sadegšanas siltumus.

### III.1.1. REAKCIJAS SILTUMEFEKTA ATRAŠANA

#### Siltumefekta atrašana, lietojot vielu rašanās siltumus

*Vielas rašanās siltums jeb vielas standartentalpija  $\Delta H^\circ$  ir entalpijas izmaiņa reakcijā, kurā 1 mols vielas rodas no vienkāršām vielām (brīviem elementiem) 298 K temperatūrā.*

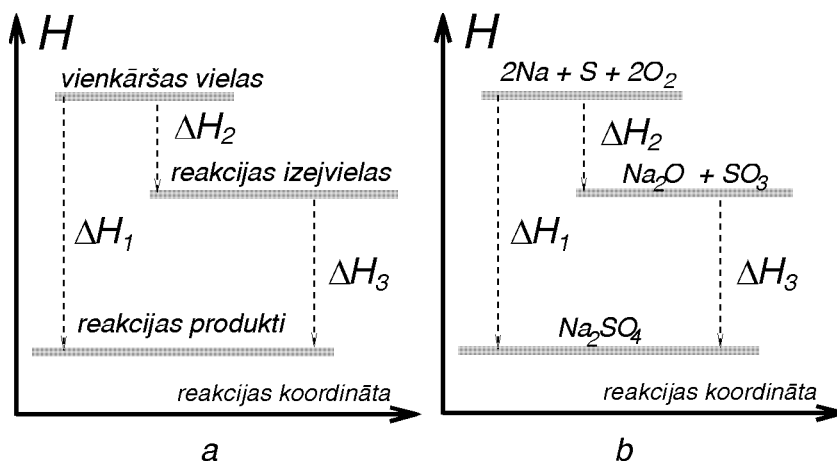
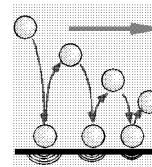
Tā, piemēram,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rašanās siltums ir entalpijas izmaiņa reakcijā



Šīs aprēķina metodes pamatā ir šāda doma: reakcijas "pirmais ceļš" ir reakcijas produktu tieša rašanās no vienkāršām vielām, bet reakcijas "otrajā ceļā" vienkāršas vielas vispirms savienojas par mūs interesējošās reakcijas izejvielām, kuras savukārt reaģē tālāk, veidojot reakcijas produktus.

*Reakcijas siltumefektu var aprēķināt pēc Hesa likuma, izmantojot vielu rašanās siltumus (standartentalpijas) vai vielu sadegšanas siltumus.*

Tādējādi mūs interesējošā reakcija tiek mākslīgi uzrakstīta kā noslēguma stadija procesam, kurā tās galaprodukti rodas no vienkāršām vielām. Šī iemesla dēļ uz augstākā līmeņa entalpiju diagrammā tiek rakstītas vienkāršas vielas (sk. III.2. att. a), uz vidējā – reakcijas izejvielas, uz zemākā – reakcijas produkti.



III.2. att. Entalpiju diagramma reakcijas siltumefekta atrašanai no vielu standartentalpijām (raššanās siltumiem):

a) vispārīgā gadījumā; b) reakcijas  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$  siltumefekta atrašana, izmantojot vielu rašanās siltumus

Reakcija, kuras siltumefekts jāaprēķina, ir izejvielu pārvēršanās produktos un tai atbilstošais siltumefekts diagrammā ir  $\Delta H_3$ .

Siltumefekts  $\Delta H_1$  ("pirmā ceļa" siltumefekts) ir to reakciju siltumefektu summa, kurās visi galaprodukti rodas no vienkāršām vielām (elementiem):

$$\Delta H_1 = \sum \Delta H_{\text{prod.}}^{\circ}$$

Siltumefekts  $\Delta H_2$  ir to reakciju siltumefektu summa, kurās visas izejvielas rodas no vienkāršām vielām

$$\Delta H_2 = \sum \Delta H_{\text{izejv.}}^{\circ}$$

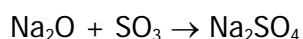
Tā kā

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2,$$

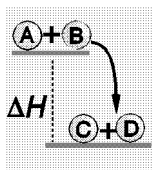
mūs interesējošās reakcijas siltumefekts ir starpība starp reakcijas produktu un izejvielu rašanās siltuma summām:

$$\Delta H_{\text{reakc.}} = \sum \Delta H_{\text{prod.}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{izejv.}}^{\circ}$$

Tā, piemēram, reakcijas







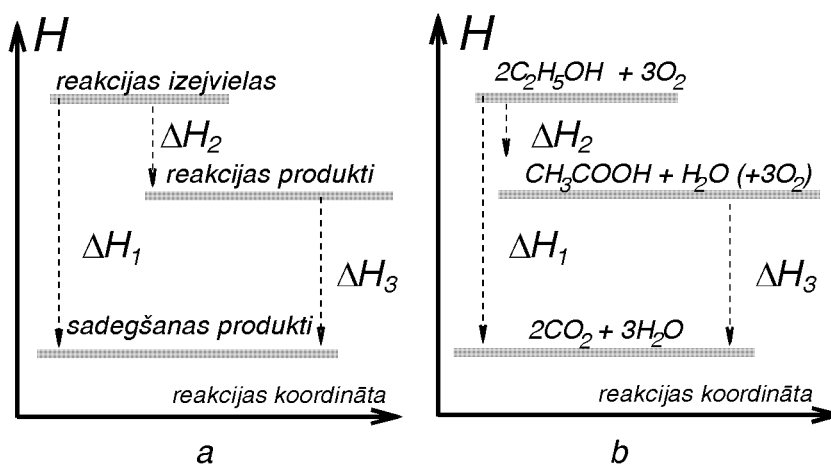
siltumefekts, zinot vielu standartentalpijas

$$\Delta H_{Na_2SO_4}^{\circ} = -1384,6 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{Na_2O}^{\circ} = -416 \text{ kJ/mol un}$$

$$\Delta H_{SO_3}^{\circ} = -395.85 \text{ kJ/mol, ir aprēķināms kā}$$

$$\Delta H_{reakc.}^{\circ} = \Delta H_{Na_2SO_4}^{\circ} - (\Delta H_{SO_3}^{\circ} + \Delta H_{Na_2O}^{\circ}) = -574.55 \text{ kJ/mol.}$$

**Siltumefekta atrašana, lietojot vielu sadegšanas siltumus.** Iepriekšaprakstītais paņēmieni – siltumefekta atrašana, izmantojot vielu rašanās siltumus, – ir izdevīgs neorganiskām vielām. Ja reakcija notiek starp organiskām vielām, rašanās siltumus bieži ir grūti eksperimentāli noteikt (sajaucot vienkāršas vielas ūdeņradis, skābeklis un oglekli, ir grūti paredzēt, kādas vielas radīsies). Tā kā visas organiskās vielas ir degošas, aprēķiniem ērti izmantot to sadegšanas siltumus. Vielas sadegšanas siltums ir entalpijas maiņa, pilnīgi sadegot 1 molam vielas. (Pilnīgi nozīmē, ka ūdeņradis oksidējas līdz  $H_2O$ , ogleklis – līdz  $CO_2$  un slāpekļis – līdz  $N_2$ .)



III.3. att. a) entalpiju diagramma reakcijas siltumefekta atrašanai pēc vielu sadegšanas siltumiem; b) entalpiju diagramma spirta oksidēšanas reakcijas siltumefekta noteikšanai, izmantojot sadegšanas siltumus

Šajā gadījumā pētāmā reakcija tiek nosacīti iedomāta kā pirmā stadija izejvielu sadegšanas procesā. Viena procesa divi ceļi, kas nepieciešami Hesa likuma izmantošanai, tiek formulēti šādi: "pirmajā ceļā" reakcijas izejvielas uzreiz sadeg, veidojot degšanas produktus (sk. III.3. att.). Procesu "otrais ceļš" sastāv no izejvielu pārvēršanās produktos (pētāmās reakcijas) ar siltumefektu  $\Delta H_2$  un reakcijas produktu sadegšanas.

Kā redzam III.3. attēlā a, "pirmā ceļa" siltumefekts  $\Delta H_1$  ir visu izejvielu sadegšanas siltuma summa

$$\Delta H_1 = \sum \Delta H_{\text{sad.,izejv.}}^{\circ}$$

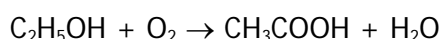
bet siltumefekts  $\Delta H_3$  ir visu reakcijas produktu sadegšanas siltuma summa:

$$\Delta H_3 = \sum \Delta H_{\text{sad.,prod.}}^{\circ}$$

Tā kā  $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$ , pētāmās reakcijas siltumefektu atrodam kā starpību starp izejvielu un produktu sadegšanas siltuma summām:

$$\Delta H_{\text{reakc.}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{sad.,izejv.}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{sad.,prod.}}^{\circ}$$

Piemēram, reakcijas siltumefekts etanola oksidēšanai par etiķskābi



jāaprēķina kā

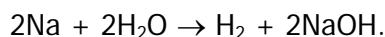
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reakc.}}^{\circ} &= (\Delta H_{\text{sad.,C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\circ} + \Delta H_{\text{sad.,O}_2}^{\circ}) - \\ &\quad - (\Delta H_{\text{sad.,CH}_3\text{COOH}}^{\circ} + \Delta H_{\text{sad.,H}_2\text{O}}^{\circ}) \end{aligned}$$

Ne ūdens, ne skābeklis nedeg, tādēļ to sadegšanas siltums ir vienāds ar nulli. Šī iemesla dēļ reakcijas siltumefekts šajā gadījumā ir starpība starp etanola un etiķskābes sadegšanas siltumiem:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reakc.}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{sad.,C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\circ} - \Delta H_{\text{sad.,CH}_3\text{COOH}}^{\circ} = \\ &= -1370,7 - (-826,1) = -494,6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

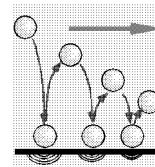
### III.2. OTRAIS TERMODINAMIKAS LIKUMS

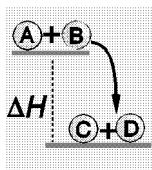
**Patvaļīgas norises virziens.** Pētot ķīmiskas reakcijas, varam konstatēt, ka katra reakcija *patvaļīgi*, t.i., it kā pati no sevis norisinās vienā virzienā – no izejvielām uz produktiem. Tā, piemēram, nokļūstot saskarē ar ūdeni, nātrijs tūlīt ar to reaģē, veidojot nātrija hidroksīdu un ūdeņradi:



Ja gribam no reakcijas produktiem iegūt atpakaļ izejvielas, tad tas vairs patvaļīgi nenotiek. Šajā piemērā nātrija hidroksīds ar ūdeņradi nereaģē un, sajaucot šīs divas vielas, nātriju iegūt neizdosies. Neviļus nākas sev uzdot jautājumu: kādēļ ķīmiskās reakcijas noris tieši vienā noteiktā virzienā, bet ne pretējā? Kā noteikt, kurā virzienā reakcija notiks patvaļīgi, kurā – ne?

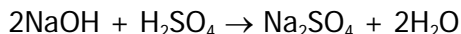
Daudzām reakcijām mūsu pieredze ļauj uzminēt to patvaļīgas norises virzienu. Tā, piemēram, šķiet pašsaprotams, ka reakcija





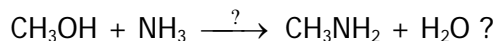
Procesus noteiktā virzienā virza enerģijas daudzums, kas tiek izdalīts, un haosa pieaugums sistēmā.

Saskaņā ar Bertlo–Tomsena principu patvaļīgi norisinās tās reakcijas, kurās izdalās daudz siltuma.



patvaļīgi norisināsies virzienā no kreisās puses uz labo, bet ne otrādi. Tomēr bieži sastopami gadījumi, kad reakcijas norises virziens nav viegli nosakāms.

Kurā virzienā patvaļīgi norisināsies, piemēram, šāda reakcija:



Lai uz to atbildētu, nepieciešams kāds kritērijs, kura skaitliskā vērtība dotu iespēju paredzēt reakcijas virzienu.

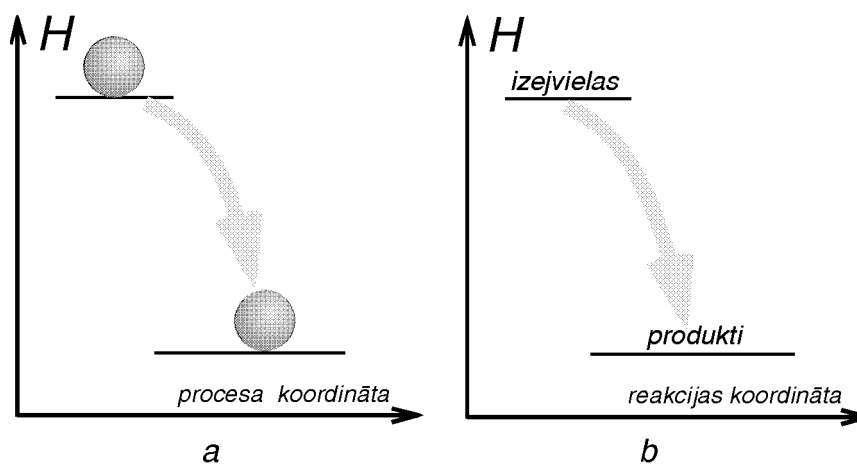
Dabā ir divi spēki, kas virza procesus noteiktā virzienā:

- enerģijas daudzums, kas tiek izdalīts procesā;
- haosa pieaugums pētāmajā sistēmā.

Izanalizēsim abus šos virzošos spēkus un beigās atradīsim vienotu kritēriju, kurš tos abus ietver.

Vēsturiski vispirms tika konstatēts, ka tās reakcijas, kurās izdalās daudz siltuma, norisinās ļoti patvaļīgi (ledomājiēties, piemēram, visdažādākās sadegšanas reakcijas). No tā tika izdarīts secinājums, ka reakcijas patvaļīguma kritērijs ir tās siltumefekts – jo negatīvāks  $\Delta H$  (jo vairāk siltuma izdalās), jo patvaļīgāks process (Bertlo–Tomsena princips).

Bertlo–Tomsena princips faktiski ir analogija starp ķīmisku un mehānisku procesu (sk. III.4.att.).



III.4. att. Ķīmiskā un mehāniskā procesa analogija

Mehāniskā procesā ķermenis, kurš atrodas uz līmeņa ar augstāku potenciālo enerģiju (piemēram, ir novietots lielākā augstumā), patvaļīgi krīt uz līmeni ar zemāku potenciālo enerģiju, atbrīvojoties abu līmeņu potenciālo enerģiju starpībai.

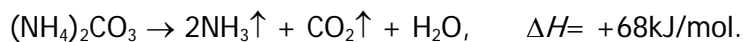
Ķīmiskajā reakcijā vielas, kuru entalpija ir lielāka, pārvēršas vielās, kuru entalpija ir mazāka, un entalpiju starpība izdalās siltumefekta veidā.

Tātad pirmais ķīmisko reakciju virzošais spēks ir to siltumefekts:

*jo vairāk siltuma izdalās reakcijā (jo negatīvāks  $\Delta H$ ), jo patvaļīgāka ir reakcija.*

Bertlo–Tomsena princips būtībā uz ķīmiskajām reakcijām attiecina enerģijas minimuma principu, kurš ir vispārīgāks un saskaņā ar kuru sistēma tiecas patvaļīgi pāriet no stāvokļa ar lielāku enerģiju uz stāvokli ar mazāku enerģiju, bet ne otrādi.

Tajā pašā laikā jākonstatē, ka pilnībā patvaļīgi norisinās arī daudzas reakcijas, kurās siltums ne tikai neizdalās, bet pat tiek uzņemts. Piemēram, gluži patvaļīga ir amonija karbonāta sadalīšanās:



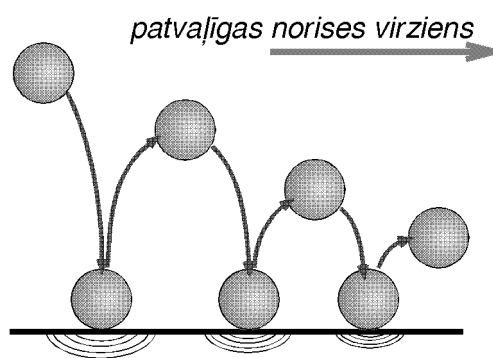
Endotermiskās reakcijas nekādi neatbilst Bertlo–Tomsena principam, tādēļ jākonstatē, ka siltumefekts nevar būt vienīgais reakcijas patvaļīguma kritērijs un virzītājspēks.

Lai izprastu otru virzošo spēku, analizēsim dažus piemērus:

1. Iedomāsimies akmeņu kaudzi, kurā ievietojam vienu ļoti karstu akmeni. Viegli saprast, ka pēc zināma laika visi akmeņi kaudzē atkal būs ar vienādu temperatūru – karstākā akmens enerģija būs patvaļīgi izkliedējusies pa visu sistēmu. Pretējais process šķiet pretdabisks: grūti noticēt, ka enerģija patvaļīgi savāksies no visiem akmeņiem, lai vienu no tiem uzkarsetu vairāk.

2. Ja iedomāsimies komplicētu olbaltumvielas molekulu, varam viegli noticēt, ka, laikam ritot, tā patvaļīgi sadalīsies (hidrolizēsies) atsevišķās aminoskābēs, bet grūti iedomāties, ka aminoskābju maisījumā atsevišķās aminoskābju molekulas patvaļīgi savienosies tieši tā, lai veidotu noteiktu olbaltumvielu.

3. Iedomāsimies bumbiņu, kam ļaujām krist uz grīdas (sk. III.5. att.). Katrā atsienā bumbiņa atlēks aizvien mazākā augstumā, jo daļa tās enerģijas tiek nodota grīdas svārstībām un izkliedēta pa grīdas materiāla atsevišķām molekulām.

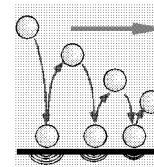


III.5. att. Patvaļīgas norises virziens, bumbiņai lēkājot uz grīdas

Neiespējams šķiet pretējais, ka atsevišķo molekulu svārstības grīdā varētu kādā laika momentā summēties tā, lai dotu bumbiņai impulsu augstākam atlēcienam.

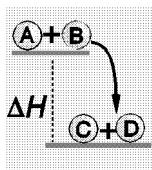
No minētajiem piemēriem varam formulēt kopīgu likumsakarību:

*jo vairāk kāda procesa rezultātā izkliedējas enerģija, jo patvaļīgāks ir šis process.*



*Enerģijas minimuma princips — sistēma tiecas patvaļīgi pāriet stāvoklī ar mazāku enerģiju*

*Jo haotiskāka ir sistēma, jo vairāk izkliedēta ir tās enerģija.*



Energijas izkliedētība sistēmā ir proporcionāla haosam tajā – jo haotiskāka ir sistēma, jo vairāk izkliedēta ir tās enerģija. Tā, piemēram, olbaltumvielas molekulā ir ārkārtīgi augsta kārtība (jeb mazs haoss) – katram atomam un katram aminoskābes atlikumam jāatrodas pilnīgi noteiktā vietā. Tajā pašā laikā visa sistēmas enerģija ir koncentrēta vienā molekulā.

Ja olbaltumviela sadalās atsevišķās aminoskābēs, tad haoss sistēmā pieaug – katra atsevišķā aminoskābes molekula var brīvi kustēties jebkurā virzienā. Sadalīšanās rezultātā pieaugusi arī enerģijas izkliedētība – tagad sistēmas enerģija ir saskaldīta pa daudzām molekulām. Haosu sistēmā varam mērit ar termodinamisko funkciju, kuru sauc par **entropiju** un apzīmē ar  $S$ .

*Entropija ir sistēmas haosa mērs.*

Entropija ir aprēķināma, zinot t.s. sistēmas stāvokļa **termodinamisko varbūtību**  $w$ :

$$S = k \ln w,$$

kur  $S$  – entropija,  
 $w$  – sistēmas stāvokļa termodinamiskā varbūtība,  
 $k$  – Bolcmaņa konstante ( $k = R/N_A$ ).

*Sarežģītas uzbūves vielām entropija ir maza, bet vienkāršas uzbūves vielām – liela.*

Katra ķīmiska savienojuma termodinamisko varbūtību ir iespējams aprēķināt, zinot iespējas mainīt vietām atomus šā savienojuma molekulā (piemēram, ja etiķskābes molekulā  $\text{CH}_3\text{COOH}$  var savstarpēji mainīt vietām četrus ūdeņraža atomus – etiķskābe tāpat paliks etiķskābe; tāpat var savstarpēji mainīt abus oglekļa vai abus skābekļa atomus, taču nedrīkst mainīt vietām oglekļa atomu ar ūdeņraža atomu, skābekļa atomu ar ūdeņraža atomu vai skābekļa atomu ar oglekļa atomu – šādu maiņu rezultātā rastos pavisam citas daļiņas), kā arī molekulas iespējamās svārstības un rotācijas.

Uzskatāmības labad varam iedomāties, ka ķīmiska savienojuma termodinamiskā varbūtība ir varbūtība šī savienojuma molekulai nejauši rasties no atomiem. Tad kļūst skaidrs, ka sarežģītu savienojumu termodinamiskā varbūtība (un līdz ar to arī entropija) ir maza, bet vienkāršiem savienojumiem tās abas ir lielas.

Atšķirība starp termodinamisko un matemātisko varbūtību ir tāda, ka matemātiskā varbūtība  $p$  nevar pārsniegt skaitli 1 ( $0 < p < 1$ ), bet termodinamiskā varbūtība vienmēr ir lielāka par 1 un var sasniegt ļoti lielas skaitliskās vērtības.

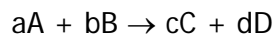
Faktiski termodinamiskā varbūtība ir **mikrostāvokļu** skaits, caur kuriem var realizēties dotais sistēmas **makrostāvoklis**. Tā, piemēram, ja sistēma sastāv no divām gāzes molekulām A un B un diviem tilpumiem, tad tās makrostāvoklis var realizēties caur četriem mikrostāvokļiem:

	Stāvokļi	$w$	$p$
Abas molekulas kreisajā tilpumā	A B	1	1/4
Katrā tilpumā pa 1 molekulai	A B	} 2	1/2
	B A		
Abas molekulas labajā tilpumā	A B	1	1/4
Summārās varbūtības		$\Sigma w=4$	$\Sigma p=1$

Katra iespējamā mikrostāvokļa termodinamiskā varbūtība ir  $w=1$  (turpretī matemātiskā  $p=1/4$ , jo tas ir viens no četriem iespējamajiem novērojumiem).

Makrostatāvokļa kopējā termodinamiskā varbūtība ir 4, turpretī matemātiskā varbūtība ir 1, jo tas atbilst visu iespējamo novērojumu summai.

Vairumam zināmo ķīmisko savienojumu entropijas ir aprēķinātas un atrodamas fizikālķīmisko lielumu tabulās. Entropijas maiņu ķīmiskās reakcijās var aprēķināt kā starpību starp produktu entropiju summu un izejvielu entropiju summu. Tā, piemēram, reakcijai



(A,B,C,D – vielas; a,b,c,d – koeficienti)

entropijas izmaiņa atrodama kā:

$$\Delta S_{reakc.} = (cS_C + dS_D) - (aS_A + bS_B).$$

Kā pārliecinājāties no iepriekšminētajiem piemēriem, patvaļīgajos procesos haoss pieaug, tātad entropijas izmaiņa ir pozitīva, un līdz ar to esam atraduši otru iespējamo reakciju (un dabas procesu vispār) virzītājspēku:

*jo vairāk kādā reakcijā pieaug entropija, jo šī reakcija ir patvaļīgāka.*

Tagad mūsu rīcībā ir divi kritēriji patvaļīgam procesam :  $\Delta H < 0$  un  $\Delta S > 0$ . Daudzos gadījumos šie kritēriji darbojas viens otram pretī – t.i., kādā reakcijā siltums var izdalīties ( $\Delta H < 0$ ), bet pieaugt entropijas vērtība ( $\Delta S < 0$ ) vai otrādi.

Šī iemesla dēļ jāatrod universāls kritērijs, kurš apvienotu abus iepriekšējos, lai šī universālā kritērija skaitliskā vērtība (precīzāk – tā maiņa procesā) dotu iespēju precīzi noteikt, vai process būs patvaļīgs vai ne.

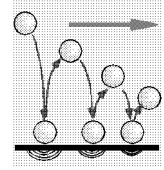
Lai to izdarītu, vēlreiz pievērsīsimies sistēmas iekšējai enerģijai. Jebkuras sistēmas iekšējā enerģija sastāv no divām daļām:

$$U = F + TS$$

Šajā izteiksmē  $F$  ir sistēmas **brīvā enerģija** (Helmholca enerģija), kas sistēmā atrodas koncentrētā veidā un var tikt izmantota dažādu patvaļīgu procesu veikšanai sistēmā. (Ķīmiskās sistēmās brīvā enerģija ir ietverta ķīmiskajās saitēs un var tikt izmantota reakciju norisei.)

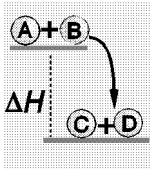
Otra enerģijas daļa – reizinājums  $TS$  – ir sistēmas **saistītā enerģija**, kura sistēmā atrodas izkliedētā veidā un pati no sevis neapkopojas, lai veiktu darbu. (Ķīmiskās sistēmās saistītā enerģija ir izkliedēta pa atsevišķu molekulu translācijas, rotācijas un svārstību kustībām.)

Ja sistēma ir izolēta no apkārtējās vides, tad tās iekšējā enerģija  $U$  ir konstanta. Līdz ar to katrs patvaļīgs process norisēs, izmantojot sistēmas brīvo enerģiju  $F$ , bet, tā kā abu enerģijas veidu summa ir konstanta, saistītās enerģijas daudzums  $TS$  attiecīgi palielināsies.



*Abi reakcijas patvaļīgumu noteicošie faktori var darboties viens otram pretēji. Reakcijā siltums tiek uzņemts, tomēr var norisēt patvaļīgi, ja tās rezultātā ļoti spēcīgi pieaug entropija. Savukārt, reakcija, kurā entropija samazinās, tomēr var būt patvaļīga, ja tajā izdalās ļoti daudz siltuma.*

*Saskaņā ar otro termodinamikas likumu patvaļīgi procesi izolētās sistēmās izraisa entropijas pieaugumu.*



Tātad *patvaļīgi procesi izolētās sistēmās izraisa entropijas pieaugumu.*

Pēdējais teikums ir viens no iespējamajiem II termodinamikas likuma formulējumiem, bet izteiksme

$$U = F + TS \quad (1)$$

ir tā matemātiskā forma. Pieskaitīsim izteiksmes (1) abām pusēm reizinājumu  $pV$ :

$$U + pV = F + pV + TS.$$

Kā zināms,  $U + pV = H$ . Tātad izteiksmes kreisajā pusē esam ieguvuši sistēmas entalpiju. Summu  $F + pV$  nosauksim par sistēmas **Gibsa enerģiju** un apzīmēsim ar  $G$ :

$$H = G + TS \quad (2).$$

Arī izteiksme (2) ir uzskatāma par II termodinamikas likuma matemātisko formu.

Gibsa enerģija, tāpat kā Helmholca enerģija ir sistēmas brīvā enerģija. Atšķirība starp tām ir tāda, ka Helmholca enerģija  $F$  raksturo sistēmas brīvo enerģiju konstantā tilpumā, bet Gibsa enerģija  $G$  – konstantā spiedienā.

Ķīmisko reakciju un citu procesu rezultātā sistēmas brīvā enerģija mainās, un šīs maiņas raksturu var izmantot kā procesa patvaļīguma kritēriju. Šī iemesla dēļ vispirms pārrakstīsim izteiksmi (2) termodinamisko lielumu maiņām un izteiksim  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3).$$

Tā kā patvaļīgajos procesos brīvā enerģija tiek patērēta, procesa patvaļīguma kritērijs ir  $\Delta G$  izmaiņas virziens: ja  $\Delta G < 0$ , procesā brīvā enerģija samazinās un process norisēs patvaļīgi, bet ja  $\Delta G > 0$ , tas nozīmētu, ka šādā procesā sistēmas brīvajai enerģijai vajadzētu pieaugt, tādēļ šāda veida procesi patvaļīgi nenotiek. Izteiksme (3) apvieno abus agrāk atrastos reakcijas (procesa) patvaļīguma kritērijus – jo vairāk siltuma izdalās procesā, jo negatīvāks ir  $\Delta H$  un tātad jo negatīvāks ir arī  $\Delta G$ . Savukārt, jo lielāks ir haosa pieaugums procesa rezultātā, jo pozitīvāks ir  $\Delta S$  un jo negatīvāks kļūst  $\Delta G$ .

Katrai konkrētai reakcijai, zinot  $\Delta H$  un  $\Delta S$ , var atrast  $\Delta G$  un novērtēt reakcijas iespējamību. Tomēr daudzos gadījumos ir iespējams arī bez aprēķiniem novērtēt  $\Delta G$  zīmi un noteikt patvaļīgas reakcijas virzienu. No šāda viedokļa ķīmiskās reakcijas var iedalīt 4 galvenajos tipos.

### 1. Eksotermiska sadalīšanās reakcija



Tā kā sarežģītāka molekula sadalās vienkāršākās, haoss sistēmā pieaug, tādēļ  $\Delta S$  ir pozitīvs.  $\Delta H$  savukārt ir negatīvs, jo reakcijā

*Gibsa enerģijas maiņa ir viennozīmīgs reakcijas patvaļīguma kritērijs, jo tā ietver gan reakcijas siltumefektu, gan entropijas maiņu. Patvaļīgi noris tās reakcijas, kurās Gibsa enerģija samazinās.*

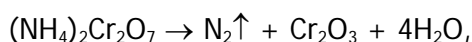
siltums izdalās. Novērtēsim  $\Delta G$  izmaiņas virzienu šajā reakcijā. Izteiksmē

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

pirmais saskaitāmais  $\Delta H$  ir negatīvs. Otrais  $T\Delta S$  pats par sevi ir pozitīvs, bet tā priekšā ir mīnusa zīme. Tātad rezultāts var būt tikai negatīvs. Tā kā abi saskaitāmie ir negatīvi, tad šī tipa reakcijām  $\Delta G < 0$  jebkuros apstākļos, un varam izdarīt secinājumu:

*eksotermiska sadalīšanās reakcija jebkuros apstākļos ir patvaļīga.*

Šī tipa reakcijas piemērs ir amonija dihromāta sadalīšanās reakcija:



kurai  $\Delta H_{\text{reakc.}}^{\circ} = -484,92 \text{ kJ/mol}$  un  $\Delta S_{\text{reakc.}}^{\circ} = +300 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

## 2. Eksotermiska sintēzes reakcija



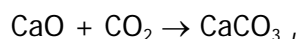
Vienkāršākām molekulām savienojoties sarežģītākā, haoss sistēmā samazinās, tādēļ  $\Delta S < 0$ . Tā kā reakcija ir eksotermiska, siltums izdalās un  $\Delta H$  ir negatīvs. Tagad  $\Delta G$  izteiksmē pirmais loceklis  $\Delta H$  ir negatīvs, bet otrais  $T\Delta S$  pats par sevi ir negatīvs, taču tā priekšā esošā mīnusa zīme padara to pozitīvu. Acīmredzot  $\Delta G$  būs negatīvs, ja negatīvais saskaitāmais būs pēc moduļa lielāks par pozitīvo, t.i.,

$$\Delta G < 0 \text{ pie nosacījuma, ja } |\Delta H| > |T\Delta S|.$$

Vienīgais parametrs, ko šai reakcijai varam mainīt no ārpuses, ir temperatūra. Ja ir jāpanāk, lai  $\Delta G < 0$  (lai reakcija kļūtu patvaļīga), jāpazemina temperatūra. Secinājums par šo reakciju tipu ir šāds:

*eksotermiska sintēzes reakcija kļūst patvaļīga pietiekami zemā temperatūrā.*

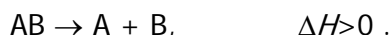
Šāda tipa reakcijas piemēram varam izmantot reakciju



kurai  $\Delta H_{\text{reakc.}}^{\circ} = -180,6 \text{ kJ/mol}$  un  $\Delta S_{\text{reakc.}}^{\circ} = -160,5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

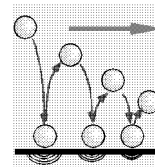
Šī reakcija tiešām patvaļīgi noris pietiekami zemās temperatūrās. Augstās temperatūrās, kad  $T\Delta S$  pēc moduļa pārsniedz  $\Delta H$ , kalcija karbonāta sintēze vairs patvaļīgi nenotiek, toties patvaļīga kļūst pretreakcija – kalcija karbonāta sadalīšanās.

## 3. Endotermiska sadalīšanās reakcija



Šoreiz, haosam reakcijas rezultātā pieaugot,  $\Delta S > 0$ , bet, tā kā reakcija ir endotermiska,  $\Delta H > 0$ . Tātad  $\Delta G$  izteiksmē pirmais loceklis  $\Delta H$  ir pozitīvs, bet otrais, ņemot vērā mīnusa zīmi, – negatīvs.  $\Delta G$  kopumā būs negatīvs, ja negatīvais saskaitāmais izrādīsies pēc moduļa lielāks par pozitīvo, t.i.,

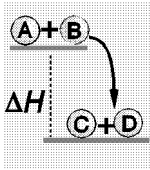
$$\Delta G < 0 \text{ pie nosacījuma, ja } |T\Delta S| > |\Delta H|,$$



*Eksotermiska sadalīšanās reakcija vienmēr ir patvaļīga.*

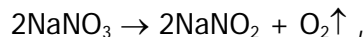
*Eksotermiska sintēzes reakcija ir patvaļīga zemā temperatūrā.*





ko acīmredzot var panākt, paaugstinot temperatūru. Tātad:  
*endotermiska sadalīšanās reakcija kļūst patvaļīga  
 pietiekami augstā temperatūrā.*

Endotermiskas sadalīšanās reakcijas piemērs ir nātrija nitrāta sadalīšanās reakcija



kurai  $\Delta H_{\text{reakc.}}^{\circ} = +215,4 \text{ kJ/mol}$ , bet  $\Delta S_{\text{reakc.}}^{\circ} = +195 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Endotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga augstā temperatūrā. Istabas temperatūrā šī reakcija nenotiek, jo  $T\Delta S$  pēc moduļa vēl ir mazāks par  $\Delta H$ , bet reakciju var realizēt karsējot.

#### 4. Endotermiska sintēzes reakcija

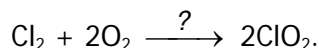


*Endotermiska sintēzes reakcija nav iespējama.*

Tā kā notiek sintēze, haosam samazinoties, entropija arī samazinās un  $\Delta S < 0$ . Šajā gadījumā  $\Delta G$  izteiksmē  $\Delta H$  ir pozitīvs un otrs loceklis  $-T\Delta S$  arī pozitīvs. Līdz ar to jebkuros apstākļos  $\Delta G > 0$ , un jāsecina, ka

*endotermiska sintēzes reakcija ir termodinamiski aizliegta.*

Kā piemēru reakcijai, kura ir termodinamiski aizliegta, varam minēt hlora reakciju ar skābekli, kurā it kā vajadzētu rasties hlora(IV) oksīdam:



Šai reakcijai  $\Delta H_{\text{reakc.}}^{\circ} = 105 \text{ kJ/mol}$ , bet  $\Delta S_{\text{reakc.}}^{\circ} = -376 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Abi reakcijas virzošie spēki šai reakcijai ir nelabvēlīgi – entalpija aug, bet entropija samazinās, tādēļ nekāda apstākļu maiņa nevar padarīt reakcijas norisi patvaļīgu.

Salīdzinot pirmo un pēdējo reakciju, varam konstatēt, ka tās ir viena otrai pretējas. Varam izdarīt vēl vienu secinājumu:

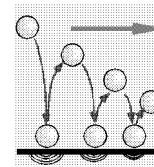
*ja tiešā reakcija ir patvaļīga jebkurā temperatūrā, tad tās pretreakcija ir termodinamiski aizliegta.*

Tieši tāpat viena otrai pretējas ir abos vidējos gadījumos aprakstītās reakcijas. Secinājums, ko var izdarīt par tām, ir šāds:

*ja tiešā reakcija patvaļīgi notiek zemā temperatūrā, tad pretreakcija kļūst patvaļīga augstā temperatūrā.*

### III.3. IESKATS DZĪVO SISTĒMU TERMODINAMIKĀ

**Pirmais termodinamikas likums bioloģiskās sistēmās.** Bioloģiskās sistēmas pieder pie vissarežģītākā sistēmu tipa – vaļējām sistēmām –, kuras ar apkārtējo vidi apmainās gan ar vielu, gan enerģiju. Šis apstāklis nosaka būtiskas dzīvo sistēmu atšķirības no visām pārējām termodinamiskajām sistēmām.



Pirmā termodinamikas likuma realizācija dzīvajās sistēmās ir pārbaudīta daudzkārt. Jau 1780. gadā A.Lavuazjē un P.Laplass kalorimetriski mērija siltuma un CO<sub>2</sub> daudzumu, ko izdala jūras cūciņa, un salīdzināja to ar siltuma daudzumu, kas izdalās, oksidējot barības vielas līdz CO<sub>2</sub>. Viņi konstatēja, ka šie siltuma daudzumi ir vienādi. Līdzīgi eksperimenti vēlāk ir veikti, gan izveidojot noslēgtu sistēmu, kurā ietilpst mikroorganismi un to barotne, gan ievietojot cilvēku izolētā kalorimetriskā kamerā.

Visos gadījumos izrādījās, ka, ja bioloģiska sistēma patērē 1 l skābekļa un izdala 1 l CO<sub>2</sub>, tad, tāpat kā tieši sadedzinot pārtikas produktus līdz CO<sub>2</sub>, izdalās 21,2 kJ siltuma. Šie eksperimenti pierāda, ka dzīvajās sistēmās realizējas I termodinamikas likums.

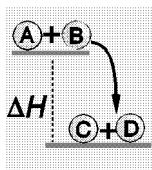
Pateicoties tam, ir iespējama gan pārtikas vielu raksturošana ar sadegšanas siltumiem, gan Hesa likuma izmantošana, lai aprēķinātu siltumefektus sarežģītos bioķīmiskajos ciklos, kuros ir zināmi tikai sākuma un beigu produkti.

### Otrais termodinamikas likums bioloģiskās sistēmās.

Otrais termodinamikas likums izolētās sistēmās nosaka, ka visi patvaļīgie procesi norisinās tajā virzienā, kurā pieaug sistēmas entropija ( $\Delta S > 0$ ) un samazinās sistēmas brīvā enerģija ( $\Delta G < 0$ ). Tad, kad sistēmas entropija ir sasniegusi savu maksimālo vērtību, bet brīvā enerģija – minimālo, sistēmā iestājas līdzsvars – patvaļīgi procesi vairs nenorisinās. Līdzsvara stāvoklī katras tiešās reakcijas ātrums ir vienāds ar attiecīgās pretreakcijas ātrumu, tādēļ visu vielu koncentrācija sistēmā ir konstanta un sistēma ir ārēji nemainīga. Bioloģiskajām sistēmām līdzsvara stāvoklis nozīmē to bojāeju – līdzsvara stāvoklī sistēmas brīvā enerģija ir sasniegusi minimumu, tātad vairs nav enerģijas avota ne mehāniska darba veikšanai, ne patvaļīgiem ķīmiskiem procesiem.

Aplūkojot dzīvu sistēmu atrauti no apkārtējās vides, rodas iespaids, ka II termodinamikas likums nav spēkā – dzīvo sistēmu entropija atsevišķos dzīves periodos samazinās. Tā, piemēram, jaunam organismam augot, palielinās augsti organizētas matērijas daudzums un paša organisma entropija samazinās. Lai konstatētu, ka attiecībā uz dzīvajiem organismiem otrais termodinamikas likums tomēr realizējas, jēdzienā "sistēma" jāietver ne tikai pats dzīvais organisms, bet arī visi tā barības vielu avoti. Tad kļūst redzams, ka entropijas absolūto samazinājumu dzīvajā organismā kompensē būtisks entropijas pieaugums sistēmas nedzīvajā daļā.

Zemes organismu kopējo energoapmaiņu var vienkāršoti iedomāties kā sarežģīto ogļhidrātu molekulu fotosintēzi no CO<sub>2</sub> un H<sub>2</sub>O ar tālāku ogļhidrātu molekulu degradāciju elpošanas procesos. Entropijas samazinājumu Zemes dzīvo organismu dzīvības procesos nodrošina gaismas kvantu absorbcija fotosintezējošajos organismos un šo entropijas samazinājumu ar uzviju kompensē entropijas pieaugums, kas rodas kodolreakcijās uz Saules. Tātad, lai pareizi izprastu otrā termodinamikas likuma darbību attiecībā uz dzīvajiem organismiem, jāņem vērā, ka entropijas pieaugums patvaļīgos procesos ir obligāts tikai sistēmai kopumā. Pietiekami lielas materiālās sistēmas atsevišķā (dzīvajā) daļā entropija var



samazināties, ja šo samazinājumu kompensē lielāks entropijas pieaugums sistēmas pārējā (nedzīvajā) daļā.

**Entropijas maiņa dzīvo organismu eksistences laikā. Stacionārais stāvoklis.** Entropijas izmaiņu dzīvajā organismā  $\Delta S$  varam iedomāties kā sastāvošu no divām neatkarīgām daļām:

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i,$$

kur  $\Delta S_e$  – entropijas izmaiņa, kas rodas apmaiņas procesos ar apkārtējo vidi;

$\Delta S_i$  – entropijas izmaiņa, kas rodas pašā dzīvajā organismā notiekošajos procesos.

$\Delta S_i$  vienmēr ir pozitīvs lielums, jo sistēmā notiekošajos patvaļīgajos procesos entropija pieaug.

Organisma augšanas periodā tā entropija samazinās, t.i.,  $\Delta S < 0$ . Tas var realizēties tad, ja  $\Delta S_e < 0$  un  $\Delta S_e > \Delta S_i$ .

Tātad, lai nodrošinātu organisma entropijas absolūto samazinājumu, augšanas periodā entropijas lielums  $\Delta S_e$ , ko organisms atdod apkārtējai videi ar vielmaiņas produktiem, pārsniedz entropijas pieaugumu organisma dzīvības procesos  $\Delta S_i$ . Organisma novecošanās stadijā tā entropija pieaug ( $\Delta S > 0$ ), kas nozīmē, ka, lai gan organisms atdod vielmaiņas produktus ar augstu entropiju ( $\Delta S_e < 0$ ), pilnībā netiek kompensēts entropijas pieaugums dzīvības procesos, t.i.,  $\Delta S_e < \Delta S_i$ .

Lielāko daļu eksistences laika organisma entropija saglabājas praktiski konstanta (cilvēkam no 18 – 20 gadu vecuma tālākajos 40–50 gados), t.i.,  $\Delta S = 0$ . To nodrošina apkārtējai videi atdotā entropijas daudzuma vienādība ar dzīvības procesos radušos entropijas pieaugumu:  $\Delta S_e = \Delta S_i$ . Pateicoties tam, organisms atrodas **stacionārā stāvoklī** – tā īpašības ir praktiski nemainīgas.

Stacionārā stāvokļa īpašību nemainība ir formāli līdzīga līdzsvara stāvoklim – visu vielu koncentrācija organismā ir praktiski konstanta, taču abiem stāvokļiem ir būtiskas atšķirības:

- abos gadījumos entropija ir konstanta, taču līdzsvarā tai ir maksimālā vērtība, bet stacionārajā stāvoklī tās vērtība tiek uzturēta mazāka par maksimālo, jo notiek apmaiņa ar vidi;
- abos gadījumos brīvās enerģijas ( $G$ ) daudzums sistēmā ir konstants, taču līdzsvara stāvoklī tas ir minimāls, bet stacionārajā stāvoklī tāpēc, ka organisms uzņem vielas ar lielu brīvās enerģijas daudzumu, kas tiek patērēts dzīvības procesos, bet atdod videi vielas ar mazu brīvās enerģijas daudzumu, tiek uzturēts lielāks par minimālo;
- abos gadījumos ķīmiskās reakcijas noris ar konstantu ātrumu, taču līdzsvara stāvoklī tiešās un pretreakcijas ātrums ir vienāds, bet stacionārajā stāvoklī tiešo reakciju ātrums būtiski pārsniedz pretreakcijas ātrumu.

Tātad dzīvo organismu stacionāro stāvokli nodrošina vielmaiņas raksturs: tiek uzņemtas vielas ar lielu brīvās enerģijas daudzumu

un mazu entropiju, bet atdotas vielas ar mazu brīvās enerģijas daudzumu un lielu entropiju.

**Entropijas producēšanas minimuma princips.** Pētot dzīvajos organismos norisošo procesu savstarpējo saistību, Onzagers nonāca pie secinājuma, ka divu procesu savstarpējā saistība vienmēr ir abpusēja.

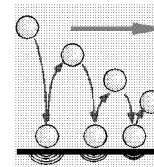
Ja viens process ir kaut kādā mērā atkarīgs no otra, tad otrais ir tieši tādā pašā mērā atkarīgs no pirmā (Onzagera savstarpējās saistības princips).

Piemēram, ja zinām, ka dzīvā organisma elpošanas intensitāte ir atkarīga no ātruma, ar kādu tas veic mehānisku darbu, tad tas obligāti nozīmē, ka ātrums, ar kādu organisms var veikt mehānisku darbu, ir tieši tikpat lielā mērā atkarīgs no tā elpošanas intensitātes.

Attiecinot Onzagera savstarpējās saistības principu uz entropijas producēšanas ātrumu, beļģu zinātnieks I.Prigožins nonāca pie šādiem secinājumiem:

- stacionārā stāvoklī entropijas producēšanas ātrums dzīvajā organismā ir minimāls;
- ja kāda procesa intensitātes maiņas dēļ entropijas producēšanas ātrums dzīvajā organismā pieaug, tad pārējie procesi organismā pārmainās tā, lai entropijas producēšanas ātrums atkal kļūtu minimāls.

Pēdējais no secinājumiem (Prigožina princips) būtībā ir Lešateljē principa tālāka attīstība attiecībā uz nelīdzsvarotu stacionāru stāvokli.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kādi ir sistēmu tipi ķīmiskajā termodinamikā?
2. Kas ir sistēmas iekšējā enerģija?
3. Kas ir sistēmas entalpija, un kāda ir tās fizikālā jēga? Kā mainās sistēmas entalpija, ja norisinās endotermiska reakcija, kā – ja norisinās eksotermiska reakcija?
4. Formulējiet Hesa likumu.
5. Pamatojiet ar entalpiju diagrammu, kā var aprēķināt reakcijas siltumefektu, izmantojot vielu rašanās standartentalpijas (rašanās siltumus).
6. Pamatojiet ar entalpiju diagrammu, kā var aprēķināt reakcijas siltumefektu, izmantojot vielu sadegšanas standartentalpijas (sadedšanas siltumus).
7. Kuru no reakcijas siltumefekta aprēķināšanas paņēmieniem vairāk izmanto reakcijām, kurās piedalās neorganiskās vielas, kuru – organisko vielu reakcijām? Kāpēc?
8. Kāda ir reakcijas norises patvaļīguma sakarība ar reakcijas siltumefektu (Bertlo–Tomsena princips)?
9. Kas ir entropija? Kāds tai sakars ar vielu uzbūvi?
10. Parādiet ar piemēriem entropijas patvaļīgas maiņas virzienu dabā.
11. Kā entropijas maiņa reakcijā ietekmē reakcijas patvaļīgu norisi?
12. Kas ir sistēmas brīvā enerģija konstantā tilpumā (Helmholca enerģija), kas – brīvā enerģija konstantā spiedienā – Gībsa enerģija? Kāpēc dabā norisošu procesu aprakstīšanai biežāk izmanto Gībsa enerģiju?
13. Parādiet, ka sistēmas Gībsa enerģijas maiņa apvieno abus reakcijas patvaļīguma kritērijus un ir

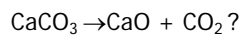
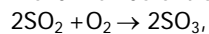
izmantojama, lai viennozīmīgi spriestu par reakcijas patvaļīgas norises iespējamību.

14. Izanalizējiet Gibbsa enerģijas maiņu:

- a) eksotermiskā sadalīšanās reakcijā;
- b) eksotermiskā sintēzes reakcijā;
- c) endotermiskā sadalīšanās reakcijā;
- d) endotermiskā sintēzes reakcijā.

Kādos apstākļos katrs no šiem reakciju tipiem norisēs patvaļīgi?

15. Kādā virzienā mainās entropija reakcijās



16. Ja reakcijas rezultātā pieaug gāzveida vielu molu skaits, tad entropija pieaug. Kādēļ?

17. Kā I termodinamikas likums realizējas dzīvajos organismos?

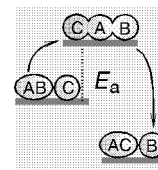
18. Kādēļ pārtikas produktu enerģētisko ietilpību var raksturot ar to sadegšanas siltumiem?

19. Kādēļ dzīvo organismu termodinamikā jāveltī uzmanība pareizai sistēmas izvēlei?

20. Vai tas fakts, ka dzīvo organismu entropija atsevišķos dzīves posmos samazinās, faktiski ir pretrunā ar II termodinamikas likumu? Kādēļ?

21. Kā dzīvo organismu eksistences laikā mainās to entropija?

22. Raksturojiet entropijas producēšanas minimuma principu.



## IV. ĶĪMISKĀ KINĒTIKA

Apgūstot ķīmisko termodinamiku, noskaidrojām, kādā veidā var pārliecināties, vai kāda reakcija vispār ir iespējama vai ne. Tomēr ķīmiskā termodinamika nedod iespēju uzzināt, ar kādu ātrumu tā norisinās. Dabā ir iespējamās gan reakcijas, kas norisinās sekunžu daļās, gan tādas, kas turpinās miljoniem gadu. Ķīmijas nozari, kura pēta ķīmisko reakciju ātrumu, sauc par ķīmisko kinētiku.

### IV.1. REAKCIJAS ĀTRUMS

Par **ķīmiskās reakcijas ātrumu** sauc reaģējošo vielu koncentrācijas izmaiņu laika vienībā. Matemātiski reakcijas ātrumu definē ar izteiksmi:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} ,$$

kur  $\Delta C$  – koncentrācijas izmaiņa,  
 $\Delta t$  – laika intervāls.

Reakcijas ātrums, protams, vienmēr ir pozitīvs lielums. Ja reakcijai sekojam pēc kāda no reakcijas produktiem, tā koncentrācija laikā pieaug, tādēļ reakcijas ātruma izteiksmē lietojama plusa zīme. Ja turpretī reakcijas ātrumam sekojam pēc kādas no izejvielām, tad ātruma izteiksmē jālieto mīnusa zīme, jo izejvielu koncentrācija laikā samazinās, t.i., to koncentrācijas izmaiņa ir negatīva.

*Reakcijas ātrums ir reaģējošo vielu koncentrācijas izmaiņa laika vienībā.*

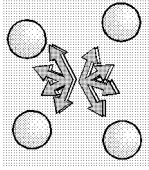
Lai uzzinātu, kāda ir reakcijas ātruma mērvienība, reakcijas ātruma izteiksmē ievietosim koncentrācijas un laika mērvienības:

$$|v| = \frac{|c|}{|t|} = \frac{\text{mol/l}}{\text{s}} = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} .$$

Ja reakcijas ātrumu jānosaka eksperimentāli, tad mēra vielas koncentrāciju divos dažādos laika momentos un koncentrāciju starpību  $\Delta C$  dala ar laika intervāla garumu  $\Delta t$ .

Šādā veidā gan faktiski var izmērīt tikai reakcijas *vidējo ātrumu* (t.i., ātrumu izvēlētā laika intervāla vidū).

Ņemot vērā, ka reakcijas ātrums laikā nepārtraukti mainās, reakcijas precīzai raksturošanai jācenšas laika sprīdi  $\Delta t$  pēc iespējas saīsināt. Ja, lietojot mūsdienu ātrdarbīgās ierīces, ir iespējams nepārtraukti sekot kādas vielas koncentrācijai, tad



izdodas noteikt reakcijas faktisko jeb *momentāno ātrumu*, kas ir koncentrācijas atvasinājums pēc laika:

$$v = \pm \frac{dC}{dt} .$$

#### IV.1.1. REAKCIJAS ĀTRUMU IETEKMĒJOŠIE FAKTORI

Ķīmiskās reakcijas ātrumu ietekmē:

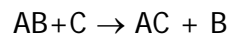
- izejvielu koncentrācija,
- reakcijā piedalošos vielu daba,
- temperatūra,
- katalizatoru klātbūtne.

**Izejvielu koncentrācijas ietekme.** Izejvielu koncentrācijas ietekmi uz reakcijas ātrumu apraksta **aktīvo masu likums**:

*ķīmiskās reakcijas ātrums ir proporcionāls izejvielu koncentrācijai.*

**Aktīvo masu likums homogēnām reakcijām.** Homogēnas ir tādas reakcijas, kurās visas izejvielas ir vienā fāzē – gāzu maisījumā vai šķīdumā.

Ķīmiska reakcija starp divām molekulām var notikt tikai tad, ja notiek šo molekulu sadursme. Piemēram, vispārīgā veidā uzrakstīta reakcija



var notikt, tikai saduroties molekulām AB un C. Sadursmes rezultātā pārtrūkst saite A–B un izveidojas saite A–C.

Izejvielu molekulu (jonu) sadursme ir nepieciešams nosacījums reakcijas norisei – ķīmiska reakcija starp divām daļiņām nevar notikt, ja tās nemonā kontaktā viena ar otru.

Tā tikko uzrakstītajā piemērā fragments C nevar apmainīties ar fragmentu B, ja nenotiek molekulu AB un C sadursme .

Šī iemesla dēļ molekulu sadursmju biežums vistiešākajā veidā ietekmēs reakcijas ātrumu – jo biežākas izejvielu molekulu sadursmes, jo lielāks reakcijas ātrums. Šis apstākļis tad arī nosaka izejvielu koncentrācijas ietekmi uz reakcijas ātrumu. Mūsu aplūkotajā piemērā varbūtība sadurties vielas AB molekulai ar vielas C molekulu ir proporcionāla abu vielu koncentrācijai. Tā kā reakcijas ātrums, savukārt ir proporcionāls molekulu sadursmju biežumam, tad homogēnas ķīmiskas reakcijas ātrums ir proporcionāls *visu* reaģējošo vielu koncentrācijai.

Vispārīgā veidā uzrakstītas reakcijas



ātrumu apraksta izteiksme:

$$v = kC_A C_B ,$$

*Reakcija starp divām molekulām var notikt tikai tad, ja notiek šo molekulu sadursme.*

*Koncentrācijas palielināšana palielina reakcijas ātrumu tādēļ, ka palielinās molekulu sadursmju biežums.*

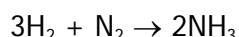
kur  $k$  ir proporcionalitātes koeficients, ko sauc par reakcijas ātruma konstanti. Reakcijas ātruma konstantes fizikālā jēga ir šāda.

**Reakcijas ātruma konstante rāda, cik liels būs reakcijas ātrums, ja visu izejvielu koncentrācija ir 1 mol/l.**

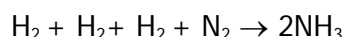
Ja mūsu piemērā ņemam abu vielu koncentrāciju 1 mol/l, tad:

$$v = k \cdot 1 \cdot 1 = k.$$

Lai prastu pierakstīt aktīvo masu likuma izteiksmi sarežģītākos gadījumos, aplūkosim šādu piemēru. Reakciju



varam pierakstīt arī šādi –



un uzskatīt katru no udeņraža molekulām par atsevišķu izejvielu. Tādā gadījumā reakcijas ātrums būs:

$$v = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{H}_2} = k \cdot C_{\text{H}_2}^3 \cdot C_{\text{N}_2}.$$

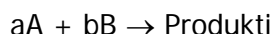
No aplūkotā piemēra redzam, ka, matemātiski pierakstot reakcijas ātruma izteiksmi, izejvielu koncentrācija jāņem tādās pakāpēs, kādi ir koeficienti pie šīm vielām reakcijas vienādojumā.

Ja reakcija notiek gāzes fāzē, vielu koncentrācijas vietā var lietot to spiedienu. Piemēram, iepriekšējā piemēra reakcijas ātrumu var pierakstīt arī šādi:

$$v = k \cdot p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}.$$

Ātruma konstantes vērtība katrā no pieraksta veidiem ir atšķirīga, taču, zinot vienu no konstantēm, var aprēķināt otru.

Vispārīgā veidā reakcijai



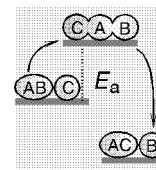
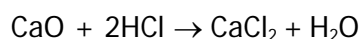
ātruma izteiksme rakstāma šādi:

$$v = k C_A^a C_B^b,$$

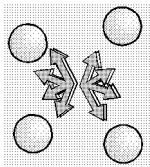
kur  $C_A$  un  $C_B$  – izejvielu koncentrācija,  
 $a$  un  $b$  – koeficienti vienādojumā.

Iegūto izteiksmi sauc par **reakcijas kinētisko vienādojumu** jeb reakcijas ātruma izteiksmi.

**Aktīvo masu likums heterogēnām reakcijām.** Ja reakcija ir heterogēna un tajā piedalās gan cietas, gan šķidrās vai gāzveida vielas, tad reakcijas kinētiskajā vienādojumā cietās vielas koncentrācija nav jāņem vērā, jo cietās vielas reakcijā piedalās ar virsmu, un līdz ar to koncentrācijas jēdziens tām nav piemērojams. Cieto vielu virsma reakcijas gaitā mainās relatīvi lēni, tādēļ tā var tikt uzskatīta par konstantu un to ietver reakcijas ātruma konstantē. Piemēram, reakcijas



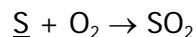




ātruma izteiksmē ietilpst tikai HCl koncentrācija:

$$v = k \cdot C_{\text{HCl}}^2;$$

bet reakcijas



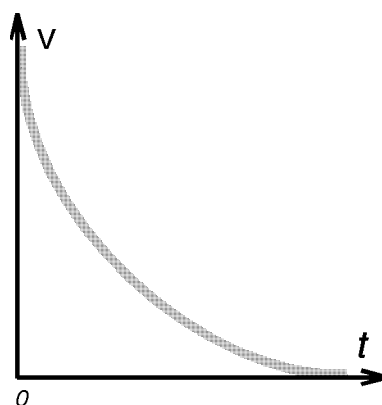
ātruma izteiksmē – tikai skābekļa spiediens:

$$v = k \cdot p_{\text{O}_2}.$$

**Reakcijas ātruma atkarība no laika.** Reakcijas ātrums laikā nepārtraukti mainās, jo mainās izejvielu koncentrācija.

*Tā kā izejvielu koncentrācija laikā samazinās, laikā samazinās arī reakcijas ātrums.*

Parasti reakcijas ātrums laikā mainās tā, kā parādīts IV.1. attēlā. Dažām reakcijām ātrums laikā tomēr var pat pieaugt. Ja izrādās, ka reakcijas ātrums laikā pieaug, tad tas liecina vai nu par to, ka reakcija patiesībā norisinās kā ķēdes reakcija, vai arī par to, ka viens no reakcijas produktiem darbojas kā katalizators.



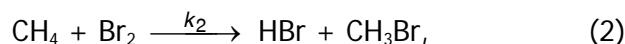
IV.1.att. Reakcijas ātruma atkarība no laika

*Reakcijas ātruma konstante atspoguļo izejvielu aktivitāti. Jo aktīvākas ir izejvielas, jo lielāka ir reakcijas ātruma konstante (līdz ar to arī pats reakcijas ātrums).*

**Izejvielu dabas ietekme uz reakcijas ātrumu.** Ja salīdzināsim divas reakcijas, kurās piedalās līdzīgas izejvielas,



un

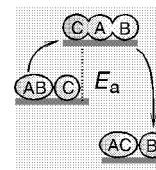


to ātrums attiecīgi būs:

$$v_1 = k_1 \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{Cl}_2} \quad \text{un} \quad v_2 = k_2 \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{Br}_2}$$

(reakcijas notiek gāzes fāzē).

Ja abos gadījumos ņemsim vienādu izejvielu koncentrāciju (spiedienus), reakcija (1) tomēr norisēs ātrāk, jo hlors ir aktīvāks nekā broms. Ņemot vienādu izejvielu koncentrāciju (spiedienu), to reizinājumi arī ir abām reakcijām vienādi. Tātad jāsecina, ka reakcijas (1) ātrums ir lielāks tādēļ, ka šīs reakcijas ātruma konstante ir lielāka nekā reakcijas (2) ātruma konstante. Matemātiski to parāda Arrēniusa vienādojums (sk. IV.2.2. nod.), aktīvāku izejvielu gadījumā ir nepieciešama mazāka aktivācijas enerģija.



**Reakcijas ātruma atkarība no temperatūras.** Paaugstinot temperatūru, ķīmiskās reakcijas ātrums pieaug. J. van't Hofs eksperimentāli konstatēja, ka:

*temperatūrai paaugstinoties par katriem 10 grādiem, vairumam reakciju ātrums pieaug 2 – 4 reizes.*

Dažādām reakcijām reakcijas ātruma pieaugums, temperatūrai paaugstinoties par 10 grādiem, ir nedaudz atšķirīgs (robežās no 2 līdz 4 reizēm), tādēļ katru reakciju raksturo ar **ķīmiskās reakcijas ātruma temperatūras koeficientu**  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{k_T + 10}{k_T},$$

kur  $k_T$  ir reakcijas ātruma konstante temperatūrā  $T$ ,  
 $k_{T+10}$  ir reakcijas ātruma konstante par 10 grādiem augstākā temperatūrā.

Ja ir zināma reakcijas ātruma konstante vienā noteiktā temperatūrā un ķīmiskās reakcijas temperatūras koeficients, tad ātruma konstanti jebkurā citā temperatūrā var aprēķināt šādi:

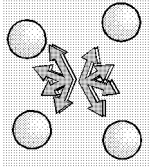
$$k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}.$$

Reakcija starp izejvielu molekulām var notikt tikai tad, ja tās savā starpā saduras. Temperatūras pieaugšana palielina molekulu siltumkustības ātrumu, tātad arī molekulu sadursmju biežumu, tādēļ rodas iespāids, ka temperatūras ietekme uz reakcijas ātrumu var tikt izskaidrota ar molekulu sadursmju biežuma pieaugumu. Pārbaudīsim, vai šāda hipotēze apstiprinās. Kā izriet no gāzu molekulāri kinētiskās teorijas, molekulu sadursmju biežums ir tieši proporcionāls kvadrātsaknei no absolūtās temperatūras (Kelvina grādos).

Aprēķināsim, cik reižu palielinās sadursmju biežums  $n$ , temperatūrai paaugstinoties no 373 K (100 °C) līdz 383 K (110 °C), t.i., par 10 grādiem:

$$\frac{n_{383}}{n_{373}} = \frac{383}{373} = \frac{19,57}{19,31} = 1,013 \text{ reižu}.$$

*Ķīmisko reakciju ātrums, paaugstinot temperatūru par katriem 10 grādiem, pieaug vidēji 3 reizes.*



Temperatūras ietekmi uz reakcijas ātrumu nevar izskaidrot tikai ar molekulu sadursmju biežuma pieaugumu.

Kā redzam, temperatūrai paaugstinoties no 373 K līdz 383 K, t.i., par 10 grādiem, molekulu sadursmju biežums ir pieaudzis tikai 1,013 reizus jeb par 1,3%. Reakcijas ātrums saskaņā ar van't Hofa likumu tajā pašā laikā pieaug 2–4 reizes jeb par 100 – 300 procentiem. Jāsecina, ka

*temperatūras ietekmi uz reakcijas ātrumu nevar izskaidrot ar molekulu sadursmju biežuma pieaugumu, jo reakcijas ātrums pieaug nesalīdzināmi straujāk nekā to sadursmju biežums.*

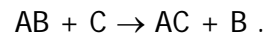
## IV.2. AKTIVĀCIJAS TEORIJA

Iepriekšējā nodaļā konstatējām, ka temperatūras ietekmi uz reakcijas ātrumu nevar izskaidrot ar molekulu sadursmju biežuma pieaugumu, molekulu sadursmju biežums ir daudz lielāks nekā ķīmiskās reakcijas ātrums. Tas nozīmē, ka

*ne visas izejvielu molekulu sadursmes noved pie ķīmiskas reakcijas.*

Kādā gadījumā tad izejvielu molekulu sadursme būs *aktīva*, t.i., novedīs pie ķīmiskas reakcijas? Lai atbildētu uz šo jautājumu, nedaudz aplūkosim reakcijas **elementārakta** norisi.

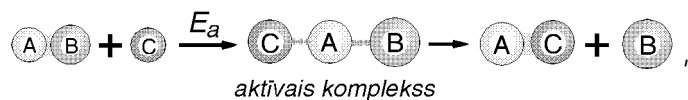
Pieņemsim, ka notiek reakcija starp izejvielām AB un C:



Šādas reakcijas vienā elementāraktā piedalās pa vienai molekulai no katras izejvielas.

Neatkarīgi no tā, vai reakcijas rezultātā galu galā enerģija tiek izdalīta vai uzņemta, momentā, kad saduras abu izejvielu molekulas, nepieciešams pārvarēt spēkus, kas saista molekulas AB fragmentus A un B. Šim procesam ir nepieciešama papildu enerģija, kuru saucim par *aktivācijas enerģiju* ( $E_a$ ). (Precīzāku aktivācijas enerģijas definīciju sk. tālāk.)

Eksperimentāli konstatēts, ka aktivācijas enerģija (enerģijas daudzums, kas jāpievada, lai reakcija uzsāktos) tomēr ir mazāka par to enerģijas daudzumu, kas nepieciešams, lai pilnīgi sarautu saites izejvielas molekulā. Lielākajā daļā reakciju vispirms veidojas starpsavienojums jeb **aktīvais komplekss**



kurš ir ļoti nestabils un ātri sabrūk, vai nu veidojot atpakaļ izejvielas, vai veidojot reakcijas produktus. Varam uzskatīt, ka *aktīvais komplekss ir daļiņa, kurā saites, kas raksturīgas izejvielām, vēl daļēji pastāv, bet saites, kas raksturīgas reakcijas produktiem, jau ir sākušas veidoties.*

*Ne visas izejvielu molekulu sadursmes noved pie ķīmiskas reakcijas. Lai sadursmes rezultātā notiktu reakcija, molekulām jābūt ar pietiekamu enerģiju.*

Mūsu piemērā aktīvā kompleksa stadijā fragments A vēl ir daļēji saistīts ar B, bet jau sāk veidoties saite starp fragmentiem A un C.

Enerģijas daudzumu, kas raksturo ķīmisku reakciju, parasti attiecina uz 1 molu izejvielu, tādēļ aktivācijas enerģiju definē šādi:

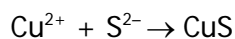
**aktivācijas enerģija** ir enerģijas daudzums, kas jāpievada 1 molam izejvielu, lai visas molekulas kļūtu aktīvas.

Reakcija notiek tikai tad, ja saduras aktīvas molekulas, t.i., tādas molekulas, kuru kopējais enerģijas daudzums ir lielāks par aktivācijas enerģiju, kas nepieciešama vienam reakcijas elementāraktam. Šādā gadījumā sadursmi sauc par aktīvu.

Aktivācijas enerģijas lielumi dažādām reakcijām ir atšķirīgi. Istabas temperatūrā notiek reakcijas, kuru aktivācijas enerģija nepārsniedz 120 kJ/mol. Ja aktivācijas enerģija ir lielāka, temperatūru nepieciešams paaugstināt.

*Aktivācijas enerģijas lielumu galvenokārt nosaka saites tips izejvielu molekulās.*

Vismazākā aktivācijas enerģija piemīt reakcijām starp joniem ūdens šķīdumā, jo šajā gadījumā saites starp joniem ir jau pilnīgi sarautas disociācijas procesā, tādēļ, piemēram, izgulsnēšanas reakcija ūdens šķīdumā

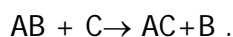


norisinās ar ļoti lielu ātrumu.

Ja reakcijā piedalās vielas ar polāru kovalento saiti, aktivācijas enerģija ir lielāka nekā jonu saites gadījumā, bet nepolāras kovalentās saites gadījumā – vēl lielāka.

### IV.2.1. REAKCIJAS ENERĢĒTISKĀ DIAGRAMMA

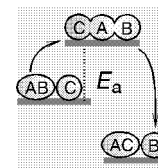
Analizēsim enerģijas maiņas gaitu vispārīgā veidā pierakstītā ķīmiskajā reakcijā:



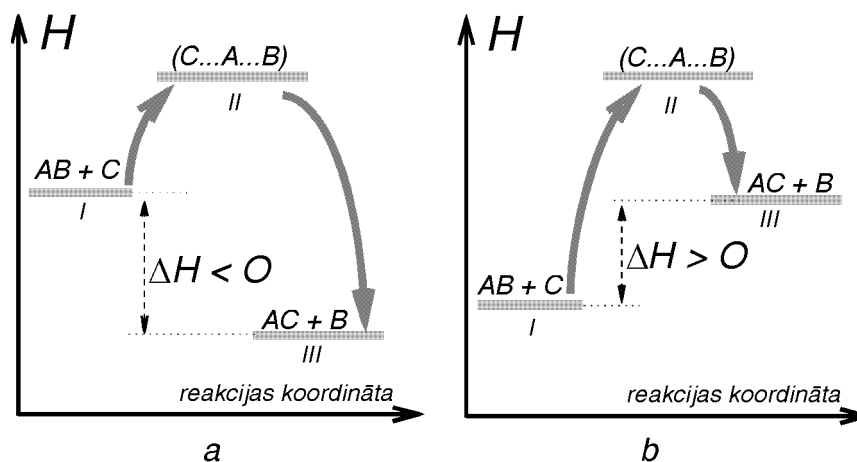
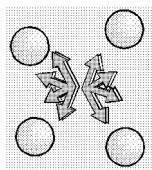
Uz ordinātu ass atlikta sistēmas entalpija, uz abscisu ass – reakcijas koordināta (laiks) (sk. IV.2. att.).

Sākumā sistēmas kopējā entalpija (tās siltumsaturs) atbilst izejvielu entalpijas līmenim I. Izejvielu molekulu sadursmē vispirms veidojas komplekss C...A...B, kuram atbilst entalpijas līmenis II. Šā kompleksa veidošanai nepieciešama aktivācijas enerģija, jo aktīvajā kompleksā saite A–B ir vājināta, bet saite A–C vēl nav izveidojusies. Aktīvajam kompleksam sabrūkot, rodas produkti – vielas AC un B.

IV.2. attēlā a gadījumā reakcija ir eksotermiska – reakcijas produktu entalpija (siltumsaturs) ir mazāka nekā izejvielu entalpija, t.i., produktu entalpijas līmenis III atrodas zemāk nekā izejvielu entalpijas līmenis I. (Tas nozīmē arī to, ka saite A–C, kura veidojas reakcijas rezultātā, ir stiprāka nekā saite A–B izejvielas molekulā.)



*Aktivācijas enerģija tiek patērēta aktīvā kompleksa radīšanai. Aktivācijas enerģiju var salīdzināt ar kredītu uzņēmējdarbības uzsākšanai – aktivācijas enerģija “jāaizdod” izejvielām, lai varētu rasties aktīvais komplekss, un tā tiek “atmaksāta”, kad aktīvais komplekss pārvēršas reakcijas produktos.*



IV.2. att. Reakcijas enerģētiskā (entalpiju) diagramma:  
a – eksotermiskai, b – endotermiskai reakcijai

Enerģija, kas izdalās, sabrūkot aktīvajam kompleksam un veidojoties reakcijas produktiem (starpība starp līmeni II un III) it kā sastāv no 2 daļām:

- vispirms izdalās enerģijas daudzums, kas vienāds ar  $E_a$ , t.i., sabrūkot aktīvajam kompleksam un veidojoties reakcijas produktiem, reakcija vispirms "atdod atpakaļ" tai "aizdoto" aktivācijas enerģiju;
- atlikušais enerģijas daudzums ir reakcijas siltumefekts – entalpijas izmaiņa reakcijā  $\Delta H$ .

Eksotermisku reakciju var salīdzināt ar veiksmīgu uzņēmumu. Reakcijas rezultātā izdalās tik daudz enerģijas, ka var "atdot parādu" – aktivācijas enerģiju un vēl atliek enerģijas, kas izdalās reakcijas siltumefekta veidā.

Nav grūti pamanīt, ka reakcijas siltumefekts  $\delta H$  ir vienāds ar starpību starp izejvielu un produktu enerģijas (entalpijas) līmeņiem I un III. Šajā gadījumā, kad produktu entalpijas līmenis III atrodas zemāk nekā izejvielu entalpijas līmenis I, siltums tiek izdalīts. Tas izdalās uz sistēmas entalpijas (siltumsatura) rēķina, tādēļ entalpijas maiņa  $\Delta H$  ir negatīva.

Ja reakcija ir eksotermiska, aktivācijas enerģiju sistēmai jāpiešķir tikai reakcijas sākumā. Pēc katra elementārakta atbrīvojas enerģijas daudzums, kas pat pārsniedz sākumā pievadīto aktivācijas enerģiju, un rodas iespēja reakcijā iesaistīties arvien jaunām molekulām.

Eksotermiskas reakcijas ir, piemēram, visas degšanas reakcijas. Kā labi zinām, lai aizdedzinātu, piemēram, papīra lapu, mēs tai tuvinām liesmu, tādējādi piešķirot aktivācijas enerģiju. Tālāk papīra lapa jau deg pati, jo pirmajos reakcijas elementārkatos izdalās tik daudz siltuma, ka tiek aktivētas jaunas un jaunas molekulas.

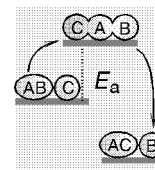
Lai saprastu aktivācijas enerģijas milzīgo nozīmi, padomāsim arī par to, ka, piemēram, visa dzīvā daba var kalpot par izejvielu degšanas reakcijām, turklāt tā atrodas pastāvīgā kontaktā ar gaisa skābekli. No termodinamikas viedokļa degšana ir patvaļīgs process, degšanas reakcijās brīvās enerģijas samazinājums ir milzīgs. Vienīgais iemesls, kādēļ nesākas spontānas degšanas reakcijas, ir tas, ka tām nepieciešama aktivācijas enerģija.

Ja reakcija varētu uzsākties bez aktivācijas enerģijas pievadīšanas, visa dzīvā daba tūlīt iesaistītos degšanas reakcijā ar gaisa skābekli.

IV.2. attēlā *b* parādīta endotermiskas reakcijas entalpiju diagramma. Šajā gadījumā izejvielu enerģijas (entalpijas) līmenis ir zemāks nekā produktu entalpijas līmenis. Tas nozīmē arī, ka saite A–B izejvielas molekulā ir stiprāka nekā saite A–C reakcijas produkta molekulā.

Kā redzams, enerģijas daudzums, kas izdalās, sabrūkot aktīvajam kompleksam (starpība starp līmeņiem II un III), šoreiz ir mazāks nekā pievadītā aktivācijas enerģija. Pietrūkstošais enerģijas daudzums (siltums) tiek ņemts no apkārtējās vides. Rezultātā entalpijas izmaiņa  $\Delta H$  ir pozitīva.

Šādā gadījumā reakcijas elementāraktā izdalītās enerģijas nepietiek, lai aktivētu molekulas nākamajam elementāraktam, un sistēmai siltums jāpievada visu reakcijas laiku.



### Iespējamie aktivācijas enerģijas pievadīšanas veidi.

Reakcijai nepieciešamo aktivācijas enerģiju var pievadīt vairākos veidos.

1. Siltumenerģijas veidā, t.i., karsējot izejvielas.

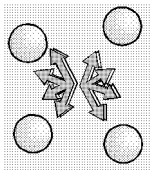
2. Gaismas vai ultravioletā (UV) starojuma veidā. Ir reakcijas, kuras var realizēt tikai tad, ja izejvielu maisījumu apgaismo ar redzamo gaismu vai UV starojumu. Ar šādu reakciju pētīšanu nodarbojas īpaša ķīmijas nozare – **fotoķīmija**. Fotoķīmiskajām reakcijām ir svarīga īpatnība – atšķirībā no siltumenerģijas, kas vienlaicīgi aktivē visas saites kāda savienojuma molekulā, gaismas enerģija tiek absorbēta vienā noteiktā saitē, kura tad arī tiek aktivēta. Tādēļ, izvēloties pareizu starojuma viļņa garumu (enerģiju), var realizēt reakcijas ar sarežģītām organiskām vai bioķīmiskām molekulām, tās nesagraujot. Gaismas kvanta enerģija molekulāros mērogos ir ļoti liela, tādēļ var realizēt reakcijas, kuru aktivācijas enerģija ir līdz 500–600 kJ/mol. Lai tādu pašu aktivācijas enerģiju pievadītu sildot, temperatūra būtu jāpaaugstina līdz vairākiem tūkstošiem grādu, ko nevarētu izturēt neviena organiska molekula.

*Endotermiska reakcija ir kā nerentabls uzņēmums – reakcijas elementārakta noslēgumā tai ne tikai neatliek enerģija, ko izdalīt siltumefekta veidā, tās nepietiek, pat lai "atdotu parādu" – sākumā piesūkto aktivācijas enerģiju.*

3. Aktivācijas enerģiju var pievadīt jonizējošā starojuma veidā, apstarojot izejvielas ar rentgenstarojumu vai gamma starojumu, paātrinātiem elektroniem, neitroniem u.c. Tādas reakcijas pēta **radiācijas ķīmija**. Jonizējošā starojuma enerģija ir tik liela, ka tas spēj saraut jebkuru ķīmisko saiti, kas nonākusi starojuma ceļā. Tādēļ atšķirībā no fotoķīmiskām reakcijām radiācijas ķīmijā ir grūti realizēt vienu noteiktu reakciju, jo vienmēr rodas blakusprodukti.

4. Jaunākie pētījumi rāda, ka atsevišķos gadījumos ir iespējams aktivācijas enerģiju pievadīt ultraskaņas enerģijas veidā. Mūsu dienās parādījusies jauna ķīmijas nozare – **sonoķīmija**, kas pēta vielu pārvērtības ultraskaņas iedarbībā.

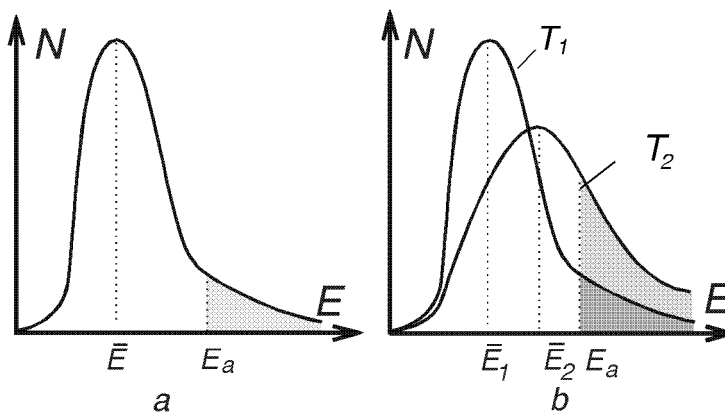
**Molekulu sadalījums pa enerģijām. Aktīvo molekulu skaits.** Kā iepriekš redzējām, reakcija notiek tikai tad, ja tajā



Katrā temperatūrā visvairāk ir molekulu ar šai temperatūrai raksturīgu vidējo enerģijas vērtību.

saduras aktīvas molekulas. Lai varētu uzzināt aktīvo molekulu skaitu, iepazīsimies ar molekulu sadalījumu pa enerģijām.

Izejvielu molekulu maisījumā visu molekulu enerģija nav vienāda. IV.3. attēlā *a* gadījumā parādīts molekulu sadalījums pa enerģijām kādā noteiktā temperatūrā  $T$ . Uz abscisu ass atliktas enerģijas vērtības, bet uz ordinātu ass – molekulu skaits  $N$ , kurām piemīt katra noteiktā enerģijas vērtība. Izvēloties noteiktu enerģijas vērtību uz abscisu ass, varam no grafika atrast, cik lielam molekulu skaitam šāda enerģija piemīt. Kā redzams, noteiktā temperatūrā visvairāk ir molekulu, kurām piemīt kāda dotai temperatūrai raksturīga vidējā enerģija  $\bar{E}$ . Jo atšķirīgāku enerģiju no vidējās izvēlēsimies, jo mazāks kļūs molekulu skaits, kam piemīt izvēlētais enerģijas daudzums, t.i., maisījumā ir ļoti maz gan tādu molekulu, kuru enerģija ir daudz lielāka par vidējo enerģiju  $\bar{E}$ , gan arī tādu molekulu, kuru enerģija ir daudz mazāka par šo vidējo vērtību.



IV.3.att. Molekulu sadalījums pa enerģijām:  
*a* – vienā noteiktā temperatūrā, *b* – divās dažādās temperatūrās

Ja zinām, ka mūs interesējošajai reakcijai nepieciešama aktivācijas enerģija  $E_a$ , tad aktīvas (reaģētspējīgas) ir visas tās molekulas, kuru enerģijas vērtības ir lielākas par  $E_a$ . Aktīvo molekulu skaits atbilst iesvītotajam zemlīknes laukumam.

Temperatūru paaugstinot, molekulu sadalījums pa enerģijām mainās (sk. 3. att. *b*). Augstākā temperatūrā vērojamas divas atšķirības: pirmkārt, palielinās molekulu vidējā enerģija, otrkārt, sadalījuma līkne kļūst platāka. Ja tagad gribam uzzināt aktīvo molekulu skaitu tajā pašā reakcijā, jākonstatē, ka tas ir kļuvis ievērojami lielāks – ir kļuvis vairāk tādu molekulu, kuru enerģijas vērtība pārsniedz  $E_a$  (sk. iesvītoto zemlīknes laukumu IV.3. attēlā *b*).

Salīdzinot iesvītos zemlīknes laukumus abos gadījumos, kļūst saprotams iemesls, kādēļ reakcijas ātrums palielinās, pieaugot temperatūrai, – tas notiek tādēļ, ka palielinās aktīvo molekulu skaits.

Paaugstinot temperatūru, reakcijas ātrums strauji pieaug tādēļ, ka strauji palielinās aktīvo molekulu skaits.

## IV.2.2. ARRĒNIUSA VIENĀDOJUMS

Sakarību starp reakcijas ātruma konstanti un aktivācijas enerģiju izsaka Arrēniusa vienādojums:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

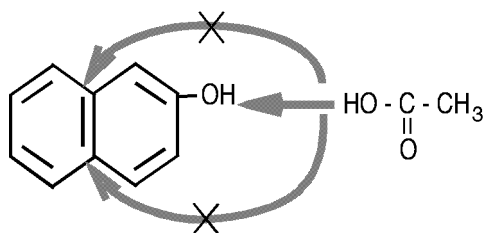
kur  $A$  – tā saucamais pirmseksponeciālais faktors,  
 $E_a$  – aktivācijas enerģija,  
 $R$  – universālā gāzu konstante,  
 $T$  – temperatūra pēc Kelvina skalas.

Arrēniusa vienādojums sastāv no diviem reizinātājiem pirmseksponeciālā faktora  $A$  un Bolcmaņa faktora  $e^{-E_a/RT}$ .

**Pirmseksponeciālais faktors.** Arrēniusa vienādojuma pirmseksponeciālais faktors  $A$  ir atkarīgs gan no kopējā molekulu sadursmju skaita, gan no reakcijas telpiskā izdevīguma jeb *stēriskā faktora*.

Ja reakcijā piedalās ļoti vienkāršas izejvielas, tad pietiek sadurties aktīvām izejvielu molekulām, lai reakcija notiktu – sadursmes virziens nav svarīgs. Tādēļ, ja reakcijā piedalās ļoti vienkāršas izejvielas, pirmseksponeciālais faktors ir vienāds ar molekulu kopējo sadursmju biežumu. Ja izejvielas ir sarežģītākas, tad kļūst svarīgi, kādā virzienā notiek izejvielu molekulu sadursme. Piemēram, reakcija starp  $\beta$ -naftolu un etiķskābi

*Lai notiktu reakcija, molekulām jāsaduras tā, lai noteiktas atomu grupas atrastos tuvu. Molekulām saduroties neizdevīgā virzienā, reakcija var nenotikt arī tad, ja tām ir pietiekami liela enerģija.*

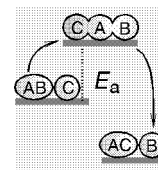


IV.4.att. Reakcijas telpiskais izdevīgums (stēriskais faktors)  
 $\beta$ -naftola reakcijā ar etiķskābi

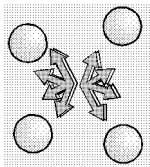
notiks tikai tad, ja molekulu sadursmes virziens būs tāds, ka abu vielu funkcionālās grupas izrādīsies tuvu (sk.IV.4.att.). Ja molekulas sadursies citos virzienos (piemēram, tajos, kas attēloti ar pārsvītrotām bultām), sadursme būs neaktīva arī tad, ja abu molekulu kopējā enerģijas rezerve būs pietiekama.

**Bolcmaņa faktors.** Arrēniusa vienādojuma otrs reizinātājs – Bolcmaņa faktors  $e^{-E_a/RT}$  parāda to, cik liela daļa no kopējā molekulu skaita ir aktīva. Tā, piemēram, ja reakcijai nav nepieciešama aktivācijas enerģija ( $E_a$  vērtība ir 0), tad, kāpinot skaitli  $e$  nulltajā pakāpē, iegūstam 1, t.i., visas molekulas ir aktīvas.

Jo lielāka aktivācijas enerģija ir nepieciešama reakcijai, jo negatīvāks ir kāpinātājs pie skaitļa  $e$  un jo mazāka kļūst reakcijas ātruma konstante.







Bolcmaņa faktors saista reakcijas ātruma konstanti ar aktivācijas enerģiju. Jo lielāka aktivācijas enerģija nepieciešama reakcijai, jo mazāka kļūst ātruma konstante.

Ja salīdzinām divas dažādas reakcijas, tad lielāka ātruma konstante (un līdz ar to arī pats reakcijas ātrums) ir tai reakcijai, kurai nepieciešama mazāka aktivācijas enerģija.

Savukārt, jo augstākā temperatūrā notiek reakcija, jo mazāks kļūst negatīvais kāpinātājs pie skaitļa  $e$  un jo lielāka kļūst reakcijas ātruma konstante.

Ja salīdzinām vienas un tās pašas reakcijas ātruma konstanti divās dažādās temperatūrās, tad no Arrēniusa vienādojuma Bolcmaņa faktora ir redzams, ka augstākai temperatūrai atbilst lielāka ātruma konstantes vērtība.

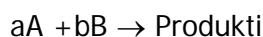
### IV.3. REAKCIJAS MEHĀNISMS

Lielākā daļa ķīmisko reakciju, kurās piedalās vairāk nekā divas molekulas, faktiski norisinās vairākās stadijās, veidojoties starpproduktiem. Lai pareizi izprastu reakcijas norisi un varētu to regulēt, nepieciešams zināt norises mehānismu. Iepazīsimies ar dažiem reakcijas norisi raksturojošiem lielumiem un reakciju iedalījumu pēc to norises mehānisma.

#### IV.3.1. REAKCIJAS PAKĀPE

*Par ķīmiskās reakcijas pakāpi (stehiometrisko pakāpi)  $n$  sauc pakāpes rādītāju summu reakcijas ātruma vienādojumā.*

Vispārīgai reakcijai



reakcijas ātruma vienādojums ir šāds:

$$v = C_A^a C_B^b .$$

Tās pakāpe ir atrodama kā

$$n = a + b .$$

*Pirmās pakāpes reakcijā pārveidojas viena izejvielas molekula. Pirmās pakāpes reakcijas ir visas sadalīšanās un izomerizācijas reakcijas.*

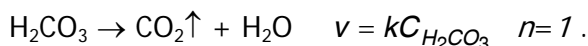
**Pirmās pakāpes reakcijas.** Pirmās pakāpes reakcijas elementāraktā pārveidojas viena izejvielas molekula, tādēļ tās atbilst vispārīgai shēmai:



Šajā gadījumā ātruma izteiksmē ietilpst vienas vielas koncentrācija un tā tiek ņemta pirmajā pakāpē:

$$v = kC_A \quad (n=1).$$

Pie pirmās kārtas reakcijām pieder, piemēram, visas sadalīšanās un izomerizācijas reakcijas, piemēram, reakcija

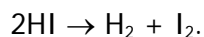


**Otrās pakāpes reakcijas.** Otrās pakāpes reakcijas norisinās, saduroties divām izejvielu molekulām. Tajās var piedalīties divas vienādas molekulas, tad reakcijas vispārīgā shēma ir šāda:

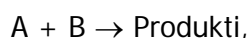


$$\text{tai} \quad v = kC_A^2 \quad \text{un} \quad n = 2.$$

Šai shēmai atbilst, piemēram, reakcija:

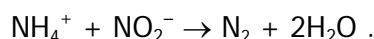


Otrās pakāpes reakcijās var piedalīties arī divas atšķirīgas molekulas:



$$\text{tad} \quad v = kC_A C_B \quad \text{un} \quad n = 2.$$

Šai otrās pakāpes reakciju shēmai atbilst, piemēram reakcija, kas notiek starp amonija joniem un nitrītioniem šķīdumā:



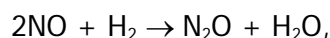
**Trešās pakāpes reakcijas.** Trešās pakāpes reakcijās vienlaicīgi jāsaduras trim izejvielu molekulām, tādēļ tās principā var atbilst shēmām:



vai



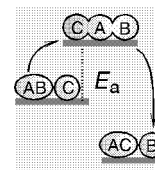
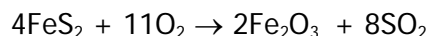
Izrādās, ka īstu trešās pakāpes reakciju ir ļoti maz, jo triju molekulu vienlaicīgas sadursmes varbūtība ir ļoti maza (t.i., šādas sadursmes notiek ļoti reti). Viens no nedaudzajiem trešās pakāpes reakciju piemēriem ir reakcija



kaut gan, iespējams, vēl tiks pierādīts, ka arī tā patiesībā norisinās vairākās otrās pakāpes stadijās.

Lielāka reakcijas pakāpe par trešo nav iespējama, jo tad vienlaicīgi būtu jāsaduras 4, 5 vai vēl vairāk molekulām, bet, jau sākot ar četru molekulu vienlaicīgu sadursmi, sadursmes varbūtība kļūst tik niecīga, ka šādām reakcijām būtu jānorisinās gadiem ilgi.

Kā tādā gadījumā izskaidrot to, ka reakcijas, kuras formāli ir ceturtās un lielākas pakāpes reakcijas, tomēr notiek pietiekami ātri? Piemēram, reakcija

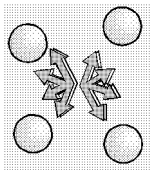


*Otrās pakāpes reakcijas norisinās, saduroties divām izejvielu molekulām.*

*Trešās pakāpes reakcijās vienlaicīgi jāsaduras trim izejvielu molekulām, tādēļ šādu reakciju ir ļoti maz.*

*Lielāka reakcijas pakāpe par trešo nav iespējama, jo 4, 5 vai vairāku molekulu sadursmes varbūtība ir ļoti niecīga.*

*Visas reakcijas, kuru pakāpe formāli būtu lielāka par trešo, norisinās vairākās otrās pakāpes stadijās.*



formāli ir vienpadsmitās pakāpes reakcija (rakstot tās ātruma izteiksmi, skābekļa koncentrācija būtu jāņem 11. pakāpē, bet FeS<sub>2</sub> kā cietu vielu vienādojumā neraksta), taču tā notiek ātri. Izrādās, ka

*visas reakcijas, kuru pakāpe formāli būtu lielāka par trešo, un lielākā daļa no formāli trešās pakāpes reakcijām norisinās vairākās otrās pakāpes stadijās.*

**Nulltās pakāpes reakcijas.** Ir iespējamās arī nulltās pakāpes reakcijas, kurām reakcijas ātrums ir konstants un nav atkarīgs no izejvielu koncentrācijas.

Kā nulltās pakāpes reakcijas var norisināties tādas reakcijas, kuru elementāraktā piedalās viena molekula, ja reakcija notiek uz cietas vielas (piemēram, katalizatora) virsmas un izejvielas koncentrācija ir liela.

*Nulltās pakāpes reakcijas norisinās ar pastāvīgu ātrumu.*

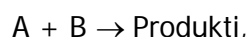
Kamēr izejvielas koncentrācija ir maza un katalizatora virsmā vēl ir daudz vietas, reakcijas ātrums ir proporcionāls izejvielas koncentrācijai, t.i., reakcija norisinās kā pirmās kārtas reakcija. Kad izejvielas koncentrācija kļūst tik liela, ka visa katalizatora virsma jau ir noklāta ar izejvielas molekulām, tālāka izejvielas koncentrācijas palielināšana vairs neietekmē reakcijas ātrumu (tagad reakcijas ātrumu jau nosaka tas, cik ātri notiek izejvielas pārvēršanās produktos, nevis tas, cik ātri jaunas molekulas tiek pievadītas katalizatora virsmai). Ja reakcijas ātrums vairs nav atkarīgs no izejvielas koncentrācijas, tad izejvielas koncentrācija ātruma izteiksmē rakstāma nulltajā pakāpē, taču, tā kā jebkurš skaitlis nulltajā pakāpē ir vienāds ar 1, reakcijas ātrums kļūst vienāds ar reakcijas ātruma konstanti:

$$v = kC_A^0 = k \cdot 1 = k.$$

**Reakcijā piedalošos molekulu skaits un reakcijas pakāpe.** Bieži elementāraktā piedalošos molekulu skaits (to sauc arī par **reakcijas molekularitāti**) sakrīt ar reakcijas pakāpi, taču šie lielumi var arī nebūt vienādi.

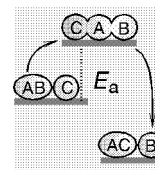
Reakcija, kurā piedalās 1 molekula (**monomolekulāra reakcija**), gāzes fāzē norisinās kā *pirmās pakāpes* reakcija. Uz katalizatora virsmas monomolekulāra reakcija var norisēt gan kā pirmās pakāpes, gan kā nulles pakāpes reakcija atkarībā no izejvielas koncentrācijas (sk. iepriekš).

**Bimolekulāra reakcija** (piedalās divas molekulas), piemēram, reakcija



parasti norisinās kā otrās pakāpes reakcija. Ja vienu no izejvielām, piemēram, B, ņemsim ļoti lielā pārākumā, tad reakcijas ātrums būs atkarīgs tikai no vielas A koncentrācijas (jo šādos apstākļos jebkurā vietā, parādotes vielas A molekulai, vielas B molekula ir jau priekšā) un reakcija norisēs kā pirmās pakāpes reakcija.

Ja reakcijā pēc vienādojuma piedalās vairāk nekā trīs molekulas, tad tā obligāti notiek vairākās biomolekulārās stadijās, veidojoties starpproduktiem.



**Pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante.** Visas pirmās pakāpes reakcijas atbilst shēmai:



un to ātrumu var izteikt kā

$$v = k \cdot C_A .$$

No otras puses, reakcijas ātrumu var izteikt, izmantojot ātruma definīciju:

$$v = - \frac{dC_A}{dt} .$$

Tā kā abu vienādojumu kreisajās pusēs ir viens un tas pats lielums – reakcijas ātrums, arī vienādojumu labajām pusēm ir jābūt vienādām, tātad:

$$- \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A .$$

Pārveidosim vienādojumu tā, lai vielas koncentrācija būtu vienādojuma vienā pusē, bet laiks – otrā:

$$\frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot dt .$$

Integrēsim abas vienādojuma puses. Laikam izmainoties no  $t=0$  (reakcijas sākuma moments) līdz kādam momentam  $t$ , izejvielas koncentrācija izmainīsies no  $C_A^0$  (izejvielas sākuma koncentrācija) līdz koncentrācijai  $C_A$ , tādēļ arī integrēšanas robežas izvēlamies vienādojuma kreisajā pusē no  $C_A^0$  līdz  $C_A$ , labajā no 0 līdz  $t$ . Atcerēsimies, ka

$$\frac{dx}{x} = d \ln x ,$$

tādēļ

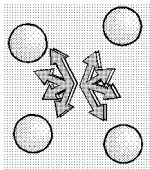
$$\frac{dC_A}{C_A} = d \ln C_A ,$$

un izteiksme pirms integrēšanas kļūst:

$$\int_{C_A^0}^{C_A} d \ln C_A = - \int_{C_A^0}^{C_A} k \cdot dt .$$

Pēc integrēšanas iegūstam:

$$\ln C_A - \ln C_A^0 = -k(t - 0) \text{ jeb } k = \ln C_A^0 - \ln C_A = \ln \frac{C_A^0}{C_A} .$$



No pēdējās izteiksmes varam izteikt pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstanti:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

Izteiksmi izmanto pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes eksperimentālai noteikšanai. Zinot sākotnējo izejvielas koncentrāciju  $C_A^0$  un pēc laika  $t$  nosakot neizreaģējušās izejvielas koncentrāciju  $C_A$ , aprēķina reakcijas ātruma konstanti.

**Pirmās pakāpes reakcijas pusperiods.** Par *reakcijas pusperiodu* (jeb pusreakcijas laiku)  $\tau_{1/2}$  sauc laiku, pēc kura puse sākotnējā izejvielas daudzuma ir izreaģējusi, resp., izejvielas koncentrācija ir samazinājusies divas reizes. Tātad, kad pagājis viens reakcijas pusperiods jeb kad  $t = \tau_{1/2}$ , izejvielas koncentrācija ir

$$C_A = \frac{C_A^0}{2}$$

*Reakcijas pusperiods ir laiks, pēc kura puse sākotnējā izejvielas daudzuma ir izreaģējusi.*

Ievietojot reakcijas ātruma konstantes izteiksmē laiku  $\tau_{1/2}$  un koncentrāciju, kas vienāda ar pusi no sākotnējās, iegūstam sakarību starp pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstanti un tās pusperiodu:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 / 2} = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \quad \text{jeb} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

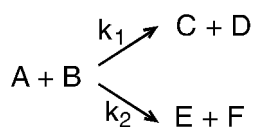
Pēc laika  $\tau_{1/2}$  no reakcijas sākuma momenta būs izreaģējusi puse izejvielas daudzuma, pēc vēl viena laika sprīža  $\tau_{1/2}$  – puse no atlikušā daudzuma (t.i., 1/4 no sākotnējā), pēc trešā laika sprīža  $\tau_{1/2}$  atkal puse no atlikušā daudzuma (t.i., 1/8 no sākotnējā) utt. Reakcijas pusperiodu ķīmisko reakciju raksturošanai lieto retāk, toties kodolfizikā ir pieņemts radioaktīvo izotopu sabrukšanu raksturot ar sabrukšanas pusperiodu (fizikā gan to biežāk sauc par pussabrukšanas laiku).

#### IV.3.2. REAKCIJU IEDALĪJUMS PĒC TO MEHĀNISMA

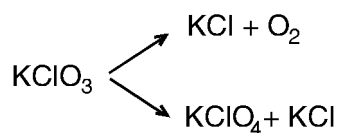
Reakcijas pēc to mehānisma iedala vienkāršās un saliktās. **Vienkāršās reakcijas** tieši pakļaujas aktīvo masu likumam. **Saliktajām reakcijām** pakļaušanās aktīvo masu likumam nav acīm redzama. Salikto reakciju norise ir sarežģītāka, nekā tas atspoguļojas reakcijas vienādojumā, tādēļ to ātruma sakarība ar izejvielu koncentrāciju parasti nav vienkārša proporcionalitāte.

Izšķir vairākus salikto reakciju tipus: paralēlas reakcijas, pakāpeniskas reakcijas, sajūgtas (konjugētas) reakcijas, ķēdes reakcijas, konkurējošas reakcijas.

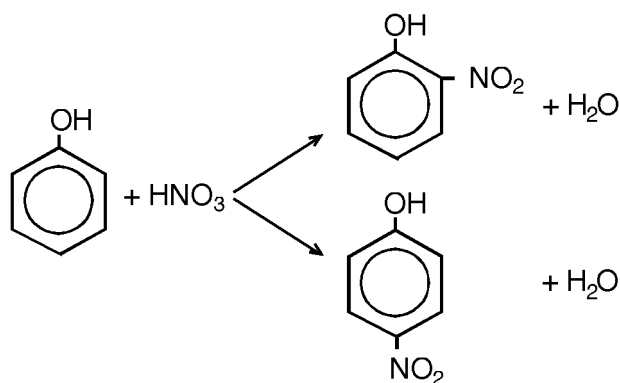
**Paralēlas reakcijas.** Par paralēlām reakcijām sauc reakcijas, kurās no vienām un tām pašām izejvielām vienlaicīgi rodas vairāki produkti.



Piemēram, paralēlas reakcijas notiek, karsējot Bertolē sāli



vai toluolam reaģējot ar slāpekļskābi:

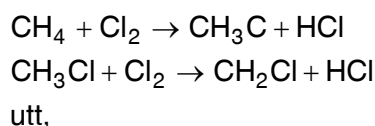


Bieži paralēlās reakcijās viens no produktiem rodas daudz lielākā daudzumā nekā citi. Šādā gadījumā pirmo reakciju sauc par *galveno reakciju*, bet pārējās – par *blakusreakcijām*. Izmantojot katalizatorus, var panākt, ka no vairākām paralēlām reakcijām realizējas tikai viena.

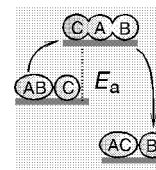
**Pakāpeniskas reakcijas.** Pakāpeniskas reakcijas ir tādas reakcijas, kurās no izejvielām vispirms rodas starpprodukti, kuriem reaģējot tālāk veidojas galaprodukti:



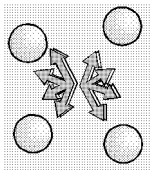
Piemēram, pakāpeniska reakcija ir metāna reakcija ar hloru:



Kā pakāpeniskas reakcijas norisinās visas barības vielu oksidēšanas reakcijas dzīvajos organismos – vispirms veidojas to daļējas oksidācijas produkti, kuriem pakāpeniski oksidējoties tālāk veidojas oksidācijas galaprodukti – ogļskābā gāze, ūdens, urīnviela un citi.



*Pakāpenisko reakciju gadījumā visa procesa kopējais ātrums ir vienāds ar lēnākās – limitējošās – stadijas ātrumu. Ja gribam kopējo procesa ātrumu izmainīt, vispirms jāatrod, kura no stadijām ir limitējošā.*

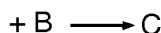


Pakāpenisku reakciju būtiskākā iezīme ir tā, ka visa procesa kopējo ātrumu (t.i., ātrumu ar kuru izejvielas pārvēršas gala-produktos), nosaka lēnākās – **limitējošās** stadijas ātrums. Citiem vārdiem sakot, procesa kopējais ātrums ir vienāds ar lēnākās stadijas ātrumu, kura aizkavē visa procesa norisi.

Šo parādību viegli izprast, ja iedomājamies ļoti vienkāršu vairākstadiju procesu – benzīna ieliešanu automašīnas benzīna tvertnē caur piltuvi. Šajā gadījumā limitējošā stadija ir benzīna izklūšana caur piltuvi, jo piltuves atveres diametrs ir mazāks nekā automašīnas tvertnes kakla diametrs. Tādēļ, ja mēģināsim benzīnu liet ātrāk, piltuve pārpildīsies un benzīns tecēs zemē. Arī tvertnes kakla diametra palielināšana nepaātrinās benzīna nokļūšanu tvertnē. Lai paātrinātu kopējo procesu, jāņem piltuve ar lielāku atveres diametru.

Pakāpenisko reakciju gadījumā ķīmijā ir svarīgi uzzināt, kura no reakcijām (stadijām) ir lēnākā, jo tad var kopējo procesa ātrumu regulēt, iedarbojoties tieši uz šo reakciju.

**Sajūgtās reakcijas.** Par sajūgtām reakcijām sauc tādas reakcijas, kurās izejvielas reaģē savā starpā tikai tad, ja viena no tām vienlaicīgi iesaistās vēl citā reakcijā:

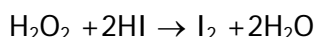


A

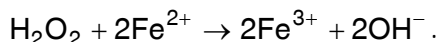


t.i., viela A ar vielu B nereaģē, un produkts C nerodas tik ilgi, kamēr nepievienojam vielu I un nesākās vielas A reakcija ar vielu I.

Šajā gadījumā vielu A sauc par *aktoru*, vielu B – par *akceptoru*, bet vielu I – par *induktoru* (vielas I pievienošana inducē reakciju starp A un B). Piemēram, reakcija



sākas tikai tad, ja pieliekam vielu, kas satur  $Fe^{2+}$  jonus, un sākas  $H_2O_2$  reakcija ar tiem:



Šajā gadījumā  $H_2O_2$  ir aktors, HI ir akceptors, bet  $Fe^{2+}$  ir induktors.

Sajūgto jeb konjugēto reakciju norises būtību izskaidro termodinamika. Aktora reakcijā ar akceptoru ir neliela pozitīva Gibbsa enerģijas maiņa, t.i., šī reakcija *nav patvaļīga*. Induktora reakcijai ar aktoru Gibbsa enerģijas maiņa negatīva un pēc moduļa lielāka (šī reakcija ir patvaļīga). Ja abas reakcijas saistās vienotā procesā, tad šī kopējā procesa  $\Delta G$  ir negatīvs lielums un tādēļ process kopumā ir iespējams. Sajūgtās reakcijas ir bieži sastopamas arī dzīvajos organismos, kur daudzas termodinamiski aizliegtās reakcijas tomēr norisinās, jo tās tiek kombinētas kopā ar ATF hidrolīzi, kurā  $\Delta G$  ir negatīva.

**Ķēdes reakcijas.** Par ķēdes reakcijām sauc reakcijas, kurās izejvielas reaģē ar aktīvām daļiņām (atomiem, brīviem radikāliem),

*Sajūgto reakciju gadījumā viena no divām reakcijām, kurām ir kopīga izejviela, nespēj patvaļīgi uzsākties bez otras reakcijas uzsākšanās.*

*Ķēdes reakcijām ir 3 stadijas: iniciēšanas stadijā rodas aktīvas daļiņas, attīstības stadijā aktīvās daļiņas reaģē, veidojot produktu un jaunas aktīvas daļiņas, bet apraušanās stadijā aktīvās daļiņas reaģē savā starpā, un tādēļ izzūd.*

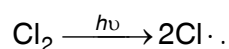
rodoties reakcijas produktiem un jaunām aktīvām daļiņām, kas no jauna iesaistās reakcijā.

*Nesazarotas ķēdes reakcijas* norisē var izšķirt šādas stadijas:

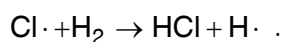
- ķēdes iniciēšana – aktīvo daļiņu radīšana;
- ķēdes attīstība – aktīvo daļiņu reakcija ar izejvielas molekulām, kā rezultātā rodas produkti un atjaunojas aktīvās daļiņas;
- ķēdes apbrušāšanās – reakcija starp divām aktīvām daļiņām, kuras rezultātā rodas neaktīvi produkti.

Tā, piemēram, reakcija starp  $H_2$  un  $Cl_2$  gaismas iedarbībā norisinās kā ķēdes reakcija.

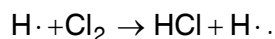
Ķēdes iniciēšana notiek,  $Cl_2$  molekulai absorbējot gaismas kvantu; rodas divas aktīvas daļiņas – hlora atomi:



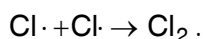
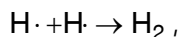
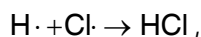
Ķēdes attīstība notiek šādi: hlora atoms reaģē ar  $H_2$  molekulu, rodoties produktam  $HCl$  un jaunai aktīvai daļiņai – ūdeņraža atomam  $H\cdot$ :



Ūdeņraža atoms tālāk reaģē ar  $Cl_2$  molekulu:

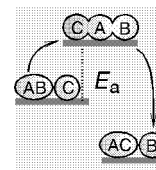


Hlora atoms atkal reaģē ar  $H_2$  molekulu utt. Šādā veidā reakcija varētu turpināties bezgalīgi ilgi, ja nenotiktu ķēdes apbrušāšanās. Ķēdes apbrušāšanās var notikt jebkuru divu aktīvo daļiņu sadursmē:



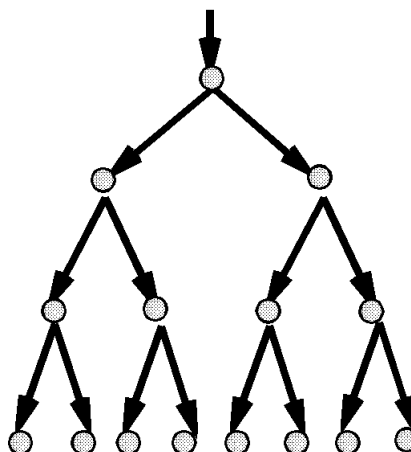
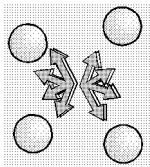
Visos trijos gadījumos rodas neaktīvi produkti. Ķēdes reakcijas norisinās ar konstantu ātrumu, ja ķēdes iniciēšanas un apbrušāšanās ātrumi ir vienādi. Ja iniciēšanas ātrums ir mazāks nekā apbrušāšanās – ķēdes reakcija palēninās, ja lielāks – ātrums pieaug.

Ķēdes reakcijas var būt lineāras (nezarotas), kā aplūkotajā piemērā, bet var būt arī sazarotas. *Sazarotā ķēdes reakcijā* attīstības stadijā no vienas aktīvas daļiņas rodas vairākas. Šādā gadījumā reakcijas ātrums pieaug ģeometriskā progresijā un parasti beidzas ar sprādzienu.



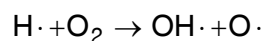
*Ja iniciēšanas stadijas ātrums ir daudz lielāks par apbrušāšanās stadijas ātrumu, tad ķēdes reakcijas ātrums strauji pieaug un var notikt sprādziens.*





IV.5.att. Sazarotas ķēdes reakcijas norises shēma

Šādi notiek, piemēram, udeņraža reakcija ar skābekli. Neanalizējot šo reakciju sīkāk, aplūkosim tikai ķēdes zarošanās stadiju šajā reakcijā. Udeņradim reaģējot ar skābekli, viena no starpreakcijām ir šāda:

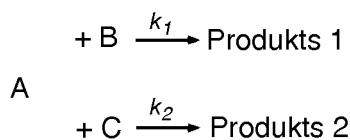


(ievērojiet, ka rodas skābekļa atoms un OH' *radikālis* – daļiņa ar *nesapārotu elektronu*, nevis OH<sup>-</sup> jons).

Kā redzam, no vienas aktīvās daļiņas ir izveidojušās divas jaunas aktīvas daļiņas un katra no tām spēj turpināt ķēdes attīstību. Šajā momentā tad arī notiek ķēdes *zarošanās* un reakcijas ātrums pieaug. Aktīvajām daļiņām reaģējot tālāk ar udeņraža vai skābekļa molekulām, pēc vairākām secīgām reakcijām atkal rodas udeņraža atoms un, tam reaģējot ar skābekļa molekulu, atkal notiek ķēdes zarošanās (sk. IV.5.att.).

*Konkurējošas reakcijas var izmantot medicīnā saindēšanās gadījumos. Organismā ievada tādu vielu, kas iesaistās līdzīgā reakcijā kā indīgā viela, taču nerada dzīvībai bīstamus reakcijas produktus, t.i., konkurē ar organismā nokļuvušo indi.*

**Konkurējošas reakcijas.** Par konkurējošām reakcijām sauc reakcijas, kurās viena un tā pati izejviela vienlaicīgi piedalās divās reakcijās ar divām izejvielām, rodoties diviem dažādiem produktiem:



(vielas B un D šajā gadījumā sauc par *akceptoriem*).

Konkurējošās reakcijas medicīnā izmanto nevēlamu procesu apturēšanai, tādēļ izanalizēsim konkurējošo reakciju kinētiku. Produktu (1) un (2) rašanās ātrumi attiecīgi būs:

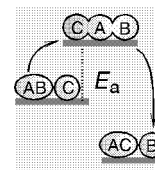
$$v_1 = k_B C_A C_B,$$

$$v_2 = k_D C_A C_D,$$

un šo ātrumu attiecību varam izteikt kā

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_B C_A C_B}{k_D C_A C_D}$$

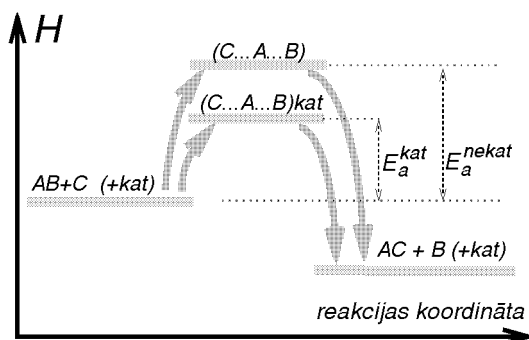
Kā redzam, vielas A koncentrāciju no izteiksmes var izslēgt, t.i., abu reakciju ātruma attiecība vispār nav atkarīga no vielas A koncentrācijas. Ja abu reakciju ātruma konstantes ir aptuveni vienādas, tad abu procesu ātruma attiecību nosaka tikai vielu B un D koncentrācijas attiecība. Ja ņemsim vielu B ļoti lielā daudzumā tad praktiski notiks tikai pirmā reakcija (jo tās ātrums ir daudz lielāks nekā otrās reakcijas ātrums, tādēļ viela B paspēj "izlietot" visu vielas A daudzumu). Tādos gadījumos saka, ka viela A ir *bloķēta* ar vielu B.



## IV.4. KATALĪZE

### Katalītisko reakciju kopējās iezīmes.

Par **katalizatoriem** sauc vielas, kuras piedalās ķīmiskās reakcijās un palielina to ātrumu, bet pašas reakcijas galarezultātā paliek neizmainītas.

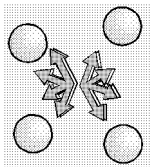


IV.6.att. Katalītiskās reakcijas enerģētiskā diagramma salīdzinājumā ar diagrammu tai pašai reakcijai bez katalizatora klātbūtnes.

Katalītisko reakciju kopējās iezīmes ir šādas.

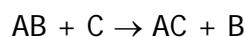
- Katalizators vienmēr piedalās ķīmiskās reakcijas norisē. Tas nozīmē, ka reakcijas sākumā katalizators tiek izlietots (vai arī mainās tā fizikālā vai ķīmiskā forma), bet reakcijas beigās rodas atpakaļ sākotnējā formā un daudzumā.
- Katalizators palielina reakcijas ātrumu tādēļ, ka tas samazina reakcijas aktivācijas enerģiju. No Arrēniusa vienādojuma redzams, ka, samazinoties  $E_a$ , palielinās reakcijas ātruma konstante un tātad arī reakcijas ātrums. Katalizators spēj samazināt  $E_a$  tādēļ, ka tas atvieglo aktīvā kompleksa veidošanos.

Katalizators vienmēr aktīvi piedalās reakcijas norisē. Tas samazina reakcijas aktivācijas enerģiju, bet neietekmē apgriezenisko reakciju līdzsvaru.

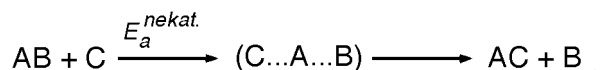


- *Katalizators neietekmē ķīmisko līdzsvaru*, jo tas vienādā mērā paātrina gan tiešo reakciju, gan pretreakciju.
- *Katalizatora darbība ir specifiska* – katrs katalizators spēj katalizēt vienu noteiktu reakciju vai līdzīgu reakciju grupu.

Salīdzināsim reakcijas enerģētisko diagrammu vienai un tai pašai reakcijai ar un bez katalizatora piedalīšanās (sk. IV.6.att.). Hipotētiskā reakcijā



bez katalizatora klātbūtnes izejvielas AB un C veido aktīvo kompleksu, kuram sabrūkot rodas reakcijas produkti AC un B:



Aktīvā kompleksa (C...A...B) radīšanai nepieciešama liela aktivācijas enerģija  $E_a^{nekat.}$ , tādēļ reakcija norisinās lēni. Ja šī pati reakcija norisinās, piedaloties katalizatoram, tad *izejvielas AB un C kopā ar katalizatoru* veido citu aktīvo kompleksu (C...A...B)kat.:



Aktīvā kompleksa (C...A...B)kat. veidošanās ar katalizatora līdzdalību prasa daudz mazāku aktivācijas enerģiju nekā aktīvā kompleksa (C...A...B) veidošana reakcijā bez katalizatora, t.i.,

$$E_a^{kat.} < E_a^{nekat.},$$

tādēļ saskaņā ar Arrēnīusa vienādojumu

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

arī reakcijas ātrums ievērojami pieaug. Sabrūkot aktīvajam kompleksam (C...A...B)kat., rodas reakcijas produkti AC un B un atbrīvojas katalizators.

Atkarībā no katalizatora un izejvielas agregātstāvokļiem izšķir 4 katalīzes veidus:

- *homogēnā katalīze* – katalizators un izejvielas nav atdalītas ar fāžu robežvirsmām, tie visi atrodas vai nu gāzu maisījumā, vai šķīdumā;
- *heterogēnā katalīze* – izejvielas, kas atrodas gāzu maisījumā, ir kontaktā ar cietu katalizatoru (ir fāžu robežvirsmas), un reakcija obligāti saistīta ar izejvielu adsorbciju (piesaistīšanos) uz katalizatora virsmas;
- *mikroheterogēnā katalīze jeb fermentatīvā katalīze* – īpašs katalīzes gadījums, kas realizējas dzīvajos organismos. Šajā katalīzes gadījumā darbojas īpaši biokatalizatori – fermenti, un tam ir gan homogēnās (katalizators un izejvielas atrodas vienā šķīdumā), gan heterogēnās (katalizatora molekulas ir daudz lielākas nekā izejvielas molekulas, un reakcija sākas ar izejvielu adsorbciju uz fermenta) katalīzes iezīmes;

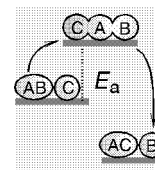
*Katalizators atvieglo aktīvā kompleksa veidošanos, tādējādi samazinot reakcijai nepieciešamās aktivācijas enerģijas lielumu.*

*Parasti reakcijas ātrums laikā samazinās, jo samazinās izejvielu koncentrācija.*

*Ja izrādās, ka reakcijas ātrums laikā pieaug, tad tas nozīmē, ka notiek vai nu ķēdes reakcija, vai autokatalīze.*

- *autokatalīze*. Autokatalīzē reakciju katalīzē paši reakcijas produkti, tādēļ reakcijas ātrums reakcijas gaitā pieaug (jo palielinās produkta koncentrācija).

Autokatalīzes piemērs ir tās oksidēšanās reakcijas, kurās oksidētājs ir  $\text{MnO}_4^-$  jons skābā vidē. Šīs reakcijas katalīzē  $\text{Mn}^{2+}$  joni, kuri rodas reakcijas rezultātā. Sākumā reakcijas norisinās lēnāk, bet, pieaugot reakcijas produktu –  $\text{Mn}^{2+}$  jonu – koncentrācijai, to ātrums arvien palielinās.



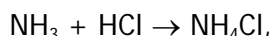
#### IV.4.1. HOMOGĒNĀ KATALĪZE

Līdz ar citām katalītisko reakciju iezīmēm homogēnajai katalīzei ir dažas specifiskas īpašības:

- reakcijas sākumā katalizators ar vienu no izejvielām veido starpsavienojumu (šis process norisinās ātri);
- starpsavienojums reaģē ar otru izejvielu, veidojot reakcijas produktus un reģenerējot katalizatoru. Šis process norisinās lēnāk nekā pirmais un tādēļ nosaka kopējo reakcijas ātrumu;
- reakcijas ātrums ir proporcionāls katalizatora koncentrācijai.

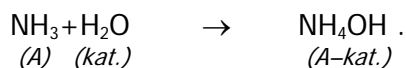
Homogēnās katalīzes piemēri:

1. Reakcija starp  $\text{NH}_3$  un  $\text{HCl}$  (gāzes fāzē),

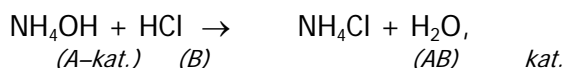


norisinās lēni. Ja klāt ir ūdens tvaiks, tas kalpo par katalizatoru.

Vispirms veidojas starpsavienojums:



Starpsavienojums reaģē ar otru izejvielu ( $\text{HCl}$ ):

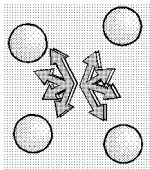


veidojoties reakcijas produktam  $\text{NH}_4\text{Cl}$  un reģenerējoties katalizatoram  $\text{H}_2\text{O}$ . Kā redzam, ūdens daudzums reakcijas galarezultātā nav samazinājies: izlietojot vienu molu  $\text{H}_2\text{O}$ , tikpat tiek iegūts atpakaļ, taču reakcijas ātrums ūdens tvaiku klātbūtnē ir stipri lielāks nekā bez tās.

Rūpīgāk izsekojot šīs reakcijas norisei, varam uzzināt arī ko vairāk par homogēno katalīzi. Ja reakcijā bez katalizatora veidojas viens aktīvais komplekss, kurā piedalās  $\text{NH}_3$  un  $\text{HCl}$  un kura radīšanai ir nepieciešama liela aktivācijas enerģija  $E_a^{\text{nekat}}$ , tad katalītiskajā reakcijā veidojas divi aktīvie kompleksi – vispirms starp  $\text{NH}_3$  un  $\text{H}_2\text{O}$ , pēc tam starp  $\text{NH}_4\text{OH}$  un  $\text{HCl}$ . Katra atsevišķā kompleksa radīšanai ir nepieciešama sava aktivācijas enerģija  $E_{a,1}$  un  $E_{a,2}$ . Tā kā ūdens tvaiku klātbūtnē reakcija notiek ātrāk, t.i., ūdens tvaiki tiešām darbojas kā katalizators, jāsecina, ka

$$E_{a,1} + E_{a,2} < E_a^{\text{nekat}}.$$

*Homogēnajā katalīzē reakcijas ātrums ir proporcionāls katalizatora koncentrācijai.*



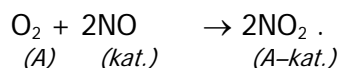
2. Otrs homogēnās katalīzes piemērs ir reakcija, kurā sēra (IV) oksīds tiek oksidēts par sēra (VI) oksīdu slāpekļa oksīda NO klātbūtnē (šo reakciju senāk izmantoja sērskābes iegūšanas procesā).

Reakcija

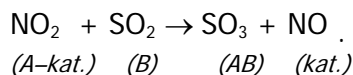


bez katalizatora klātbūtnes nenotiek vispār.

Ja klāt ir NO, tad tas darbojas kā katalizators. Vispirms NO reaģē ar vienu no izejvielām – skābekli –, veidojot starpsavienojumu NO<sub>2</sub>:



Tālāk starpsavienojums NO<sub>2</sub> reaģē ar otru izejvielu SO<sub>2</sub>, veidojot galaproduktu SO<sub>3</sub> un atbrīvojot katalizatoru NO:



Arī šajā gadījumā, ja ievērosim koeficientus, kļūst redzams, ka slāpekļa oksīda daudzums reakcijas galarezultātā nav mainījies, taču tā klātbūtnē reakcijas ātrums ir pieaudzis.

#### IV.4.2. HETEROGĒNĀ KATALĪZE

Saskaņā ar definīciju

*heterogēnā katalīzē reakcijas izejvielas un katalizators ir dažādos agregātstāvokļos un starp tiem pastāv fāžu robežvirsmas.*

Parasti katalizators ir cieta viela, bet izejvielas atrodas vai nu šķīdumā, vai gāzu maisījumā. Heterogēnajā katalīzē par katalizatoriem visbiežāk tiek izmantoti metāli, kuriem ir nepilnīgi aizpildīts *d* elektronu apakšlīmenis (piemēram, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, V, Au un citi), vai arī šo metālu oksīdi.

Bez tām iezīmēm, kas ir kopīgas visām katalītiskajām reakcijām, heterogēnajai katalīzei ir arī savas specifiskas iezīmes:

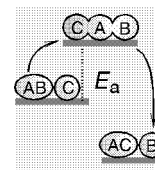
- aktīvā kompleksa veidošanās un tā sabrukšana, rodoties reakcijas produktiem, notiek *adsorbētā stāvoklī*, t. i., kad izejvielas ir piesaistījušās katalizatora virsmai;
- katalīzē nepiedalās visa katalizatora virsma, bet tikai tā saucamie *aktīvie centri*, uz kuriem ir iespējama izejvielu molekulu adsorbēšana;
- *reakcijas ātrums ir proporcionāls katalizatora virsmas lielumam* (precīzāk, aktīvo centru skaitam, kurš savukārt pieaug, pieaugot katalizatora virsmas lielumam).

Heterogēnās katalīzes gadījumā reakcijas norise sastāv no vairākiem posmiem.

- Izejvielu molekulas adsorbējas (piesaistās) uz katalizatora virsmas.

*Heterogēnajā katalīzē piedalās tikai aktīvie centri – īpašas vietas cietā katalizatora virsmā –, pārējā virsma ir neaktīva.*

- Adsorbētā stāvoklī uz katalizatora virsmas rodas aktīvais komplekss (un aktīvā kompleksa rašanās notiek vieglāk nekā gāzes vai šķidrā fāzē bez katalizatora klātbūtnes).
- Aktīvais komplekss sabrūk, veidojoties reakcijas produktiem, kuri sākumā arī ir adsorbēti uz katalizatora virsmas.
- Reakcijas produkts desorbējas no katalizatora virsmas (atstāj to), atbrīvojot vietu nākamajām izejvielu molekulām.



Atkarībā no apstākļiem katrs no šiem reakcijas posmiem var kļūt par limitējošo stadiju reakcijas kopsummā.

Kamēr izejvielas koncentrācija ir maza, daļa katalizatora virsmas ir brīva, tādēļ izejvielas koncentrācijas palielināšana palielina reakcijas ātrumu – pie katalizatora virsmas nonākot lielākam skaitam izejvielas molekulu, tās adsorbējas un sāk piedalīties reakcijā. Tas, ka daļa katalizatora virsmas ir brīva, liecina, ka mazā izejvielu koncentrācijā pati reakcija (otrais un trešais posms) notiek ātrāk nekā izejvielu pievadīšana virsmai, t.i., limitējošā stadija ir izejvielu transports uz katalizatora virsmu.

Izejvielas koncentrācijai pieaugot, pienāk moments, kad visa katalizatora virsma ir aizņemta ar izejvielas molekulām. Tas vienlaicīgi nozīmē, ka izejvielu pievadīšanas ātrums virsmai ir kļuvis lielāks par pašas izejvielas pārvēršanās ātrumu, t.i., tagad limitējošā stadija ir pats izejvielu pārvēršanās posms.

Kad reakcijas maisījumā parādās ļoti daudz reakcijas produktu, par limitējošo stadiju var kļūt arī reakcijas produktu aizvadīšana no katalizatora virsmas – ja katalizatora virsma netiek laikus atbrīvota no reakcijas produktiem, tad nav vietas, kur adsorbēties jaunām izejvielas molekulām, un process kopumā palēninās.

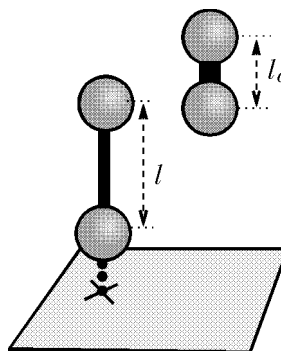
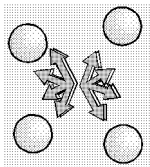
Tagad mēģināsim rast vienkāršotas atbildes uz diviem jautājumiem:

kāpēc molekulas kļūst reaģētspējīgākas (samazinās  $E_a$ ), kad tās ir piesaistītas katalizatora virsmai;

kādas vietas katalizatora virsmā var kalpot par aktīvajiem centriem?

Atbildot uz pirmo jautājumu, iedomāsimies divatomu molekulu, kurā saiti starp abiem atomiem realizē elektronu pāris.

*Atkarībā no apstākļiem kopējo procesa ātrumu heterogēnajā katalīzē var noteikt gan tas, cik ātri izejvielas tiek pievadītas katalizatora virsmai, gan pati reakcija uz katalizatora virsmas, gan tas, cik ātri reakcijas produkti tiek aizvadīti prom no katalizatora virsmas.*



IV.7.att. Atšķirība starp izejvielas molekulu gāzes fāzē (saites garums  $l_0$ ) un adsorbētā stāvoklī (saites garums  $l$ )

Kad molekula piesaistās katalizatora virsmā (sk. IV.7. att.), tas pats elektronu pāris tiek daļēji izmantots arī hemosorbcijas<sup>1</sup> procesam, t.i., daļēji atrodas starp vienu no atomiem un cietā katalizatora virsmu. Rezultātā atgrūšanās spēki starp abu atomu kodoliem ir mazāk ekranēti un nedaudz palielinās saites garums – atomi attālinās viens no otra. Līdz ar to saites saraušana tiek atvieglināta.

Par to, ka katalīzē nepiedalās visa katalizatora virsma, bet tikai t. s. aktīvie centri, var pārliecināties ar vienkārša eksperimenta palīdzību. Ir pazīstamas vielas, kuras sauc **par katalizatoru indēm** – tās sabojā katalizatoru, un katalizators zaudē savu katalītisko aktivitāti. Izrādījās, ka, lai pilnībā iznīcinātu katalītisko aktivitāti, ir nepieciešami niecīgi katalizatora indes daudzumi – tādi, ar kuriem pietiek, lai noklātu apmēram tūkstošdaļu katalizatora virsmas. No šā eksperimenta rezultātiem var izdarīt secinājumu, ka katalītiskā aktivitāte piemīt tikai īpašām vietām katalizatora virsmā, kuras tad arī tiek nosauktas par aktīvajiem centriem.

Šādi aktīvie centri, uz kuriem var piesaistīties izejvielu molekulas, ir tādas vietas katalizatora virsmā, kurās ir nekompensēti elektriskie lauki (sk. IV.8. att.).

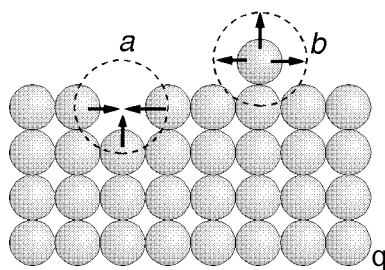
Pašas vienkāršākās vietas ar nekompensētiem elektriskajiem laukiem ir *vakances* katalizatora virsmā, t.i., vietas, kur virsmas plaknē kristālrežģa mezglpunktā trūkst viena atoma. Tādā gadījumā apkārtējo atomu elektriskie lauki nav kompensēti.

Nekompensētie elektriskie lauki radīsies arī tad, ja katalizatora virsmā viens atoms būs piekārties nākamajā atomu plaknē. Šādam atomam nav kaimiņu, tādēļ tā elektriskais lauks nav kompensēts.

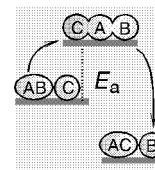
*Aktīvie centri ir vietas katalizatora virsmā, kurās ir nekompensēti elektriskie lauki.*

*Izejvielas molekula piesaistās aktīvajam centram, izmantojot to pašu elektronu pāri, kas veido saiti molekulā, tādēļ saite molekulā kļūst vājāka un pati molekula – reaģētspējīgāka.*

<sup>1</sup> Specifisks adsorbcijas (piesaistšanās pie virsmas) gadījums, kurā daļēji veidojas ķīmiskā saite starp piesaistīto molekulu un aktīvo centru cietās vielas virsmā.



IV.8.att. Vietas ar nekompensētiem elektriskajiem laukiem katalizatora virsmā a- vakance, b- vieta, kur papildu atoms ir piekārtojies nākošajā virsmas plaknē



### IV.4.3. FERMENTATĪVĀ KATALĪZE

**Vispārīgs priekšstats par fermentatīvo katalīzi.** Dzīvajos organismos darbojas specifiski katalizatori – **fermenti** jeb **enzīmi**. Fermenta nosaukums radies no latīņu vārda *fervere* – vārīties, jo pirmais fermentatīvais process, ko novēroja cilvēks, bija rūgšanas process un gāzes izdalīšanās burbulīšu veidā atgādināja vārīšanos. Angļu literatūrā biežāk lietotais termins – enzīms – radies no diviem sengrieķu valodas vārdiem – *en zyme* – iekšējais raugs.

Cilvēka organismā darbojas vairāki tūkstoši fermentu. Fermentus iedala vienkāršajos un saliktajos. *Vienkāršie fermenti* pēc savas uzbūves ir olbaltumvielas, *saliktie fermenti* sastāv no olbaltumvielu komponenta un t.s. kofermenta jeb prostētiskās grupas. Tā kā fermentu molekulas ir ļoti lielas, katalīzē nepiedalās visa fermenta molekula, bet tikai tās aktīvais centrs (līdzīgi heterogēnajai katalīzei). Par *aktīvajiem centriem* vienkāršajos fermentos kalpo noteiktā secībā izkārtotas aminoskābju funkcionālās grupas (–SH, –OH un =NH). Lielākajai daļai fermentu molekulā ietilpst pa vienam aktīvajam centram, taču atsevišķos gadījumos aktīvo centru skaits fermenta molekulā var būt lielāks. Saliktajos fermentos par aktīvo centru kalpo neolbaltumu komponenti – kofermenti jeb prostētiskās grupas.

Fermentatīvajai katalīzei un homogēnajai katalīzei ir šādas kopīgas iezīmes:

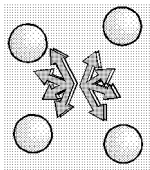
- reakcijas ātrums ir proporcionāls fermentu koncentrācijai;
- reaģējošās vielas un katalizators (ferments) atrodas vienā fāzē – kopīgā šķīdumā.

Fermentatīvajai katalīzei un heterogēnajai katalīzei ir šādas kopīgas iezīmes:

- fermenta molekulas ir daudz lielākas par izejvielām – *substrāta* molekulām – to izmēri sasniedz koloīddaiļiņu izmērus (1 – 100 nanometri), turpretim substrāta molekulu izmēri ir 0,1 – 1 nm; šī iemesla dēļ fermentatīvā katalīze sākas ar substrāta adsorbciju uz fermenta;

Fermentatīvajā katalīzē piedalās tikai daļa fermenta molekulas – aktīvais centrs.





Fermentatīvajai katalīzei ir kopīgas iezīmes gan ar homogēno, gan heterogēno katalīzi.

Ferments spēj darboties tikai stingri noteiktos apstākļos – tam nepieciešama noteikta temperatūra un vides skābums, taču šajos apstākļos tas darbojas nesalīdzināmi spēcīgāk nekā parastie katalizatori.

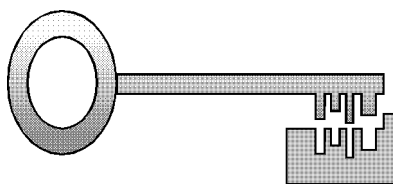
- substrāta molekulas adsorbējas uz fermenta aktīvajiem centriem.

Sakarā ar to, ka fermentatīvajai katalīzei ir kopīgas iezīmes gan ar homogēno, gan heterogēno katalīzi, to dažkārt sauc par mikroheterogēno katalīzi.

Fermentatīvās katalīzes specifiskās iezīmes ir šādas:

- fermentu katalītiskā aktivitāte ir daudz lielāka nekā parastajiem katalizatoriem, t.i., fermenti izraisa daudz lielāku aktivācijas enerģijas pazeminājumu un daudz lielāku reakcijas ātruma pieaugumu nekā parastie katalizatori;
- fermentu darbība ir ļoti specifiska – katrs ferments darbojas ar vienu noteiktu izejvielu (substrātu) un parasti sekmē tikai vienas saites saraušanu substrāta molekulā;
- fermenti darbojas ļoti šaurā temperatūras intervālā – parasti 35 – 42 °C temperatūrā, zemākā temperatūrā reakcijas ātrums ir mazs (tāpat kā visām citām ķīmiskām reakcijām). Temperatūras paaugstināšana virs 40 °C izraisa fermenta aktivitātes samazinājumu, jo izmainās fermenta kā olbaltumvielas struktūra, – sākas fermenta denaturācija;
- fermenti kā katalizatori darbojas ļoti šaurā vides skābuma intervālā (tuvu neitrālai videi), parasti pH = 5 – 8, skābākās vai bāziskākās vidēs fermentu aktivitāte samazinās, jo to funkcionālās grupas reaģē ar H<sup>+</sup> vai OH<sup>-</sup> joniem.

**Fermentu darbības tuvināts izskaidrojums.** Lai vienlaikus izskaidrotu gan to, ka katrs ferments spēj padarīt reaģētspējīgāku tikai noteikta veida substrātu, gan arī to, ka fermenti palielina reakciju ātrumu daudz spēcīgāk nekā parastie katalizatori, amerikāņu zinātnieks L. Polings izvirzīja domu par to, ka fermenta un substrāta molekulu uzbūve ir savstarpēji apgriezti līdzīga, t.i. līdzīga apmēram tādā veidā, kā atslēga ir līdzīga slēdzenī (*atslēgas–slēdzenes princips*; sk. IV.9.att).



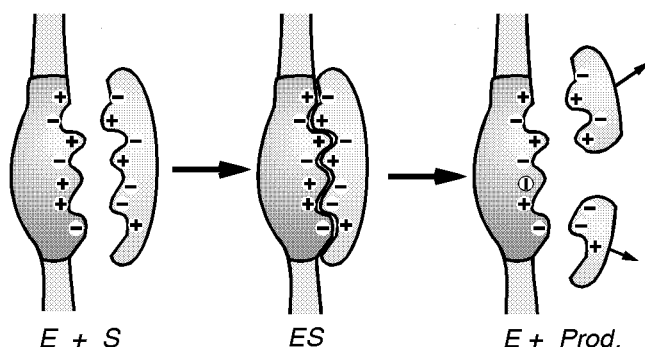
IV.9.att. Atslēgas un slēdzenes apgrieztā līdzība

Ferments un substrāts ir apgriezti līdzīgi. Apgrieztā līdzība izpaužas gan tīri telpiskā nozīmē, gan lādiņu izkārtojuma ziņā.

Atslēga un slēdzene ir viena otrai apgriezti līdzīgas tīri telpiskā ziņā – katram robiņam atslēgā atbilst tāda paša lieluma izcilnis slēdzenē un otrādi. Tieši šī iemesla dēļ katra atslēga slēdz tikai vienu noteikta veida slēdzeni.

Atslēgas un slēdzenes vietā iedomāsimies fermenta molekulas aktīvo centru un substrāta molekulu (sk. IV.10. att.). Tie ir apgriezti līdzīgi ne tikai telpiskā ziņā. Substrāta molekulas un fermenta aktīvā centra funkcionālās grupas ir izkārtotas tā, ka

substrāta molekulas pozitīvie daļlādiņi atrodas pretī negatīvajiem daļlādiņiem fermenta aktīvajā centrā un otrādi.



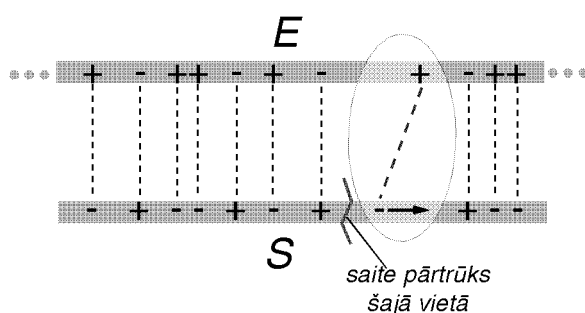
IV.10. att. Priekšstats par "atslēgas – slēdzenes" principu fermentatīvā reakcijā

Šādā gadījumā saka, ka ferments un substrāts ir *komplementāri* viens otram.

Izrādās, ka ideāla fermenta un substrāta komplementaritāte tomēr nav vēlama. Pareizāk sakot, ja substrāts un ferments ir pilnīgi komplementāri, tad viegli saprast, kāpēc substrāts var labi adsorbēties (piesaistīties) fermenta molekulai, bet nav iemesla kādai noteiktai saitei substrāta molekulā vājināties.

Vienkāršības labad iedomāsimies, ka substrāta un fermenta molekulas ir lineāras (sk. IV.11. att.).

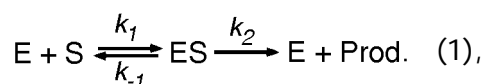
Pozitīvie un negatīvie lādiņi pretēji atbilst viens otram visos substrāta molekulas posmos, izņemot vienu. Ar bultiņu apzīmētais lādiņš substrāta molekulā tiek vilkts uz labo pusi, tādējādi vājinot blakusesošo saiti un atvieglinot tās pārraušanu. Tātad, lai notiktu fermentatīva reakcija, nepieciešams, lai substrāts būtu izkropļoti komplementārs fermentam.



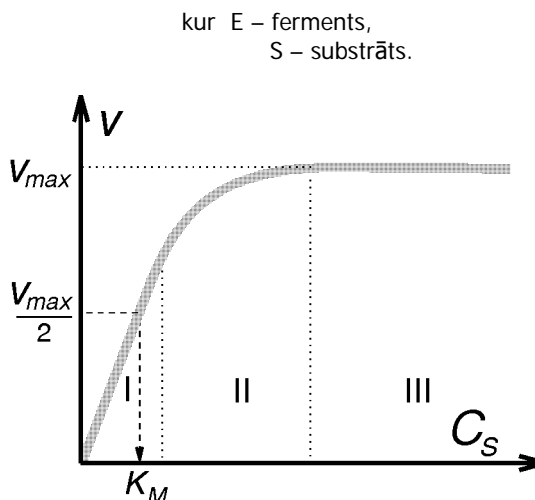
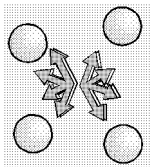
IV.11.att. Fermenta un substrāta izkropļota komplementaritāte kā reakcijas cēlonis

### Fermentatīvo reakciju kinētika

Fermentatīvu reakciju shematiski pieraksta šādi:



Fermenta un substrāta apgrieztajai līdzībai jābūt nedaudz izkropļotai. Ja tā būs pilnīga, tad substrāts varēs labi saistīties ar fermentu, taču reakcija nenotiks.



IV.12.att. Fermentatīvās reakcijas ātruma atkarība no  $C_S$

Vispirms fermenta un substrāta molekulas saistās savā starpā, veidojot fermenta – substrāta kompleksu (aktīvo kompleksu). Šī procesa ātrumu raksturo ātruma konstante  $k_1$ . Aktīvais komplekss var sabrukt atpakaļ par fermentu un substrātu (procesā ātrumu raksturo ātruma konstante  $k_{-1}$ ) vai veidot reakcijas produktus un atbrīvot fermentu (ātruma konstante  $k_2$ ). Attēlosim fermentatīvās reakcijas ātruma atkarību no substrāta koncentrācijas (sk. IV.12. att.).

Ņemsim vērā, ka fermenta daudzums reakcijas laikā nemainās. Varam secināt, kā veidojas trīs līknes apgabali.

Ja substrāta koncentrācija ir ļoti maza ( $C_S \ll C_E$ ), brīva fermenta ir ļoti daudz. Tikko maisījumā parādās substrāta molekula, tā tūlīt var saistīties ar fermentu un reaģēt. Tātad, ja substrāta koncentrācija ir maza (I apgabals), reakcijas ātrums ir tieši proporcionāls substrāta koncentrācijai; tā ir pirmās pakāpes reakcija. Kad substrāta koncentrācija kļūst lielāka, brīva fermenta ir kļuvis mazāk un substrāta molekulai "jāmeklē" fermenta molekula (II apgabals). Reakcijas ātrums vairs nav proporcionāls substrāta koncentrācijai, līkne sāk noliekties. Kad substrāta koncentrācija ir ļoti liela, brīvu fermenta molekulu vairs maisījumā nav (III apgabals), un tālāka substrāta koncentrācijas palielināšana vairs neietekmē reakcijas ātrumu. Reakcijas ātrums ir konstants ( $V = V_{max}$ ), tātad tā ir nulltās pakāpes reakcija.

Fermentatīvo reakciju kinētiku apraksta **Mihaelisa–Menten** vienādojums, kurš izvests, izejot no domas, ka fermenta – substrāta komplekss kā aktīvs starpprodukts sistēmā uzkrāties nevar, tādēļ tā rašanās un sabrukšanas ātrums ir vienāds, t.i.,

$$v_1 = v_{-1} + v_2 \text{ jeb}$$

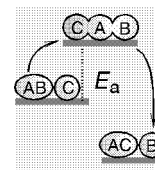
$$k_1 C_E C_S = k_{-1} C_{ES} + k_2 C_{ES}$$

Mihaelisa–Menten vienādojums galīgajā formā ir šāds:

*Fermentatīvās reakcijas kinētiskajai līknei ir trīs apgabali – pirmajā substrāta ir maz un reakcijas ātrums aug proporcionāli tā koncentrācijai, otrajā reakcijas ātrums pieaug lēnāk nekā substrāta koncentrācija, jo substrāta molekulām jāmeklē brīva fermenta molekula, trešajā reakcijas ātrums vairs nepieaug, jo vairs nav brīvu fermenta molekulu.*

$$v = \frac{v_{max} \cdot C_S}{K_M + C_S}$$

kur  $v$  – reakcijas ātrums;  
 $v_{max}$  – reakcijas maksimālais ātrums;  
 $K_M$  – Mihaelisa konstante.



Mihaelisa konstante ir saistīta ar shēmas (1) konstantēm:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} .$$

Kā redzam, Mihaelisa–Mentenā vienādojuma saucējā ir divi saskaitāmie:  $K_M$  un  $C_S$ . Atkarībā no to savstarpējā samēra vienādojumu var izteikt citā matemātiskā formā:

1. Ja  $C_S \ll K_M$  (ja substrāta koncentrācija ir daudz mazāka par  $K_M$ ), vienādojuma saucējā  $K_M + C_S \approx K_M$  un

$$v = \frac{v_{max}}{K_M} \cdot C_S .$$

Tā kā  $v_{max}$  un  $K_M$  ir konstanti lielumi, to dalījums arī ir konstants lielums un vienādojums pārvēršas par  $y = ax$  tipa taisnes vienādojumu. Tātad mazas substrāta koncentrācijas gadījumā reakcijas ātrums ir proporcionāls substrāta koncentrācijai. Kā redzams, šajā gadījumā vienādojums labi apraksta IV.12.att. I apgabalu.

2. Ja  $C_S \gg K_M$ , tad Mihaelisa–Mentenā vienādojuma saucējā

$$K_M + C_S \approx C_S \quad \text{un}$$

$$v = \frac{v_{max} \cdot C_S}{C_S} = v_{max} .$$

Tātad, ja substrāta koncentrācija ir pietiekami liela, reakcijas ātrums ir maksimāls un vairs nav atkarīgs no substrāta koncentrācijas. Tas labi atbilst kinētikas līknes III apgabalam.

3. Ja  $C_S = K_M$ , tad Mihaelisa–Mentenā vienādojuma saucējā

$$K_M + C_S = C_S + C_S = 2C_S \quad \text{un}$$

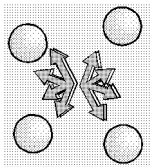
$$v = \frac{v_{max} \cdot C_S}{C_S + C_S} = \frac{v_{max} \cdot C_S}{2C_S} = \frac{v_{max}}{2} .$$

Esam uzzinājuši Mihaelisa konstantes fizikālo jēgu –

*Mihaelisa konstante ir vienāda ar to substrāta koncentrāciju, kurā fermentatīvās reakcijas ātrums sasniedz pusi no maksimālā.*

*Mihaelisa konstante rāda to substrāta koncentrāciju, kurā reakcijas ātrums sasniedz pusi maksimālā ātruma.*

Mihaelisa–Mentenā vienādojuma konstantes var noteikt arī grafiski. Lai no eksperimenta rezultātiem varētu noteikt kāda vienādojuma konstantes, to jāpārveido par taisnes vienādojumu.

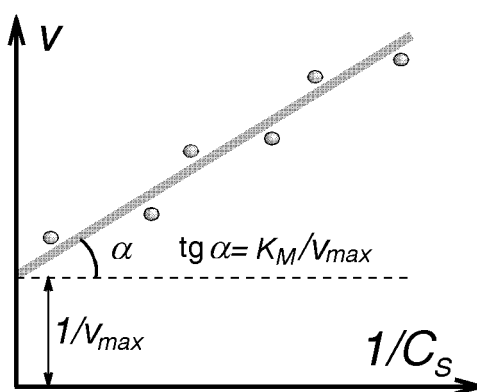


Mihaelisa–Menten vienādojums pārvēršas par taisnes vienādojumu, ja atrodam tā abu pušu apgrieztos lielumus:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M + C_S}{v_{\max} + C_S} \quad \text{vai}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{C_S} + \frac{C_S}{v_{\max} \cdot C_S}, \text{vai}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{C_S} + \frac{1}{v_{\max} \cdot 1}.$$



IV.13. att. Mihaelisa–Menten vienādojuma konstanšu noteikšana

Tā kā attiecība  $K_M/v_{\max}$  ir konstants lielums ( $a$ ), bet  $1/v_{\max}$  – konstants lielums ( $b$ ), vienādojums pārvēršas par  $y=ax+b$  tipa vienādojumu, t.i., taisni, kas neiet caur koordinātu sākumpunktu.

Ja eksperimenta rezultātus attēlojam grafiski, atliekot  $1/v$  atkarībā no  $1/C_S$ , iegūstam taisni (sk. IV.13. att.). Taisnes brīvo locekli  $b$  (šoreiz –  $1/v_{\max}$ ) uzzinām kā nogriezni, ko grafiks atšķēļ no ordinātu ass (jo, ja  $x=0$ , tad  $y=a \cdot 0 + b = b$ ). Taisnes virziena koeficients  $a$  (šoreiz  $K_M/v_{\max}$ ) ir vienāds ar taisnes nolieces leņķa tangensu.

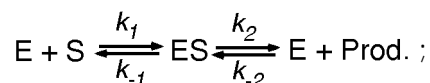
**Fermentatīvo reakciju inhibēšana.** Bioķīmijā un medicīnā fermentatīvo procesu regulēšanā liela nozīme ir iespējai nevēlamus procesus *inhibēt* – palēnināt.

Fermentatīvu reakciju var inhibēt apgriezeniski vai neapgriezeniski. *Neapgriezeniskā inhibēšana* nozīmē fermenta uzbūves neapgriezenisku izmaiņšanu, kā rezultātā pilnībā zūd fermenta aktivitāte. Tas notiek, organismam saindējoties ar smago metālu, piemēram, Pb, Hg u.c. joniem vai ar savienojumiem, kas ievēd fermentu molekulās jaunas funkcionālās grupas (*acilējošiem*, *alkilējošiem* aģentiem). *Apgrīezeniskās inhibēšanas* veidi ir vairāki.

**Inhibēšana ar reakcijas produktiem.** Shematiski attēlojot fermentatīvo procesu (1), uzskatījām, ka fermenta – substrāta kompleksa sabrukšana, radot reakcijas produktus, ir neapgriezeniska. Faktiski šī reakcija tomēr ir apgriezeniska:

*Fermentatīvos procesus var regulēt, palēninot nevēlamās reakcijas.*

*Inhibēšana ar reakcijas produktiem ir dzīvo organismu pašregulēšanās veids – ja kāda vielmaiņas produkta organismā uzkrājas pārāk daudz, tā tālāka rašanās tiek apturēta.*

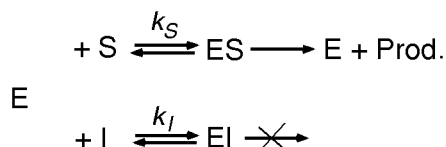


bet ātruma konstante  $k_{-2}$  salīdzinājumā ar  $k_2$  ir ļoti maza. Ja organismā produkta uzkrājas ļoti daudz, tad procesa



ātrums  $v_{-2} = k_{-2}C_E \cdot C_{\text{Prod.}}$  kļūst pietiekami liels. Praktiski tas nozīmē, ka fermenta – substrāta komplekss vairs nepārvēršas par produktiem. Citiem vārdiem sakot, ja organismā ir uzkrājies pārāk daudz reakcijas produkta, tad reakcija pati sevi nobremzē un atjaunojas tikai tad, kad attiecīgais produkts ir izlietots vai izvadīts no organisma.

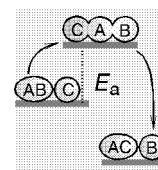
**Konkurentā inhibēšana.** Konkurentā inhibēšana notiek tad, ja organismā ievadām inhibitoru, kas pēc savas uzbūves ir ļoti līdzīgs substrātam (t.s. pseidosubstrāts), kas apgrieziski saistās ar fermentu, bet nereaģē (piemēram, fermentam pilnīgi komplementāra viela). Shematiski konkurento inhibēšanu attēlo šādi:



Ievērosim, ka inhibitoru organismā ievadām noteiktā daudzumā, bet substrāta koncentrācija pakāpeniski pieaug (tas rodas citu bioķīmisko reakciju rezultātā). Uzrakstīsim kompleksu ES un EI rašanās ātruma attiecību:

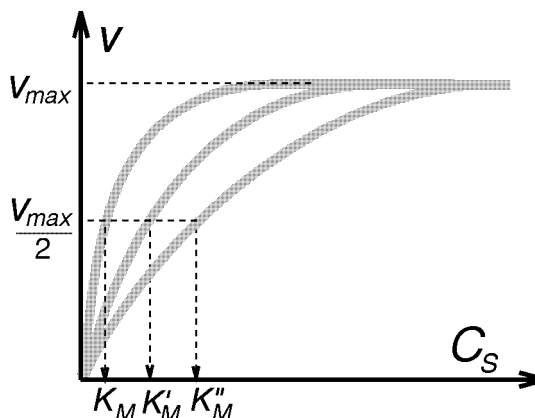
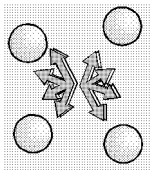
$$\frac{v_{ES}}{v_{EI}} = \frac{k_S C_E C_S}{k_S C_E C_I} = \frac{k_S}{k_S} \cdot \frac{C_S}{C_I}.$$

Kā redzams, fermenta koncentrāciju no sakarības var izslēgt. Tā kā konstanšu  $k_S$  un  $k_I$  lielumi ir tuvi, ātrumu attiecību praktiski nosaka attiecība  $C_S/C_I$ . Kamēr reakcijas maisījumā substrāta ir maz ( $C_S \ll C_I$ ), liela daļa fermenta ir saistīta kompleksā ar inhibitoru. Kad  $C_S$  kļūst stipri lielāks par  $C_I$ , kompleksa ES rašanās ātrums kļūst stipri lielāks par EI rašanās ātrumu, tādēļ fermenta komplekss ar inhibitoru (EI) disociēs, atbrīvojot fermentu, t.i., reakcija norisēs tāpat kā bez inhibitora klātbūtnes. Tas nozīmē, ka tiks sasniegts tas pats maksimālais ātrums, kāds bija bez inhibitora, tikai tas notiks lielākā substrāta koncentrācijā (sk. IV.14.att.).



*Konkurentajā inhibēšanā inhibitora un fermenta saistība ir apgrieziska, tādēļ, ja substrāta koncentrācija kļūst liela, substrāts "atņem" inhibitoram fermentu.*

*Konkurentajā inhibēšanā tiek sasniegts tāds pats maksimālais reakcijas ātrums, taču tas notiek daudz lielākā substrāta koncentrācijā.*

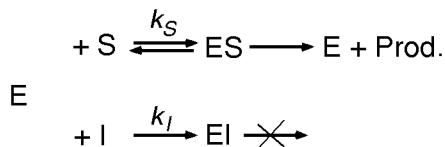


IV.14. att. Konkurentā inhibēšana

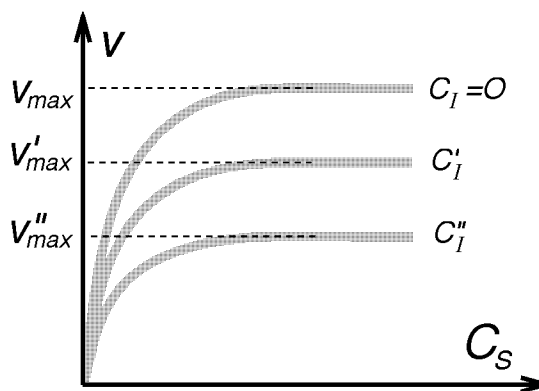
Konkurentajā inhibēšanā nemainās reakcijas maksimālais ātrums, bet mainās Mihaelisa konstante.

Otrs reakciju raksturojošs lielums – Mihaelisa konstante – būs pieaudzis. Kā redzams attēlā, puse no maksimālā ātruma tiek sasniegta lielākā substrāta koncentrācijā nekā bez inhibitora. Ja ņemsim lielāku inhibitora koncentrāciju  $C''_I > C'_I$ , tad Mihaelisa konstante palielināsies vēl vairāk.

**Nekonkurentā inhibēšana.** Nekonkurentajā inhibēšanā arī tiek ievadīts inhibitors, kurš saistās ar fermentu, taču atšķirībā no konkurentās inhibēšanas inhibitors fermentu saista neapgriezeniski (tādā nozīmē, ka substrāta koncentrācijas palielināšana nevar izraisīt fermenta – inhibitora kompleksa disociāciju). Tādā gadījumā reakcijas shēma būs šāda:



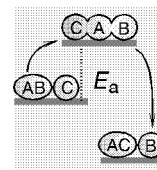
Šajā gadījumā inhibitors, saistot fermentu, vienkārši samazina brīvā fermenta daudzumu. Līdz ar to reakcija ar substrātu vairs nevar sasniegt tādu pašu maksimālo ātrumu kā bez inhibitora (sk. IV.15. att.).



IV.15. att. Fermentatīvās reakcijas ātrums nekonkurentajā inhibēšanā

Nekonkurentajā inhibēšanā inhibitors saista fermentu tik stipri, ka substrāts nespēj to "atņemt" arī tad, ja substrāta koncentrācija ir ļoti liela. Nekonkurentā inhibēšana izbeidzas tikai tad, kad pats inhibitors ir pārveidojies vai izvadīts no organisma.

Nekonkurentā inhibēšana tiek noņemta, kad inhibitors ir izvadījies no organisma. Mihaelisa konstante šajā gadījumā principā var gan mainīties, gan arī palikt nemainīga.

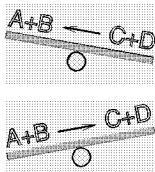


## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

- Kas ir ķīmiskās reakcijas ātrums? Kādās vienības to mēra?
- Ar ko atšķiras reakcijas vidējais ātrums un reakcijas momentānais ātrums?
- Kādi faktori ietekmē ķīmiskas reakcijas ātrumu?
- Formulējiet aktīvo masu likumu homogēnām reakcijām un uzrakstiet tā matemātisko izteiksmi.
- Kas ir reakcijas ātruma konstante, un kāda ir tās fizikālā jēga?
- Kādēļ dažādu reakciju norises ātruma salīdzināšanai izmanto to ātruma konstantes, nevis pašus reakciju ātrumus?
- Uzrakstiet reakcijas ātruma izteiksmes sekojošām reakcijām:
  - $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ;
  - $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ;
  - $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ ;
  - $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ .
- Kā mainās reakcijas ātrums laikā? Kādēļ?
- Kā reakcijas ātrums līdzīgās reakcijās ir atkarīgs no izejvielu aktivitātes?
- Kurš no metāliem – kālijs vai nātrijs – straujāk reaģē ar ūdeni? Kādēļ?
- Kā mainās reakcijas ātrums, paaugstinot temperatūru? Ko rāda ķīmiskās reakcijas temperatūras koeficients?
- Kādas reakcijas ātrums 70 °C temperatūrā ir 0,6 mol/l·s? Kāds būs šis pašas reakcijas ātrums a) 100 °C temperatūrā, b) –30 °C temperatūrā, ja ķīmiskās reakcijas temperatūras koeficients šai reakcijai ir 2,9?
- Ir zināms, ka kāda produkta uzglabāšanas ilgums 20 °C temperatūrā ir 3 dienas. Cik ilgi šo produktu var uzglabāt: a) ledusskapī (temperatūra +5 °C), b) saldējamajā kamerā (temperatūra –18 °C), pieņemot, ka reakcijām, kuru rezultātā produkts sabojājas, vidējais ķīmiskās reakcijas temperatūras koeficients ir vienāds ar 3?
- “Ātrvārāmajos katlos” ēdiena gatavošana notiek spiedienā, kas pārsniedz normālo atmosfēras spiedienu. Vai varat izskaidrot, kādēļ ēdiena gatavošana norisinās ātrāk (izmantojiet arī nodaļā *Koligatīvās īpašības* gūtās atziņas)?
- Vai reakcijas ātruma atkarību no temperatūras var izskaidrot ar izejvielu sadursmju biežuma izmaiņu? Atbildi pamatojiet.
- Kādā gadījumā izejvielu molekulu sadursme var būt aktīva, t.i., beigties ar reakciju starp izejvielām?
- Kas ir aktivācijas enerģija? Kādam nolūkam tā nepieciešama?
- Attēlojiet ķīmiskas reakcijas enerģētisko diagrammu un parādiet, kur tiek izmantota aktivācijas enerģija.
- Salīdzinot eksotermiskas un endotermiskas reakcijas enerģētiskās diagrammas, parādiet, kādēļ eksotermiskā reakcijā aktivācijas enerģija jāpievada tikai sākumā, bet endotermiskā reakcijā – visu reakcijas norises laiku.
- Kas notiktu, ja degšanas reakcijām nebūtu nepieciešama aktivācijas enerģija?
- Kas nosaka to, cik liela aktivācijas enerģija nepieciešama konkrētai reakcijai?
- Kura no divām reakcijām norisēs ar lielāku ātrumu, ja zināms, ka pirmajai reakcijai aktivācijas enerģija ir 200 kJ/mol, bet otrajai – 80 kJ/mol?
- Kādos veidos ir iespējams pievadīt aktivācijas enerģiju ķīmisko reakciju norisei? Kādas ir katra veida priekšrocības un trūkumi?
- Attēlojiet molekulu sadalījumu pa enerģijām noteiktā temperatūrā.
- Kā atrast tādu molekulu skaitu, kuru enerģija pārsniedz noteiktu enerģijas vērtību? Kā to izmanto aktīvo molekulu skaita atrašanai?
- Kā mainās molekulu sadalījums pa enerģijām, paaugstinot temperatūru? Kā, paaugstinot temperatūru, mainās aktīvo molekulu skaits?
- Uzrakstiet Arrēniusa vienādojumu. Kāda ir Arrēniusa vienādojuma pirmsekspenciālā faktora A jēga? Ko nozīmē jēdziens “reakcijas telpiskais izdevīgums”?
- Kāda ir Bolcmaņa faktora jēga Arrēniusa vienādojumā? Kāda ir sakarība starp reakcijas ātruma konstanti un reakcijai nepieciešamo aktivācijas enerģiju?



29. Kas ir reakcijas pakāpe? Kādēļ tās lielums ir ierobežots? Kādēļ ir iespējamas nulltās pakāpes reakcijas?
30. Uzrakstiet nulltās, pirmās, otrās un trešās pakāpes reakcijas piemērus.
31. Kā notiek tās reakcijas, kuru pakāpe formāli ir lielāka par 3?
32. Kā iespējams mainīt reakcijas pakāpi?
33. Izvediet pirmās pakāpes reakcijās ātruma konstantes izteiksmi.
34. Kas ir reakcijas pusperiods? Kā tas izsakāms pirmās pakāpes reakcijām?
35. Nosauciet salikto reakciju tipus.
36. Kā var panākt to, lai norisinātos tikai viena no vairākām paralēlām reakcijām?
37. Kas nosaka pakāpeniskas reakcijas kopējo ātrumu?
38. Raksturojiet sajūgtās reakcijas.
39. Kādi ir ķēdes reakciju norises posmi? Kā ķēdes reakcijas ātrums ir saistīts ar iniciēšanas un apraušanās ātrumu?
40. Raksturojiet konkurējošas reakcijas. Kā regulēt konkurējošo reakciju norisi?
41. Kas ir katalīze? Kāda ir katalizatora konkrētā loma reakcijas elementāraktā?
42. Izmantojot reakcijas enerģētisko diagrammu, parādiet katalizatora lomu reakcijas ātruma palielināšanā.
43. Kādi ir katalīzes veidi?
44. Kas raksturīgs homogēnajai katalīzei? Miniet homogēnās katalīzes piemērus.
45. Kas raksturīgs heterogēnajai katalīzei? Kā izskaidrot to, ka cieta katalizatora klātbūtnē izejvielu molekulas kļūst reaģētspējīgākas?
46. Kas ir katalizatora aktīvie centri?
47. Kas ir fermentatīvā katalīze? Kas tai kopīgs ar homogēno un kas – ar heterogēno katalīzi? Kas atšķirīgs?
48. Pamatojoties uz "atslēgas – slēdzenes" principu, paskaidrojiet, kādēļ fermentu darbība ir ļoti specifiska.
49. Kādēļ fermenti spēj darboties tikai precīzi noteiktos apstākļos?
50. Attēlojiet fermentatīvi katalizētas reakcijas ātrumu no substrāta koncentrācijas.
51. Parādiet, ka Mihaelisa–Mentenā vienādojums spēj aprakstīt fermentatīvo katalīzi visās trijās līknes daļās.
52. Kā no eksperimenta datiem var atrast Mihaelisa–Mentenā vienādojuma konstantes?
53. Kā notiek fermentatīvo reakciju pašregulēšanās dzīvajos organismos – inhibēšana ar reakcijas produktiem?
54. Aprakstiet konkurento un nekonkurento inhibēšanu un attēlojiet abu gadījumu kinētiskās līknes. Kas pārtrauc inhibēšanu katrā no gadījumiem?



## V. ĶĪMISKAIS LĪDZSVARS

Daļa ķīmisko reakciju – tās, kuru rezultātā notiek liels brīvās (Gibsa) enerģijas samazinājums, praksē norisinās tikai vienā virzienā, t.i., viss ņemtais izejvielu daudzums pārvēršas reakcijas produktos. Tās reakcijas, kurām  $\Delta G$  ir mazs, savukārt ir **apgriezeniskas reakcijas** – tajās vienlaikus ar tiešo reakciju uzsākas arī pretreakcija. Apgriezenisko reakciju gadījumā, mainot reakcijas apstākļus (spiedienu, temperatūru, vielu koncentrāciju), var panākt reakcijas norisi vēlamajā virzienā.

Var apgalvot, ka noteiktos apstākļos lielākā daļa reakciju kļūst apgriezeniskas. Tā, piemēram, pat ūdeņraža reakcija ar skābekli, kuru istabas temperatūrā pamatoti uzskatām par neapgriezenisku, 1000 °C temperatūrā kļūst apgriezeniska.

Ja apgriezeniska reakcija norisinās bez ārējas reakcijas apstākļu maiņas, tad tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrums mainās tik ilgi, līdz tie kļūst vienādi un reakcijā iestājas **ķīmiskais līdzsvars**.

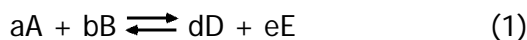
*Ķīmiskais līdzsvars ir stāvoklis, kad tiešā reakcija un pretreakcija noris ar vienādu ātrumu, tādēļ vielu koncentrācija laikā nemainās.*

*Līdzsvara stāvoklī tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrums ir vienāds, tādēļ izejvielu un reakcijas produktu koncentrācija turpmāk vairs nemainās.*

No praktiskā viedokļa ir ļoti būtiski zināt gan to, kāda ir katras reaģējošās vielas koncentrācija līdzsvara stāvoklī, gan arī to, kā, mainot ārējos apstākļus, mainīsies līdzsvara stāvoklis. Tā, piemēram, vielu ieguvei rūpniecībā ir izdevīgi izmantot tādas reakcijas, kurās līdzsvara stāvoklī reakcijas produktu koncentrācijas ir lielas, bet izejvielu – mazas. Savukārt, ja reakcijas rezultātā rodas kaitīgas vielas, tad gribam zināt, kā jāmaina ārējie apstākļi, lai līdzsvara stāvoklī reakcijas produktu koncentrācija būtu pēc iespējas maza.

### V.1. REAKCIJU ĀTRUMI LĪDZSVARA STĀVOKLĪ

Tā kā reakcijas ātrums ir proporcionāls katras reaģējošās vielas koncentrācijai, vispārīgai reakcijai



(A, B, D, E – vielas, a, b, d, e – koeficienti)

tiešās reakcijas ātrumu varam uzrakstīt kā

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} C_A^a \times C_B^b,$$

kur  $C_A$  un  $C_B$  ir vielu A un B koncentrācija,  
 $k$  ir reakcijas ātruma konstante

(bultiņas pa labi pie  $v$  un  $k$  norāda, ka tie ir tiešās reakcijas ātrums un tā konstante). Pretreakcijas ātrums savukārt ir izsakāms kā

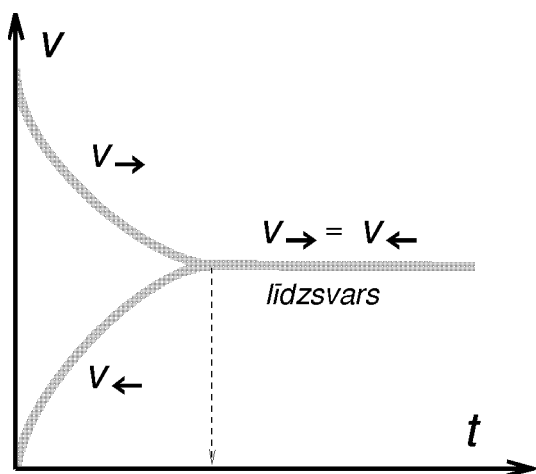
$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} C_D^d \times C_E^e,$$

kur  $C_D$  un  $C_E$  ir vielu D un E koncentrācija

(vielas D un E ir pretreakcijas izejvielas).

Ja noskaidrojam, kā abu reakciju ātrumi mainās laikā (sk.V.1.att.), redzam, ka tiešās reakcijas ātrums reakcijas sākuma momentā ( $t = 0$ ) ir maksimāls, jo vielu A un B koncentrācija šajā momentā ir vislielākā. Reakcijas gaitā vielas A un B tiek izlietas, un tiešās reakcijas ātrums laikā samazinās.

Pretreakcijas ātrums sākuma momentā ir 0, jo vielas D un E vēl nav radušās un to koncentrācija ir vienāda ar 0. Tiešajai reakcijai norisot, rodas vielas D un E un pretreakcijas ātrums sāk pieaugt. Tā, tiešās reakcijas ātrumam samazinoties un pretreakcijas ātrumam pieaugot, pienāk moments, kad tie abi kļūst vienādi – iestājas ķīmiskais līdzsvars.



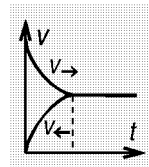
V.1. att. Tiešās un pretreakcijas ātrumu maiņa laikā

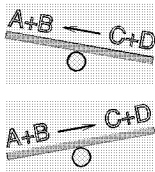
Līdzsvara stāvoklī vielu koncentrācija ir nemainīga, t.i., ja nenotiek iejaukšanās no ārpuses, līdzsvara stāvoklis var eksistēt bezgalīgi ilgi.

Ja abu reakciju ātrumi  $v_{\rightarrow}$  un  $v_{\leftarrow}$  pēc līdzsvara iestāšanās ir vienādi, vienādām jābūt arī ātruma vienādojumu labajām pusēm:

$$k_{\rightarrow} C_A^a \times C_B^b = k_{\leftarrow} C_D^d \times C_E^e.$$

Pārrakstīsim izteiksmi tā, lai tās kreisajā pusē būtu tikai konstantes, bet labajā – tikai koncentrācijas:





Līdzsvara stāvoklī produktu koncentrāciju reizinājuma attiecība pret izejvielu koncentrāciju reizinājumu ir konstants lielums. Tas nozīmē, ka nevar patvaļīgi izmainīt tikai vienas vielas koncentrāciju – līdzī mainīsies arī visas pārējās.

$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[D]^d \times [E]^e}{[A]^a \times [B]^b} \quad \text{jeb} \quad K = \frac{[D]^d \times [E]^e}{[A]^a \times [B]^b} \quad (2);$$

kur [A], [B], [C], [D] – vielu A, B, C un D līdzsvara koncentrācija.<sup>1</sup>

Tiešās reakcijas un pretreakcijas ātruma konstantes ir konstanti lielumi, tātad to dalījumam arī jābūt konstantam lielumam, kuru apzīmē ar  $K$  un nosauc par **reakcijas līdzsvara konstanti**.

Izteiksme (2) rāda, ka līdzsvarā produktu koncentrāciju reizinājuma attiecība pret izejvielu koncentrāciju reizinājumu ir konstants lielums. Tas nozīmē, ka līdzsvarā esošā sistēmā nevar patvaļīgi izmainīt tikai vienas vielas koncentrāciju – tiklīdz vienas vielas koncentrācija tiks mainīta, līdzī jāmainās arī visām pārējām tā, lai attiecība saglabātos konstanta.

## V.2. DAŽĀDU FAKTORU IETEKME UZ ĶĪMISKO LĪDZSVARU

**Lešateljē princips.** Ja ķīmiskai reakcijai, kura sasniegusi līdzsvara stāvokli, nemainās ārējie apstākļi, tad šis līdzsvars var saglabāties neierobežoti ilgi. Savukārt, ja tiek mainīti ārējie apstākļi (temperatūra, spiediens, vielu koncentrācija), tad esošais ķīmiskais līdzsvars tiek izjaukts un tā vietā iestājas jauns ķīmiskais līdzsvars (šo parādību sauc par *ķīmiskā līdzsvara nobīdi*).

Līdzsvara nobīde notiek tādēļ, ka ārējo apstākļu izmaiņas dažādi ietekmē tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumus. Saskaņā ar franču zinātnieka A. Lešateljē principu

*ārējo apstākļu izmaiņa līdzsvarā esošā sistēmā no divām pretējām reakcijām palielina tās reakcijas ātrumu, kuras rezultātā ārējo apstākļu maiņa tiek mazināta.*

Tā, piemēram, ja palielinām kādas reaģējošās vielas koncentrāciju, tad ķīmiskais līdzsvars nobīdās tās reakcijas virzienā, kurā šī viela tiek izlietota.

Ja pazeminām temperatūru, līdzsvars nobīdās tās reakcijas virzienā, kurā izdalās siltums (lai temperatūru atkal paaugstinātu).

Ja savukārt palielinām spiedienu, tad līdzsvars nobīdās tās reakcijas virzienā, kurā rodas vairāk gāzveida vielu (jo gāzveida vielu rašanās palielina spiedienu sistēmā).

**Vielu koncentrāciju ietekme.** Izteiksme (2) matemātiski apraksta Lešateljē principu attiecībā uz reaģējošo vielu koncentrāciju. Kā redzams no izteiksmes (2), ja palielināsim kāda

Lešateljē princips nozīmē, ka līdzsvarā esoša reakcija ir "spītīga" – tā vienmēr darbosies pretī ārējo apstākļu maiņai.

<sup>1</sup> Vielas koncentrācija, ko apzīmē ar vielas formulu kvadrātiņkāvēs (piemēram, [HCl]), ir tās līdzsvara koncentrācija, t.i., koncentrācijas konkrētā vērtība līdzsvara stāvoklī. Šīs pašas vielas koncentrācijas apzīmējums  $C_{\text{HCl}}$  nozīmē HCl koncentrāciju vispār.

reakcijas produkta koncentrāciju, tad izteiksmes labajā pusē skaitītājs kļūs lielāks. Lai attiecība saglabātos iepriekšējā (t.i., vienāda ar konstanti  $K$ ), jāpalielinās izteiksmes saucējam jeb, citiem vārdiem sakot, jāpieaug izejvielu koncentrācijām. Šī iemesla dēļ reakcijas līdzsvars nobīdīsies tā, lai produktu koncentrācija samazinātos, bet izejvielu koncentrācija palielinātos – t.i., pretreakcijas virzienā.

Līdzīgi, palielinot izejvielu koncentrāciju, līdzsvars nobīdīsies tiešās reakcijas virzienā.

Abos gadījumos koncentrācijas mainīsies tik ilgi, kamēr tiks sasniegta iepriekšējā koncentrāciju reizinājumu attiecība.

Palūkosimies, kādu ietekmi uz etiķskābes disociācijas līdzsvaru:



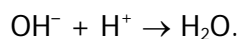
atstās 3 dažādu vielu pievienošana:

1. Ja pievieno  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Sāļi ir stipri elektrolīti un pilnībā disociē jonos, tādēļ  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pievienošana faktiski ir acetāt jonu  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  pievienošana.

Kā redzams, ir palielinājusies etiķskābes disociācijas produktu koncentrācija, tādēļ disociācijas līdzsvars nobīdīsies pa kreisi – uz nedisociēto etiķskābes molekulu pusi.

2. Ja pievieno  $\text{HCl}$ , pieaug  $\text{H}^+$  jonu koncentrācija sistēmā ( $\text{HCl}$ , kā jebkura stipra skābe, šķīdumā pilnīgi disociē jonos), tādēļ līdzsvars tiek nobīdīts uz pretreakcijas pusi.

3. Ja pievieno  $\text{NaOH}$ , sāрма hidroksīdioni saista  $\text{H}^+$  jonus, kas radušies etiķskābes disociācijā, un  $\text{H}^+$  jonu koncentrācija samazinās:

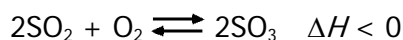


Tā kā samazinājusies reakcijas produkta koncentrācija, līdzsvars nobīdās tiešās reakcijas virzienā.

**Temperatūras ietekme.** Temperatūras maiņa līdzsvaru ietekmē sekojoši. Temperatūrai paaugstinoties, sistēmā tiek ievadīts siltums. Lai pievadītais siltums izlietots, reakcijas līdzsvars nobīdās uz endotermiskās reakcijas pusi (t.i., tajā virzienā, kurā siltums tiek uzņemts).

Temperatūrai pazeminoties, savukārt līdzsvars tiek nobīdīts uz eksotermiskās reakcijas pusi.

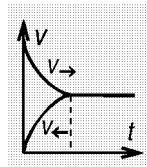
Tā, piemēram, reakcijas



tiešā reakcija ir eksotermiska ( $\Delta H < 0$ ), tādēļ temperatūras paaugstināšana nobīdīs līdzsvaru uz pretreakcijas (endotermiskā procesa) pusi tā, lai papildu pievadītais siltums tiktu uzņemts.

**Spiediena ietekme.** Spiediena maiņa ietekmē tikai tādu reakciju līdzsvaru, kurās mainās gāzveida vielu molu skaits.

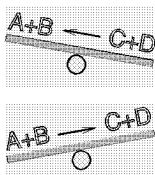
Tādēļ, piemēram, nebūs novērojama nekāda spiediena ietekme uz skābes disociācijas līdzsvaru.



*Palielinot izejvielas koncentrāciju, līdzsvars nobīdīsies tiešās reakcijas virzienā, bet palielinot produkta koncentrāciju – pretreakcijas virzienā.*

*Temperatūras paaugstināšana nobīda līdzsvaru endotermiskās reakcijas virzienā, bet temperatūras pazemināšana – eksotermiskās reakcijas virzienā.*

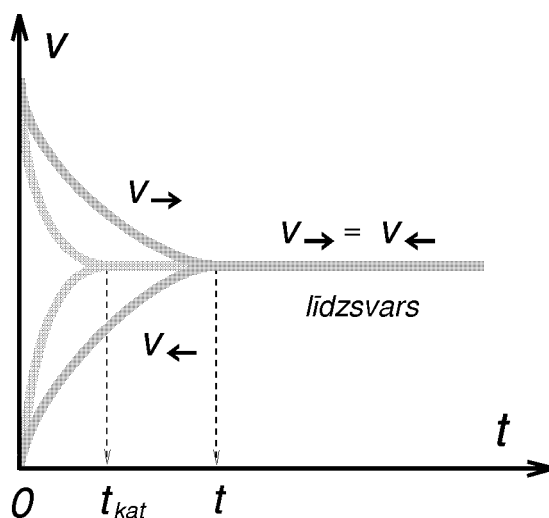
*Spiediena maiņa neietekmē tādas reakcijas, kurās nemainās gāzveida vielu molu skaits.*



Spiediena paaugstināšana novirza līdzsvaru uz tās reakcijas pusi, kurā samazinās gāzveida vielu molu skaits (jo, samazinoties gāzveida vielu molu skaitam, spiediens sistēmā pazeminās, un tādējādi sistēma darbojas pretī ārējai spiediena paaugstināšanai).

Iepriekšapskatītajā sēra(IV) oksīda reakcijā ar skābekli vienādojuma kreisajā pusē ir 3 moli gāzveida vielu, bet labajā – 2 moli gāzveida vielu, tādēļ spiediena palielināšana novirzīs līdzsvaru tiešās reakcijas virzienā.

**Katalizatora ietekme.** Katalizators neietekmē reakcijas līdzsvara stāvokli, jo tas vienādā mērā palielina gan tiešās, gan pretreakcijas ātrumu.



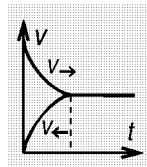
V.2. att. Katalizatora ietekme uz līdzsvara stāvokļa sasniegšanas laiku

Tas nozīmē, ka katalizatora klātbūtnē izveidojas tādas pašas izejvielu un produktu koncentrācijas kā bez katalizatora.

Varam teikt arī, ka katalizatora klātbūtnē līdzsvara konstantes vērtība nemainās un tādēļ reaģējošo vielu līdzsvara koncentrācijas ir tādas pašas kā bez katalizatora klātbūtnes. Tomēr ir jēga lietot katalizatoru līdzsvara reakcijām (sk. V.2. attēlu): tā kā abu reakciju – gan tiešās, gan pretreakcijas ātrumi katalizatora klātbūtnē kļūst lielāki, katalizatora klātbūtnē līdzsvara stāvoklis tiek sasniegts īsākā laikā.

Katalizatora ietekme nemaina pašu līdzsvara stāvokli, taču stipri paātrina līdzsvara stāvokļa sasniegšanu.

## V.3. LĪDZSVARA KONSTANTE



**Dažādi līdzsvara konstantes izteiksmes veidi.** Līdzsvara konstanti var izteikt 3 dažādos veidos:

1. izteiksmē (2) līdzsvara konstante tika izteikta kā produktu koncentrāciju reizinājuma attiecība pret izejvielu koncentrāciju reizinājumu. Šo līdzsvara konstantes izteikšanas veidu sauc par *līdzsvara konstanti koncentrāciju formā*, un to apzīmē ar  $K_c$ :

$$K_c = \frac{C_D^d \times C_E^e}{C_A^a \times C_B^b} .$$

2. Ja reakcija notiek gāzes fāzē, koncentrāciju vietā ērtāk lietot tām proporcionālos vielu spiedienus. Tad iegūstam *līdzsvara konstanti spiedienu formā*  $K_p$ , kura šai pašai reakcijai izsakāma šādi:

$$K_p = \frac{p_D^d \times p_E^e}{p_A^a \times p_B^b} .$$

Abu konstanšu skaitliskās vērtības nav vienādas. Lietojot universālo gāzu likumu, var pierādīt, ka

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} ,$$

kur  $\Delta n$  ir gāzveida vielu molu skaita maiņa reakcijā.

3. Trešo līdzsvara konstantes veidu – *līdzsvara konstanti aktivitāšu formā*  $K_a$  iegūstam, ja vielu koncentrācijas vietā izmantojam to aktivitātes:

$$K_a = \frac{a_D^d \times a_E^e}{a_A^a \times a_B^b} \quad (2c).$$

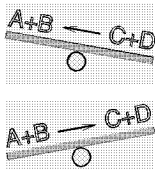
Vielas *aktivitāte* jeb *aktīvā koncentrācija* ir tās kopējā koncentrācija, kas pareizināta ar aktivitātes koeficientu  $\gamma$  ( $\gamma$  mainās robežās  $0 < \gamma < 1$ ):

$$a = \gamma C.$$

Aktivitātes jēdziens tiek ieviests tādēļ, ka tad, ja vielu koncentrācijas ir pietiekami lielas, atsevišķās vielu daļiņas (joni, molekulas) traucē cita citai izpausties jebkurās vielas īpašībās un rodas iespaids, it kā vielas koncentrācija būtu mazāka, nekā tā faktiski ir.

To viegli saprast, ņemot par piemēru jonu savienojumus. Tā, piemēram, NaCl šķīdumā katram  $\text{Na}^+$  jonam apkārt grupējas  $\text{Cl}^-$  joni un otrādi. Pretējās zīmes jonu apvalks traucē katram no joniem pārvietoties un vispār izpausties jebkurā īpašībā, tādēļ arī

*Līdzsvara konstanti var izteikt dažādos veidos. Jāatceras, ka tās skaitliskā vērtība katram izteiksmes veidam ir atšķirīga.*



Līdzsvars iestājas tajās reakcijās, kuras norisinās ar nelielu Gibbsa enerģijas maiņu. Ja  $\Delta G$  vērtība ir liela, tad notiek vai nu tikai tiešā reakcija, vai tikai pretreakcija.

NaCl aktīvā koncentrācija ir mazāka par patieso. Konstanti  $K_a$  var aprēķināt, zinot  $K_c$  un visu reaģējošo vielu aktivitātes koeficientus.

**Līdzsvara konstantes atrašana no termodinamiskiem lielumiem.** Kā atceramies no termodinamikas, ja reakciju raksturo liels negatīvs  $\Delta G$ , tad tiešā reakcija ir patvaļīga un neapgriezeniska. Ja  $\Delta G$  ir liela pozitīvā vērtība, tad tiešā reakcija ir termodinamiski aizliegta, bet patvaļīga un neapgriezeniska ir pretreakcija.

Līdzsvars iestājas tajās reakcijās, kurās  $\Delta G$  skaitliskās vērtības ir mazas.

Neapgriezeniskām reakcijām reakcijas produktu brīvā enerģija ir mazāka nekā izejvielu brīvā enerģija, turpretim līdzsvara reakcijās brīvās enerģijas minimums atbilst līdzsvara maisījumam, kurā ir gan izejvielas, gan reakcijas produkti.

Līdzsvara konstantes  $K_c$  un  $K_p$  ir saistītas ar sistēmas Helmholca un Gibbsa enerģiju izmaiņām sekojošā veidā:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_c,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (3),$$

kur  $\Delta F^\circ$  un  $\Delta G^\circ$  ir Helmholca un Gibbsa enerģiju izmaiņas apstākļos, kad visu reaģējošo vielu koncentrācija ir 1 mol/l.

Zinot  $\Delta G^\circ$  vai  $\Delta F^\circ$ , ir iespējams atrast līdzsvara konstanšu vērtības. Ja reakcijas rezultātā sistēmas tilpums nemainās (tajā nepiedalās gāzveida vielas), tad  $\Delta F^\circ = \Delta G^\circ$  un  $K_c = K_p$ , tādēļ turpmāk līdzsvara konstanti apzīmēsim vienkārši ar  $K$ .

Pārveidosim izteiksmi (3) tā, lai tā dotu iespēju aprēķināt līdzsvara konstanti, ja  $\Delta G^\circ$  ir zināms:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}.$$

Šo izteiksmi potencējot, iegūstam:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (4).$$

Tagad atradīsim sakarību starp  $\Delta G^\circ$  zīmi un līdzsvara konstantes vērtību.

Ja tiešajā reakcijā brīvā enerģija samazinās ( $\Delta G^\circ < 0$ ), tad, ievietojot negatīvu  $\Delta G^\circ$  vērtību izteiksmē (4), skaitlis  $e$  (naturālā logaritma bāze) tiks kāpināts pozitīvā pakāpē (jo pirms  $\Delta G$  ir mīnusa zīme). Kāpinot skaitli  $e$  pozitīvā pakāpē, iegūsim lielu līdzsvara konstantes vērtību ( $K \gg 1$ ). Atceroties, ka līdzsvara konstante ir reakcijas produktu koncentrāciju attiecība pret izejvielu koncentrācijām (sk. izteiksmi (2)), liela līdzsvara konstantes vērtība savukārt nozīmē, ka līdzsvara iestāšanās momentā maisījums saturēs daudz reakcijas produktu, bet maz izejvielu.

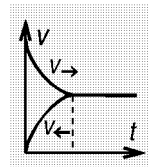
Ja reakcijā brīvā enerģija palielinās ( $\Delta G^\circ > 0$ ), tad, ievietojot pozitīvu  $\Delta G$  vērtību izteiksmē (4), kāpinātājs pie skaitļa  $e$  būs negatīvs, kā rezultātā iegūsim līdzsvara konstantes vērtību  $0 < K \ll$

Ja  $\Delta G^\circ < 0$ , tad līdzsvarā reakcijas produktu koncentrācija ir liela, bet izejvielu – maza.



1. (Matemātiski  $e^{-x} = 1/e^x$ , tādēļ, jo lielāks ir negatīvais kāpinātājs pie skaitļa  $e$  un jo tuvāks nullei kļūst rezultāts. Savukārt, ja kāpinātājs ir ļoti mazs negatīvs skaitlis, tad rezultāts tiecas uz  $e^0$ , t.i., uz 1.) Tas savukārt, nozīmē, ka līdzsvara maisījumā reakcijas izejvielu daudzums būs daudz lielāks nekā tās produktu daudzums, sk. izteiksmi (1).

Tātad, kā redzam, termodinamiskie lielumi dod arī iespēju novērtēt, kādā izejvielu un produktu koncentrācijā reakcijās iestājas ķīmiskais līdzsvars.



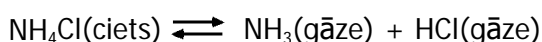
*Ja  $\Delta G^0 > 0$ , tad līdzsvarā izejvielu koncentrācija ir liela, bet reakcijas produktu – maza.*

## V.4. HETEROGĒNI LĪDZSVARI

*Reakcija ir heterogēna, ja vielas, kas tajā piedalās, ir dažādos agregātstāvokļos.*

Ļoti bieži reakcijas līdzsvars iestājas starp cietu vielu un gāzi vai starp cietu vielu un šķīdumu. Cietā viela reakcijā piedalās ar savu virsmu, nevis ar tilpumu, tādēļ nav jēgas līdzsvara konstantes izteiksmē rakstīt cietās vielas koncentrāciju. Līdzsvaram iestājoties, cietās vielas virsmas lielums vairs nemainās (laika vienībā vienāds skaits daļiņu atstāj cietās vielas virsmu un arī piesaistās pie tās), tādēļ cietās vielas aktivitāte līdzsvara stāvoklī ir nemainīga. Šī iemesla dēļ cieto vielu koncentrācijas līdzsvara konstantes izteiksmē neraksta (to vietā raksta 1), bet laikā nemainīgā cietās vielas aktivitāte ir ietverta pašā līdzsvara konstantes skaitliskajā vērtībā.

Tā, piemēram, reakcijas



līdzsvara konstantes izteiksme ir

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}{1} = [\text{NH}_3][\text{HCl}].$$

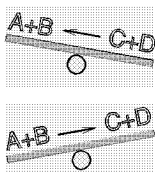
**Mazšķīstošu vielu šķīšanas līdzsvars.** Mazšķīstošu vielu (t.i., vielas, kuras ikdienas praksē sauc par *nešķīstošām*) šķīdības līdzsvars ir viens no svarīgākajiem heterogēnajiem līdzsvaremiem.

Pilnīgi nešķīstošu vielu dabā nav. Katrai vielai, nonākot kontaktā ar šķīdinātāju, sākas vielas šķīšanas process. Pēc zināma laika iestājas šķīšanas līdzsvars – noteiktā vielas koncentrācijā šķīdumā vienāds vielas daļiņu (molekulu vai jonu) skaits gan pāriet no cietās vielas šķīdumā, gan izgulsnējas atpakaļ.<sup>1</sup>

Par *praktiski nešķīstošām* parasti sauc vielas, kurām šis līdzsvars tiek sasniegts jau niecīgā vielas koncentrācijā šķīdumā. Praktiski

*Pilnīgi nešķīstošu vielu dabā nav. Par nešķīstošām vielām ikdienā saucam tādas vielas, kurām nonākot kontaktā ar šķīdinātāju, šķīdumā pāriet niecīgs vielas daudzums.*

<sup>1</sup> Faktiski sāds līdzsvars ir panākams arī labi šķīstošām vielām. Vienīgā atšķirība ir tā, ka labi šķīstošām vielām šķīšanas līdzsvars iestājas lielās vielas koncentrācijās šķīdumā.



nešķīstošām vielām šķīšanas procesā brīvās enerģijas maiņa  $\Delta G$  ir pozitīva, t.i., šķīšanas process nav patvaļīgs.

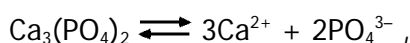
Jonu savienojumi (sāļi, mazšķīstošie hidroksīdi u.c.) šķīdumā pāriet jonu veidā, tādēļ līdzsvars iestājas starp cietu vielu nogulsnēs un joniem šķīdumā. Ja mazšķīstošā savienojuma vispārīgā formula ir  $A_m B_n$  (A – katjons, B – anjons, m un n – indeksi formulā), tad tā šķīšanas līdzsvars ir šāds:



un līdzsvara konstantes izteiksme ir

$$K = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{1} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n .$$

Tā, piemēram, mazšķīstošā kalcija fosfāta  $Ca_3(PO_4)_2$  šķīšanas līdzsvars ir



un tā šķīšanas līdzsvara konstantes izteiksme ir uzrakstāma kā

$$K_{s,Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 .$$

*Mazšķīstošās vielas jonu koncentrāciju reizinājums šķīdumā ir konstants lielums. Ja šis lielums nav sasniegts, viela turpina šķīst, ja tas ir pārniegts, viela izgulsnējas.*

Tā kā šķīšanas līdzsvara konstante praktiski ir vienāda ar jonu koncentrāciju reizinājumu, šo līdzsvara konstanti mēdz saukt arī par **šķīdības reizinājumu**, un to mēdz apzīmēt ar  $\bar{S}R$ . Jēdzieni "šķīšanas līdzsvara konstante" un "šķīdības reizinājums" nozīmē vienu un to pašu.

No šķīšanas līdzsvara konstantes izteiksmes redzam, ka

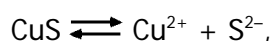
*mazšķīstošās vielas jonu koncentrāciju (tādās pakāpēs, kādi ir koeficienti šķīšanas līdzsvara vienādojumā) reizinājums ir konstants lielums.*

Tas vienlaikus nozīmē, ka nav iespējams patvaļīgi izmainīt tikai viena jona koncentrāciju šķīdumā – tikko izmainīsim viena jona koncentrāciju, tūlīt mainīsies arī otra (vai visu pārējo, ja vielā ietilpst vairāk nekā divi joni) jona koncentrācija tā, lai jonu koncentrāciju reizinājums saglabātos iepriekšējais (t.i., vienāds ar šķīšanas līdzsvara konstanti).

Zinot kādas vielas šķīdības reizinājumu, var aprēķināt:

- 1) cik lielas būs vielas jonu līdzsvara koncentrācijas, ja šīs vielas nogulsnes nonāk kontaktā ar ūdeni;
- 2) cik liela ir mazšķīstošās vielas viena jona koncentrācija, ja mazšķīstošā viela nonāk kontaktā ar šķīdumu, kurā jau atrodas otrs tās jons (vai pārējie tās joni).

Mazšķīstošas vielas jonu koncentrāciju aprēķināšana, ja mazšķīstošā viela ir kontaktā ar ūdeni. Ja, piemēram, vara(II) sulfīds ir kontaktā ar ūdeni, iestāsies šķīšanas līdzsvars



kura līdzsvara konstante ir

$$K_{s,CuS} = [Cu^{2+}][S^{2-}].$$

*Nav iespējams patvaļīgi mainīt tikai viena mazšķīstošās vielas jona koncentrāciju šķīdumā – tikko mainīsim viena mazšķīstošās vielas jona koncentrāciju, tūlīt mainīsies arī otra jona koncentrācija.*

Lai aprēķinātu jonu koncentrācijas šķīdumā, vispirms šķīšanas līdzsvara konstantes izteiksmē viena jona koncentrācija jāaizstāj ar otru. Tā kā šajā gadījumā  $[Cu^{2+}] = [S^{2-}]$  (jo, vielai šķīstot, saglabājas gan šķīduma gan nogulšņu elektroneitralitāte, t.i., šķīdumā pārejot vienam vara jonam, vienlaicīgi pāriet arī viens sulfīdjons), var sulfīdiona koncentrāciju līdzsvara konstantes izteiksmē aizstāt ar vara jonu koncentrāciju:

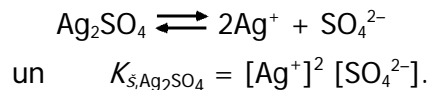
$$[Cu^{2+}][Cu^{2+}] = K_{s,CuS} \quad \text{jeb}$$

$$[Cu^{2+}]^2 = K_{s,CuS} .$$

Tā kā vara jonu un sulfīdjonu koncentrācija ir vienāda,

$$[Cu^{2+}] = [S^{2-}] = \sqrt{K_{s,CuS}} .$$

Nedaudz sarežģītāka koncentrāciju aprēķināšana ir tad, ja pretēji lādēto jonu skaits, kas pāriet šķīdumā, nav vienāds. Tā, piemēram,  $Ag_2SO_4$  šķīšanas līdzsvars ir



Ja gribēsim sudraba jona koncentrāciju aizstāt ar sulfātjonu koncentrāciju, jāievēro, ka tagad

$$[Ag^+] = 2[SO_4^{2-}] ,$$

jo vienlaicīgi ar vienu sulfātjonu šķīdumā pāriet divi sudraba joni. Ievietojot šādi izteikto  $[Ag^+]$  šķīdības līdzsvara konstantes izteiksmē, iegūstam:

$$K_{s,Ag_2SO_4} = (2[SO_4^{2-}])^2 \cdot [SO_4^{2-}] = 4[SO_4^{2-}]^2 [SO_4^{2-}] = 4[SO_4^{2-}]^3 .$$

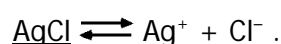
Izsakot sulfātjona koncentrāciju, iegūstam:

$$[SO_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{K_{s,Ag_2SO_4}}{4}} .$$

Zinot sulfātjona koncentrāciju, tālāk var aprēķināt arī sudraba jona koncentrāciju.

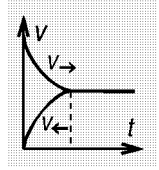
**Viena mazšķīstošās vielas jona koncentrācija šķīdumā, kurā jau atrodas otrs tās jons.** Praksē bieži sastopami gadījumi, kad mazšķīstošās vielas nogulsnes nonāk kontaktā ar tādu šķīdumu, kurā jau atrodas viens no tās joniem.

Tā tas ir, piemēram, ja  $AgCl$  nogulsnes nonāk kontaktā ar šķīdumu, kurā jau ir  $KCl$  (labi šķīstoša viela). Arī šajā gadījumā iestāsies  $AgCl$  šķīšanas līdzsvars

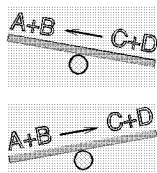


Šī līdzsvara konstante ir uzrakstāma kā

$$K_{s,AgCl} = [Ag^+][Cl^-] .$$



*Zinot šķīdības reizinājuma lielumu, var aprēķināt jonu koncentrācijas, mazšķīstošo vielu šķīdinot gan tīrā ūdenī, gan arī tādā šķīdumā, kurā jau atrodas kāds no tās joniem.*



Sudraba jonu un hlorīdjonu koncentrāciju reizinājumam šķīdumā arī šoreiz jābūt vienādam ar  $K_{s, AgCl}$ , tikai šajā gadījumā hlorīdiona koncentrāciju nosaka labi šķīstošā viela KCl (t.i., hlorīdiona koncentrācija šķīdumā ir vienāda ar KCl koncentrāciju :

$$[Cl^-] = C_{KCl}$$

Sudraba jonu koncentrāciju tādēļ varēs aprēķināt kā

$$[Ag^+] = \frac{K_{s, AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{K_{s, AgCl}}{C_{KCl}}.$$

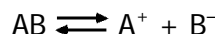
## V.5. DISOCIĀCIJAS LĪDZSVARS

### V.5.1. DISOCIĀCIJA NO TERMODINAMIKAS VIEDOKĻA

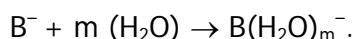
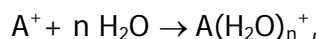
Daļa vielu ūdens šķīdumos eksistē pozitīvu un negatīvu jonu veidā. Šīs vielas tiek sauktas par **elektrolītiem**, jo to šķīdumi vada elektrisko strāvu, bet vielas, kuras šķīdumā eksistē molekulu veidā, tiek sauktas par **neelektrolītiem**.

Kāda elektrolīta disociāciju varam iedomāties kā sastāvošu no 2 procesiem.

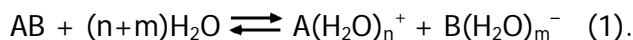
1. *Vielas molekulu jonizācija.* Šajā procesā elektronu pāris, kas realizē saiti starp molekulas daļām A un B, tiek pilnībā nobīdīts uz daļas B pusi. Rezultātā izveidojas negatīvs jons  $B^-$  un pozitīvs jons  $A^+$ :<sup>1</sup>



2. *Jonu hidratācija.* Abi joni  $A^+$  un  $B^-$  ar savu elektrisko lauku piesaista polārās ūdens molekulas un kļūst hidratēti :



Apvienojot abus – jonizācijas un jonu hidratācijas – procesus, hipotētiskas vielas AB disociācijas vienādojums ir šāds:



Lai noteiktu, vai kādas vielas disociācijas process ir patvaļīgs vai ne, jākonstatē, kāda ir brīvās enerģijas maiņa  $\Delta G$  disociācijas summārajā procesā. Tā kā

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

atsevišķi jānovērtē gan entropijas maiņa disociācijas procesā, gan disociācijas procesa siltumefekts, lai varētu spriest par  $\Delta G$  zīmi un tātad disociācijas procesa patvaļīgumu.

*Elektrolīta disociācija sastāv no diviem procesiem: molekulu jonizācijas un radušos jonu hidratācijas.*

*Šķīdumā jonu veidā atradīsies tās vielas, kuru disociācijas procesā samazinās sistēmas Gībsa enerģija.*

<sup>1</sup> Ja viela AB ir elektrolīts, tad saite starp molekulas daļām A un B ir polāra jau pirms molekulas nokļūšanas šķīdumā. Šī iemesla dēļ ūdens molekulu piesaistīšanās pie molekulas daļām A un B notiek jau pirms jonizācijas. Ūdens molekulu piesaistīšanās papildu polarizē saiti starp A un B un atvieglo jonizācijas procesu.

Kopējā entropijas maiņa disociācijas procesā sastāv no divām daļām:

1) *entropijas maiņas vielas molekulu jonizācijā*, kura ir pozitīva (no vienas molekulas veidojas divi vai vairāki joni, haoss palielinās);

2) *entropijas maiņas jonu hidratācijā*, kura ir negatīva (ūdens molekulām sakārtojoties ap katru no joniem, notiek pāreja no haotiskāka stāvokļa uz kārtīgāku).

$\Delta G$  zīmi galvenokārt nosaka procesa siltumefekts  $\Delta H$ . Arī  $\Delta H$  sastāv no 2 daļām:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{joniz.}} + \Delta H_{\text{hidratāc.}}$$

Jonizācijai nepieciešama enerģijas pievadīšana, tādēļ  $\Delta H_{\text{joniz.}}$  ir pozitīva. Savukārt jonu hidratācijas rezultātā siltums izdalās un  $\Delta H_{\text{hidratāc.}}$  ir negatīva.

Disociācijas process būs patvaļīgs, ja negatīvā  $\Delta H_{\text{hidratāc.}}$  būs pēc moduļa lielāka nekā pozitīvā  $\Delta H_{\text{joniz.}}$ . Citiem vārdiem sakot, jo mazāk enerģijas nepieciešams molekulas jonizācijai un jo vairāk enerģijas izdalās, joniem hidratējoties, jo patvaļīgāk notiek disociācija.

Jonizācijai nepieciešamais enerģijas daudzums savukārt ir atkarīgs no saites tipa savienojumā. Ja savienojumā ir jonu saite, tad tas eksistē jonu veidā jau pirms pārejas šķīdumā un tādēļ ir stiprs elektrolīts (šī iemesla dēļ visi šķīstošie sāļi ir stipri elektrolīti). Ja saite savienojumā ir kovalentā, tad šī savienojuma spēja disociēt ir atkarīga no saites polaritātes. Savienojumiem ar stipri polāru kovalento saiti (piemēram, HCl) pietiek pievadīt nelielu enerģijas daudzumu, lai tie spētu disociēt, tādēļ arī tie ir stipri elektrolīti. Ja saite ir mazāk polāra (piemēram, HCOOH vai CH<sub>3</sub>COOH), jonizācijai nepieciešams tik liels enerģijas daudzums, ka entalpijas maiņa hidratācijas procesā (hidratācijas siltumefekts) to nespēj pilnībā kompensēt. Rezultātā šādi savienojumi ir vāji elektrolīti. Beidzot, ja saites polaritāte molekulā ir neliela vai arī ja molekulā ir nepolāra kovalentā saite, savienojums ir neelektrolīts.

Līdzsvara (1) konstante, kura tiek saukta gan par savienojuma **disociācijas konstanti**, gan par **jonizācijas konstanti**, atbilstoši vienādojumam (1) ir izsakāma kā

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB_{\text{nedis.}}][H_2O]^{m+n}}$$

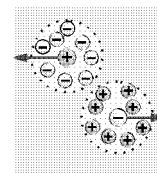
kur  $[A^+]$  un  $[B^-]$  ir jonu koncentrācija, bet  $[AB]_{\text{nedis.}}$  ir nedisociēto molekulu koncentrācija.

Tā kā ūdens koncentrācija atšķaidītos ūdens šķīdumos ir konstanta (sk. tālāk), tās skaitliskā vērtība tiek ietverta līdzsvara konstantes vērtībā, tādēļ izteiksme vienkāršojas:

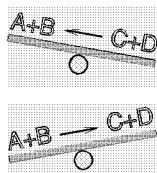
$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB_{\text{nedis.}}]}$$

Līdzsvara konstanti ar brīvās enerģijas izmaiņu saista sakarība

$$K = e^{-\Delta G/RT} \quad (2).$$



*Abas entropijas maiņas aptuveni kompensē viena otru, tādēļ vielas spēju disociēt galvenokārt nosaka molekulas jonizācijas un radušos jonu hidratācijas procesu siltumefektu samērs.*



Ja brīvās enerģijas maiņa  $\Delta G$  disociācijas procesā ir negatīva, tad skaitlis  $e$  tiek kāpināts pozitīvā pakāpē un  $K \gg 1$ , t.i., jonu koncentrāciju reizinājums daudzārt pārsniedz nedisociēto molekulu koncentrāciju, un viela ir stiprs elektrolīts.

Ja  $\Delta G$  ir pozitīva, tad  $0 < K < 1$ , t.i., jonu koncentrāciju reizinājums ir daudz mazāks par nedisociēto molekulu koncentrāciju, un viela ir vājš elektrolīts.

### V.5.2. VĀJO ELEKTROLĪTU DISOCIĀCIJA

Elektrolīta disociāciju var raksturot ar diviem dažādiem lielumiem – disociācijas konstanti  $K_{dis}$  (sk. izteiksmi (2)) un **disociācijas pakāpi**  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{n_{dis.}}{n_{kop.}} = \frac{C_{dis.}}{C_{kop.}},$$

kur  $n_{dis.}$  un  $n_{kop.}$  ir attiecīgi disociētās vielas daudzums un vielas kopējais daudzums,

$C_{dis.}$  un  $C_{kop.}$  ir attiecīgi disociēto molekulu koncentrācija un kopējā molekulu koncentrācija šķīdumā.

*Disociācijas pakāpe samazinās, pieaugot šķīduma koncentrācijai. Disociācijas konstante savukārt pastāvīgā temperatūrā ir nemainīga.*

Praktiskiem jonu koncentrāciju aprēķiniem tiek izmantota disociācijas pakāpe  $\alpha$ . Tomēr disociācijas pakāpes izmantošanā grūtības rada tas apstākļi, ka pati disociācijas pakāpe mainās, mainoties šķīduma koncentrācijai.<sup>1</sup> Līdz ar to nav iespējams ķīmisko lielumu tabulās ietvert visu elektrolītu disociācijas pakāpes visās iespējamās koncentrācijās.

Savukārt **disociācijas konstante**  $K_{dis}$  katram elektrolītam pastāvīgā temperatūrā ir pastāvīgs lielums. Šī iemesla dēļ izvedīsim vienādojumu, kurš saista disociācijas pakāpi  $\alpha$  ar disociācijas konstanti  $K_{dis}$ , lai to varētu izmantot  $\alpha$  atrašanai jebkuras koncentrācijas šķīdumā.

Lai šādu vienādojumu izvestu, izteiksim abu jonu un nedisociēto molekulu koncentrāciju caur disociācijas pakāpi  $\alpha$  un izšķīdušā elektrolīta kopējo koncentrāciju  $C$  un rezultātus ievietosim izteiksmē (2). Elektrolīta AB (bināra elektrolīta, t.i., tāda, kura disociācijā rodas pa vienam katras zīmes jonam) šķīdumā abu jonu koncentrācijas ir savā starpā vienādas un tās ir vienādas arī ar disociēto molekulu koncentrāciju:

$$[A^+] = [B^-] = C_{dis.} = \alpha C,$$

kur  $C$  ir elektrolīta kopējā koncentrācija.

<sup>1</sup> Pieaugot koncentrācijai,  $\alpha$  samazinās. Šis parādības cēloni varam izskaidrot šādi. Ja koncentrācija ir maza, joni šķīdumā saduras reti un ir maza varbūtība ka no jauna izveidosies molekula. Koncentrācijai pieaugot, pretēji lādēto jonu sadursmes kļūst biežākas un rodas lielāka iespēja izveidoties atpakaļ molekulām.

Nedisociēto molekulu koncentrācija ir vienāda ar starpību starp elektrolīta kopējo koncentrāciju  $C$  un disociēto molekulu koncentrāciju:

$$[AB]_{nedis.} = C - C_{dis.} = C - \alpha C.$$

Ievietosim iegūtos rezultātus izteiksmē (2), tad

$$K_{dis.} = \frac{\alpha C \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)} \quad (3).$$

Izteiksmi (3) sauc par **Ostvalda<sup>1</sup> atšķaidījuma likumu**. Tā dod iespēju aprēķināt disociācijas konstanti, ja ir zināma disociācijas pakāpe. Praktiskiem aprēķiniem bieži ir nepieciešams tieši zināt elektrolīta disociācijas pakāpi noteiktas koncentrācijas šķīdumā. Ķīmijas tabulās ir dotas elektrolītu disociācijas konstanšu vērtības (būtu neloģiski veidot bezgalīgi garas tabulas, kurās būtu atrodama disociācijas pakāpe dažādās elektrolīta koncentrācijās).

Pārveidosim izteiksmi tā, lai tā ļautu aprēķināt disociācijas pakāpi, ja ir zināma disociācijas konstante. Lai to veiktu, vispirms vienkāršosim izteiksmi (3). Tā kā izteiksme tiek izvesta vājiem elektrolītiem, to disociācijas pakāpes ir mazas, tādēļ var uzskatīt, ka vājam elektrolītam

$$1 - \alpha \rightarrow 1.$$

Tad izteiksmes (3) saucējs kļūst vienāds ar 1 un iegūstam

$$K_{dis.} = \alpha^2 C,$$

bet, atrisinot šo vienādojumu attiecībā pret  $\alpha$ , iegūstam:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{dis.}}{C}}.$$

Iegūtā izteiksme matemātiski parāda, ka

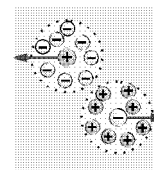
*disociācijas pakāpe  $\alpha$  ir atkarīga no šķīduma koncentrācijas un, koncentrācijai pieaugot, tā samazinās.*

Ja gribam izmantot šo izteiksmi katra jona koncentrācijas aprēķiniem, tad varam izteikt jonu koncentrāciju šādi:

$$[A^+] = [B^-] = C\alpha = C\sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{KC^2}{C}} = \sqrt{KC}.$$

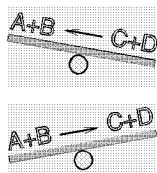
### V.5.3. STIPRIE ELEKTROLĪTI

Daudzi stiprie elektrolīti (piemēram, visi sāļi) eksistē jonu formā jau pirms nonākšanas šķīdumā. Kad tie tiek izšķīdināti ūdenī,



*Lai uzzinātu jonu koncentrāciju šķīdumā, vispirms tabulā atrod elektrolīta disociācijas konstanti, pēc tam, zinot kopējo vielas koncentrāciju un izmantojot Ostvalda atšķaidījuma likumu, aprēķina elektrolīta disociācijas pakāpi.*

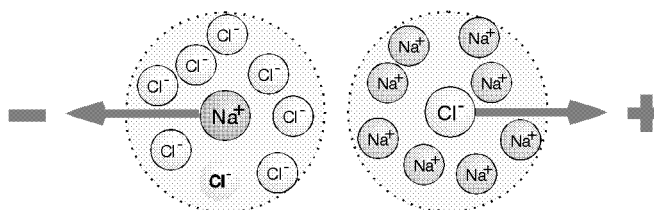
<sup>1</sup> Vilhelms Ostvalds (1853 – 1932) – baltvācu izcelsmes ķīmiķis, dzimis Rīgā, studēja Tērbatā, 1882. – 1887. g. Rīgas Politehniskā institūta profesors, pēc tam strādāja Leipcīgā. Līdz ar J. van't Hofu un S. Arrēnīusu ir uzskatāms par vienu no fizikālās ķīmijas pamatlicējiem.



nekāda disociācija vairs nav nepieciešama – joni vienkārši pāriet no cietās fāzes šķīdumā.

Ir eksperimentāli pierādīts, ka stipro elektrolītu joni šķīdumā nesavienojas molekulās, tādēļ stipro elektrolītu disociācijas pakāpe  $\alpha = 1$ . Šo disociācijas pakāpi saucim par stipro elektrolītu *patieso disociācijas pakāpi*.

Tomēr, ja mēģināsim kāda stipra elektrolīta disociācijas pakāpi noteikt eksperimentāli un lietosim dažādas metodes, iegūsim vienādu rezultātu, kurš ir tuvs skaitlim 1, taču to nerasniedz (bieži eksperimentāli noteiktā disociācijas pakāpe stiprajiem elektrolītiem ir apmēram 0,8 – 0,9).



V. 3.att. Jonu atmosfēra ap nātrija joniem un hlorīdjoniem NaCl šķīdumā

*Stipro elektrolītu patieso disociācijas pakāpe šķīdumos ir vienāda ar 1, tomēr visos eksperimentos konstatē mazāku disociācijas pakāpi, jo pretējas zīmes jonu mijiedarbība šķīdumā neļauj pilnībā izpausties daudzām šķīduma īpašībām.*

Esam nonākuši pretrunā – ir skaidrs, ka stipro elektrolītu patiesā disociācijas pakāpe šķīdumos ir vienāda ar 1, tomēr visas eksperimentālās metodes – krioskopija, ebullioskopija, osmotiskā spiediena mērījumi, elektrovadītspējas mērījumi konstatē mazāku disociācijas pakāpi. To sauc par *šķietamo disociācijas pakāpi*.

Šīs parādības cēloni visvieglāk saprast, ja iedomājamies disociācijas pakāpes noteikšanu no elektrovadītspējas mērījumiem. Ja šķīdumā tiek iemērkti elektrodi un tiem pielikts spriegums, tad pozitīvajiem joniem (katjoniem) jāsāk kustība uz negatīvo elektrodu (katodu), bet negatīvajiem (anjoniem) – uz anodu. Katru jonu šķīdumā ietver pretējas zīmes joni, veidojot jonu atmosfēru ap to. Šī jonu atmosfēra elektrostātiski pievelk jonu, bremzējot tā kustību (sk. V.2. att.), tādēļ arī tiek iegūts samazināts elektrovadītspējas lielums un tiek eksperimentāli noteikta mazāka (šķietamā) elektrolītu disociācijas pakāpe. Jo lielāka ir elektrolīta koncentrācija šķīdumā, jo blīvāka ir jonu atmosfēra un jo mazāka kļūst šķietamā disociācijas pakāpe.

Patiesībā jonu atmosfēra traucē joniem dot savu ieguldījumu ne tikai šķīduma elektrovadītspējā, bet arī visās pārējās šķīduma īpašībās, tādēļ šķīdums "uzvedas" tā, it kā izšķīdušā stiprā elektrolīta koncentrācija būtu mazāka, nekā tā īstenībā ir.

Šī iemesla dēļ tiek ieviests **aktīvās koncentrācijas** jeb **aktivitātes** jēdziens.

Izšķīdušās vielas aktivitāte  $a$  ir lielums, kas ir proporcionāls vielas kopējai koncentrācijai, bet mazāks par to. Aktivitāte ļauj noteikt izšķīdušās vielas reālo ieguldījumu šķīduma īpašībās. Faktiski visos ķīmijas aprēķinos pareizu rezultātu iegūst tikai tad, ja koncentrāciju vietā lieto aktivitātes (ja aktivitātes netiek lietotas, aprēķinos var izmantot elektrolītu šķietamās disociācijas pakāpes).



Aktivitāti un koncentrāciju saista sakarība

$$a = \gamma C,$$

kur  $\gamma$  ir *aktivitātes koeficients*, kura vērtība ir robežās  $0 < \gamma < 1$ .

No iepriekšminētā izriet, ka, jo blīvāka ir jonu atmosfēra šķīdumā, jo mazāka būs izšķīdušās vielas aktivitāte.

Vielu aktivitātes koeficientus var aprēķināt pēc Debaja–Hikeļa stipro elektrolītu teorijas matemātiskās sakarības.

Lai tās izmantotu, ir nepieciešams lielums, kas raksturotu jonu atmosfēras blīvumu šķīdumā. Šo lielumu sauc par šķīduma **jonu spēku**  $\mu$ , un to aprēķina sekojoši:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2,$$

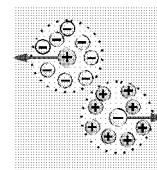
kur  $C_i$  un  $z_i$  ir attiecīgi visu šķīdumā atrodošos jonu koncentrācijas un lādiņi.

Ja šķīduma jonu spēks ir atrasts, tad ļoti atšķaidītos šķīdumos t.i., ja izšķīdušās vielas koncentrācija ir mazāka par  $10^{-3}$  mol/l, Debaja–Hikeļa teorijas vienādojums, kas ļauj aprēķināt aktivitātes koeficientus, ir šāds:

$$\lg \gamma = -\frac{1}{2} z^2 \sqrt{\mu}$$

kur  $z$  ir tā jona lādiņš, kura aktivitātes koeficients tiek aprēķināts.

Koncentrētākos šķīdumos Debaja–Hikeļa teorijas vienādojumi ir visai sarežģīti, tādēļ ir sastādītas tabulas, kurās atrodams jonu aktivitātes koeficients atkarībā no to lādiņa un šķīduma jonu spēka.

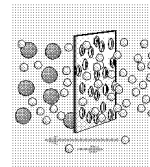


*Visos ķīmijas aprēķinos precīzu rezultātu iegūst tikai tad, ja koncentrāciju vietā lieto aktivitātes.*

## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

- Kā laikā mainās tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumi?
- Parādiet, ka reakcijas produktu koncentrāciju reizinājuma attiecība pret reakcijas izejvielu koncentrāciju reizinājumu ir konstants lielums.
- Vai reakcijas līdzsvara konstante ir atkarīga no reaģējošo vielu koncentrācijām? No kāda faktora tā ir atkarīga?
- Uzrakstiet līdzsvara konstantes izteiksmes sekojošiem līdzsvāriem:
  - $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}, \quad \Delta H_{298}^\circ = -483,0 \text{ kJ}$
  - $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2, \quad \Delta H_{298}^\circ = -113,0 \text{ kJ}$
  - $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3, \quad \Delta H_{298}^\circ = -92,4,0 \text{ kJ}$
  - $\text{MgCO}_3(\text{c}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{c}) + \text{CO}_2(\text{g}), \quad \Delta H > 0$
  - $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{c}), \quad \Delta H < 0.$
- Kā katru no 5. jautājumā minētajiem līdzsvāriem ietekmēs:
  - temperatūras palielināšana; b) spiediena palielināšana?
- Kāda ir Gibbsa enerģijas izmaiņa reakcijā, ja reakcijas līdzsvara konstante ir vienāda ar 1?
- Kuru vielu – izejvielu vai reakcijas produktu – koncentrācijas, līdzsvara stāvoklī ir lielākas, ja Gibbsa enerģijas izmaiņa reakcijā ir
  - pozitīva, b) negatīva, c) nulle?
- Uzrakstiet līdzsvara konstantes izteiksmi reakcijai  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{g.}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g.}) + \text{H}_2(\text{g.}) \quad \Delta H^\circ > 0$
- Kurā virzienā nobīdīsies līdzsvars: a) palielinot ūdens tvaika spiedienu; b) pazeminot temperatūru; c) palielinot kopējo spiedienu; d) ievadot sistēmā ūdeņradi?

10. Uzrakstiet līdzsvara konstantes izteiksmi reakcijai  
 $2\text{HBr(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{Br}_2\text{(g)}, \quad \Delta H^p < 0.$   
 Kā šīs reakcijas līdzsvara stāvokli ietekmēs  
 a) temperatūras paaugstināšana; b) spiediena pazemināšana; c) broma tvaiku ievadīšana sistēmā?
11. Vājas skābes kļūst mazāk disociētas, ja šķīdumā vienlaicīgi atrodas to sāļi. Kādēļ?
12. Uzrakstiet līdzsvara konstantes izteiksmi zilskābes jonizācijas reakcijai  
 $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-.$   
 Kā šo līdzsvaru ietekmēs: a) paskābināšana; b) bāzes pievienošana; c) KCN pievienošana?
13. Uzrakstiet līdzsvara konstantes izteiksmi amonjaka jonizācijas reakcijai  
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-.$   
 Kā šo līdzsvaru ietekmēs sekojošu vielu pievienošana: a) HCl; b) NaOH; c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?
14. Uzrakstiet  $\text{AgI}$ ,  $\text{CuI}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  šķīšanas līdzsvara konstantes izteiksmes. Kādas vielas būtu jāpievieno, lai katru no minētajiem mazšķīstošajiem sāļiem pēc iespējas pilnīgāk izgulsnētu no šķīduma?
15. Zobu galvenā neorganiskā sastāvdaļa ir hidroksiapatīts  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Uzrakstiet tā šķīšanas līdzsvara vienādojumu un šķīšanas līdzsvara konstantes izteiksmi. Vai varat pamatot, kādēļ skābi produkti izraisa zobu bojāšanos?
16. Aprēķiniet, cik liela būs sudraba jonu koncentrācija šķīdumā, ja  $\text{AgBr}$  nogulsnes ir kontaktā ar:  
 a) ūdeni, b) 0,15 molāru  $\text{KBr}$  šķīdumu.  $\text{AgBr}$  šķīdības konstante ir vienāda ar  $6 \cdot 10^{-13}$ .
17. Kādas vielas sauc par elektrolītiem, kādas par neelektrolītiem?
18. Kā notiek elektrolīta disociācijas process, tam nonākot šķīdumā? Uz kurām vielu klasēm tas faktiski attiecas?
19. Kā vielu spēja šķīdumos disociēt jonos saistās ar ķīmiskās saites dabu molekulā?
20. Kāda ir šķīdinātāja loma disociācijā? Kādēļ viena un tā pati viela dažādos šķīdinātājos disociē dažādā mērā?
21. Kas ir disociācijas pakāpe un kas – disociācijas konstante? Kura no tām ir atkarīga no vielas koncentrācijas šķīdumā, un kādā veidā izpaužas šī atkarība?
22. Izvediet Ostvalda atšķaidījuma likumu.
23. Kā aprēķināt disociācijas pakāpi, ja disociācijas konstante ir zināma?
24. Kā, izmantojot Ostvalda atšķaidījuma likumu, aprēķina vāja bināra elektrolīta jonu koncentrācijas?
25. Vai ir pareizi teikt, ka sāļi šķīdumā disociē jonos?
26. Kādēļ stiprajiem elektrolītiem izšķir patieso un šķietamo disociācijas pakāpi?
27. Ko nozīmē termins "jonu atmosfēra"?
28. Ar ko atšķiras jona aktivitāte no tā koncentrācijas?
29. Kas ir šķīduma jonu spēks, un kā to vienkāršākajā gadījumā aprēķina?
30. Kā jona aktivitātes koeficients ir atkarīgs no jona šķīduma jonu spēka un paša jona lādiņa?
31. Aprēķiniet un salīdziniet jonu aktivitātes koeficientus 0,0001 molāros  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  un  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  šķīdumos. Izsakiet savu vērtējumu par to, vai precīziem aprēķiniem koncentrētos šķīdumos drīkstētu izmantot jonu koncentrācijas vai arī jāizmanto aktivitātes.



## VI. ŠĶĪDUMU KOLIGATĪVĀS ĪPAŠĪBAS

*Par koligatīvajām īpašībām sauc tās šķīdumu īpašības, kuras ir atkarīgas tikai no izšķīdušās vielas daļiņu skaita, bet ne no tās dabas.*

Tādējādi ir vienalga, vai izšķīdusī viela ir, piemēram, cukurs, spirts, NaCl vai H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ja šķīdumā atrodas vienāds skaits izšķīdušās vielas daļiņu, tad koligatīvo īpašību vērtības ir vienādas. Tāpat ir gluži vienalga, vai izšķīdušās vielas daļiņa ir molekula vai jons, to ieguldījums šķīduma koligatīvajās īpašībās ir vienāds.

Pie šķīdumu koligatīvajām īpašībām pieder:

- šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs šķīduma,
- šķīduma sasalšanas temperatūras pārmaiņas salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju,
- šķīduma vārīšanās temperatūras pārmaiņas salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju,
- nosacīti pie šīm īpašībām var pieskaitīt arī šķīduma osmotisko spiedienu.

Likumi, kas apraksta šķīdumu koligatīvās īpašības, ir stingri spēkā atšķaidītiem šķīdumiem, kuros var neievērot izšķīdušās vielas daļiņu savstarpējo iedarbību. Palielinoties izšķīdušās vielas koncentrācijai, sākas novirzes no šiem likumiem.

Izvedot likumus, kas apraksta koligatīvās īpašības, tiek pieņemts, ka mijiedarbība starp izšķīdušās vielas daļiņu un šķīdinātāja molekulu ir ar tādu pašu intensitāti kā mijiedarbība starp divām šķīdinātāja molekulām.

**Izotoniskais koeficients.** Pirms analizējam katru konkrēto koligatīvo īpašību, atradīsim lielumu, ar kura palīdzību iespējams aprēķināt izšķīdušās vielas daļiņu koncentrāciju, ja ir zināma tās kopējā koncentrācija. Ja viela šķīdumā disociē jonus, tad izšķīdušās vielas daļiņu koncentrācija šķīdumā pārsniedz izšķīdušās vielas kopējo koncentrāciju.

Lielumu, kas rāda, cik reižu izšķīdušās vielas daļiņu koncentrācija pārsniedz tās kopējo koncentrāciju, sauc par **izotonisko koeficientu**  $i$ :

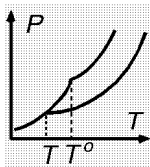
$$i = \frac{C_{daļiņu}}{C_{kop.}} \quad (1) .$$

Neelektrolītu šķīdumos, kuros izšķīdusī viela jonus nedisociē, mazākā izšķīdušās vielas daļiņa ir molekula, tādēļ daļiņu

*Koligatīvās īpašības ir atkarīgas tikai no izšķīdušās vielas daļiņu skaita šķīdumā. Daļiņa var būt liela vai maza, tā var būt molekula vai jons – ieguldījums koligatīvajās īpašībās ir vienāds.*

*Likumi, kas apraksta šķīdumu koligatīvās īpašības, ir stingri spēkā tikai atšķaidītiem šķīdumiem, lielās koncentrācijās parādās novirzes no tiem.*

*Izotoniskais koeficients rāda, cik reižu izšķīdušās vielas daļiņu koncentrācija pārsniedz vielas kopējo koncentrāciju šķīdumā.*



Elektrolītu šķīdumos izotoniskais koeficients ir lielāks par 1, nēlektrolītu šķīdumos tas ir vienāds ar 1.

koncentrācija un izšķīdušās vielas kopējā koncentrācija ir vienāda un  $i = 1$ .

Elektrolītu šķīdumos molekulas disociē jonos, tādēļ daļiņu koncentrācija ir lielāka par izšķīdušās vielas koncentrāciju un  $i > 1$ . Elektrolītu disociāciju šķīdumos raksturo ar to disociācijas pakāpi  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{n_{dis.}}{n_{kop.}} = \frac{C_{dis.}}{C_{kop.}},$$

kur  $n_{dis.}$  un  $C_{dis.}$  ir attiecīgi disociētās vielas daudzums (molos) un tās koncentrācija;

$n_{kop.}$  un  $C_{kop.}$  ir attiecīgi kopējais vielas daudzums (molos) un tās kopējā koncentrācija.

No šejienes:

$$C_{dis.} = \alpha C_{kop.}$$

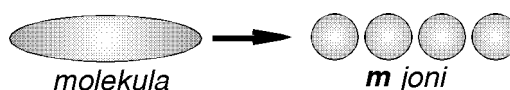
Mūsu uzdevums ir izteikt izotonisko koeficientu  $i$  ar disociācijas pakāpi  $\alpha$  un izšķīdušās vielas kopējo koncentrāciju. Lai to izdarītu, vispirms izteiksim izšķīdušās vielas daļiņu koncentrāciju. Izšķīdušās vielas daļiņa ir gan katrs jons, kas radies, vielai disociējot, gan arī izšķīdušās vielas molekulas, kas palikušas nedisociētas. Tādēļ daļiņu koncentrācija ir jonu koncentrācijas un nedisociēto molekulu koncentrācijas summa:

$$C_{daļ.} = C_{jonu} + C_{nedis.mol.}$$

Nedisociēto molekulu koncentrāciju varam atrast, no izšķīdušās vielas kopējās koncentrācijas atņemot disociēto molekulu koncentrāciju:

$$C_{nedis.mol.} = C - C_{dis.} = C - \alpha C.$$

Jonu koncentrāciju varam atrast, ja disociēto molekulu koncentrāciju pareizinām ar jonu skaitu  $m$ , kurš rodas, disociējot vienai izšķīdušās vielas molekulai:



Tā, piemēram, ja izšķīdusī viela ir NaCl, tad  $m = 2$ , jo no vienas NaCl formulvienības rodas viens  $\text{Na}^+$  un viens  $\text{Cl}^-$  jons; ja izšķīdusī viela ir  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , tad  $m = 4$ , jo no vienas  $\text{K}_3\text{PO}_4$  formulvienības rodas trīs  $\text{K}^+$  un viens  $\text{PO}_4^{3-}$  jons.

Tādējādi

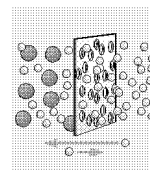
$$C_{jonu} = m C_{dis.} = \alpha m C.$$

Ievietojot nedisociēto molekulu un jonu koncentrācijas izteiksmē (1), iegūstam:

$$i = \frac{C - \alpha C + \alpha m C}{C} = 1 - \alpha + \alpha m = 1 + \alpha(m - 1) \quad (2).$$

No izteiksmes (2) varam matemātiski konstatēt, ka nēlektrolītiem  $i = 1$ , jo tiem  $\alpha = 0$ . Elektrolītiem, kam  $\alpha > 0$ ,

izotoniskais koeficients  $i > 1$ , un daļiņu koncentrācija šķīdumā ir lielāka nekā izšķīdušās vielas koncentrācija.



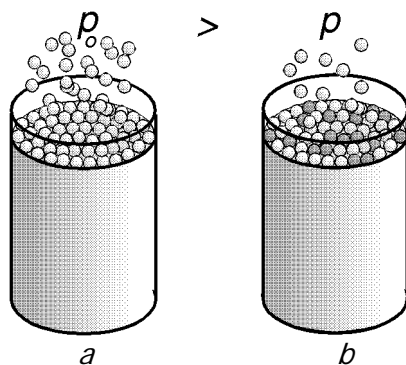
## VI.1. TVAIKA SPIEDIENS VIRS ŠĶĪDINĀTĀJA UN ŠĶĪDUMA

Tīram šķīdinātājam nonākot kontaktā ar gāzes fāzi, sākas šķīdinātāja molekulu *iztvaikošana* – pāreja no šķidrās fāzes gāzes fāzē. Tikko gāzes fāzē parādās šķīdinātāja molekulas, tūlīt sākas arī pretējais process – šķīdinātāja molekulu pāreja atpakaļ no gāzes fāzes šķidrājā fāzē – *kondensācija*. Pēc zināma laika iztvaikošanas un kondensācijas ātrumi kļūst vienādi – iestājas līdzsvars (sk. VI.1. att. a). Līdzsvara stāvoklī vienā laika vienībā vienāds skaits šķīdinātāja molekulu pāriet no šķidrās fāzes gāzes fāzē (iztvaiko) un pāriet no gāzes fāzes atpakaļ šķidrājā (kondensējas), tādēļ šķīdinātāja tvaika spiediens līdzsvara stāvoklī ir nemainīgs.

*Šķīdinātāja tvaika spiedienu virs šķīduma līdzsvara stāvoklī sauc par šķīdinātāja piesātināta tvaika spiedienu ( $p^o$ ).*

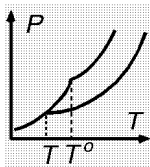
Ja tīra šķīdinātāja vietā ņemsim kādas negaistošas vielas šķīdumu, tā virsmā sāksies tie paši divi procesi (sk. VI.1. att. b), bet tiks sasniegts cits līdzsvara stāvoklis. Novērtēsim, kā jāatšķiras piesātināta tvaika spiedienam virs tīra šķīdinātāja un virs šķīduma.

*Jo lielāka ir izšķīdušās vielas koncentrācija, jo mazāk šķīduma virskārtā būs šķīdinātāja molekulu un tādēļ jo mazāks izveidosies šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs šķīduma.*



VI.1. att. Šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs tīra šķīdinātāja (a) un šķīduma (b)

Tīra šķīdinātāja gadījumā visa šķīduma virskārta sastāv no šķīdinātāja molekulām, bet šķīduma virskārtā bez šķīdinātāja molekulām atrodas arī izšķīdušās vielas daļiņas (molekulas vai joni). Tā rezultātā šķīdinātāja molekulu skaits šķīduma virskārtā ir mazāks, un tādēļ piesātināta tvaika spiediens  $p$  virs šķīduma ir mazāks nekā šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens  $p_0$  virs tīra šķīdinātāja.



Katra no līknēm ūdens fāžu diagrammā raksturo līdzsvaru starp diviem ūdens agregātvokļiem, bet punktā O līdzsvarā ir gan ledus, gan šķidrums, gan tvaiks.

Jo lielāka ir izšķīdušās vielas koncentrācija, jo mazāk šķīduma virskārtā būs šķīdinātāja molekulu un jo mazāks būs šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs šķīduma. Šo sakarību kvantitatīvi apraksta **Pirmais Raula likums**:

*šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena relatīvais pazeminājums virs šķīduma salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju ir vienāds ar izšķīdušās vielas mola daļu šķīdumā.*

Matemātiski to apraksta izteiksme:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x,$$

kur  $\frac{p_0 - p}{p_0}$  – šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena relatīvais pazeminājums,  
 $x$  – izšķīdušās vielas mola daļa, kura savukārt ir aprēķināma kā

$$x = \frac{n_v}{n_v + n_o},$$

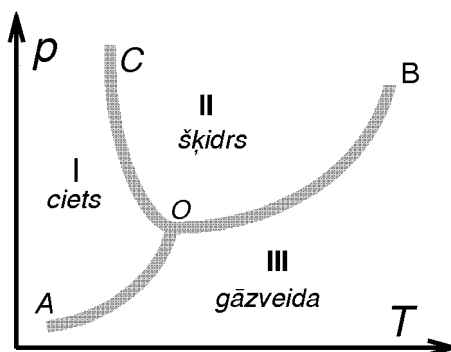
kur  $n_v$  un  $n_o$  ir attiecīgi izšķīdušās vielas un šķīdinātāja molu skaits.

Pirmais Raula likums savā laikā ir ticis formulēts neelektrolītu šķīdumiem. Tā kā šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena pazemināšanās piedalās gan izšķīdušās vielas molekulas, gan joni, elektrolītu šķīdumiem Raula likuma izteiksme ir

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = ix,$$

t.i., ja izšķīdusi viela ir elektrolīts, tad šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens ir  $i$  reizes lielāks nekā tādas pašas koncentrācijas neelektrolīta šķīdumā.

**Ūdens fāžu diagramma.** Pirms aplūkojam nākamās divas koligatīvās īpašības – šķīduma viršanas temperatūras paaugstinājumu un sasalšanas temperatūras pazeminājumu, jāiepazīstas ar ūdens fāžu diagrammu (sk. VI.2. att.).



VI.2. att. Ūdens fāžu diagramma

Šajā diagrammā uz abscisu ass atlikta temperatūra, uz ordinātu ass – spiediens. Trīs līknes AO, OB un OC sadala diagrammas

plakni trijos apgabalos, I, II un III, kuros ūdens ir dažādos agregātstāvokļos.

I apgabalā temperatūras ir zemas, bet spiediens var sasniegt lielas vērtības – šajā apgabalā ūdens ir ciets.

III apgabalā spiedienu ir zemi, bet temperatūras var sasniegt lielas vērtības – šajā apgabalā ūdens ir tvaiku veidā.

II apgabals atbilst šķidram ūdenim – tas ietver vidējas temperatūras un spiedienus.

Līkne AO atdala cietās fāzes apgabalu no gāzes fāzes apgabala. Tā raksturo līdzsvaru starp cieto un gāzes fāzi, tādēļ to sauc par *sublimācijas līkni*.

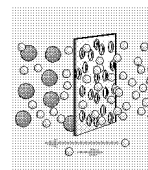
*Katrs līknes AO punkts rāda piesātināta tvaika spiedienu virs ledu noteiktā temperatūrā.*

Līkne OB ir līdzsvara līkne starp šķidro un gāzes fāzi (*iztvaikošanas līkne*).

*Līknes OB punkti dod iespēju nolasīt piesātināta tvaika spiediena vērtības virs šķidra ūdens katrā izvēlētajā temperatūrā.*

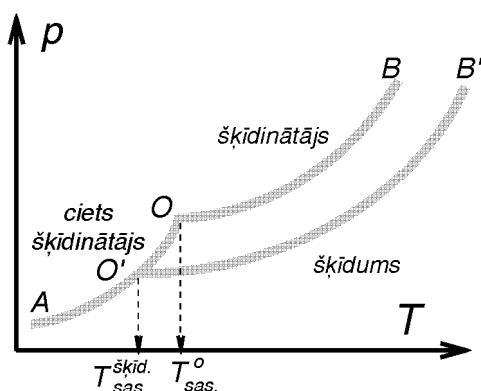
Līkne OC ir līdzsvara līkne starp cieto un šķidro fāzi (*kušanas līkne*).

Punktā O (t.s. **trīskāršajā punktā**) līdzsvarā ir visas trīs fāzes – ledus, šķidrums un ūdens tvaiks.



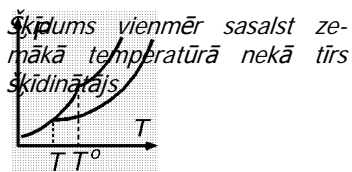
## VI.2. ŠĶĪDUMA SASALŠANAS UN VIRŠANAS TEMPERATŪRA

**Šķīdinātāja un šķiduma sasalšanas temperatūra.** Turpmākajam izklāstam mums būs nepieciešamas tikai divas no līknēm – AO un OB (sk. VI.3. att.). Šo līkņu krustpunkts O ir pārejas punkts no cietā stāvokļa šķidrā, tādēļ punkta abscisa atbilst tīra ūdens sasalšanas temperatūrai  $T_{sas}^o$ .



VI.3. att. Tīra šķīdinātāja un šķiduma sasalšanas temperatūra

Lai varētu iezīmēt zīmējumā līkni O'B', kas raksturotu ūdens piesātināta tvaika spiedienu virs šķiduma, jāatceras, ka piesātināta



Krioskopiskā konstante raksturo šķīdinātāju un nav atkarīga no izšķīdušās vielas. Tā rāda, kāds būs šķīduma sasalšanas temperatūras pazeminājums jebkura neelektrolīta vienmolālā šķīdumā.

tvaika spiediens virs šķīduma ir mazāks nekā virs tīra šķīdinātāja. Šī sakarība ir spēkā jebkurā temperatūrā, tādēļ šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena līkne virs šķīduma O'B' ir nobīdīta uz leju attiecībā pret līkni OB. Kā redzam, līknes O'B' krustpunkts O' ar šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena līkni virs ledu AO tā rezultātā ir nobīdījies uz zemo temperatūru pusi, t.i.,

*šķīdums sasilst zemākā temperatūrā nekā tīrs šķīdinātājs.*

No iepriekš izklāstītajiem apsvērumiem izriet, ka sasalšanas temperatūras pazeminājums ir atkarīgs no izšķīdušās vielas daļiņu koncentrācijas – jo tā ir lielāka, jo zemāk atradīsies līkne O'B', tādēļ arī līkņu AO un O'B' krustpunkts atbilst zemākai temperatūrai. Tagad varam izdarīt divus svarīgus secinājumus:

1. Jo koncentrētāks ir vienas un tās pašas vielas šķīdums, jo zemāka ir tā sasalšanas temperatūra, salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju.
2. Ja savukārt salīdzinām sasalšanas temperatūras pazeminājumu diviem šķīdumiem, kuros izšķīdušās vielas koncentrācija ir vienāda, bet šķīdumi atšķiras ar to, ka vienā no tiem izšķīdusi viela ir elektrolīts, bet otrā neelektrolīts, tad elektrolīta šķīdumam būs lielāks sasalšanas temperatūras pazeminājums (t.i., tas sasals zemākā temperatūrā nekā tādas pašas koncentrācijas neelektrolīta šķīdums), jo izšķīdušās vielas daļiņu koncentrācija elektrolīta šķīdumā ar tādu pašu vielas koncentrāciju ir lielāka, nekā neelektrolīta šķīdumā.

Sasalšanas temperatūras sakarību ar izšķīdušās vielas koncentrāciju apraksta **Otrais Raula likums**:

*šķīduma sasalšanas temperatūras pazeminājums salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju ir proporcionāls izšķīdušās vielas molalitātei.*

$$\Delta T_{sas.} = i \times K_{kr} \times C_m \quad (3),$$

kur  $\Delta T_{sas.}$  ir tīra šķīdinātāja un šķīduma sasalšanas temperatūru starpība,

$C_m$  ir šķīduma molalitāte, mol/kg,

$K_{kr}$  ir šķīdinātāja krioskopiskā konstante.

**Krioskopiskā konstante** rāda, kāds būs sasalšanas temperatūras pazeminājums vienmolālā neelektrolīta šķīdumā (neelektrolītu šķīdumos  $i = 1$ ).

Krioskopiskā konstante katram šķīdinātājam ir pastāvīgs lielums. Tā nav atkarīga no izšķīdinātās vielas dabas, jo šķīduma sasalšanas temperatūras pazeminājumu nosaka tikai izšķīdušās vielas daļiņu skaits (koncentrācija), bet ne to īpašības. Tā, piemēram, ūdens šķīdumos, neatkarīgi no izšķīdušās vielas jālieto ūdens krioskopiskā konstante 1,86 K×kg/mol.

**Molalitāte jeb molālā koncentrācija**  $C_m$  ir izšķīdušās vielas molu skaits 1 kilogramā šķīdinātāja.



Molalitāte jāatšķir no molaritātes  $C_M$ , kura ir izšķīdušās vielas molu skaits 1 litrā šķīduma.

Ja izmantojam atšķaidītus ūdens šķīdumus, kuriem  $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$ , tad var uzskatīt, ka 1 litrā šķīduma ir 1 kg ūdens, tādēļ aptuveni aprēķiniem atšķaidītos ūdens šķīdumos pieņem, ka

$$C_m \approx C_M.$$

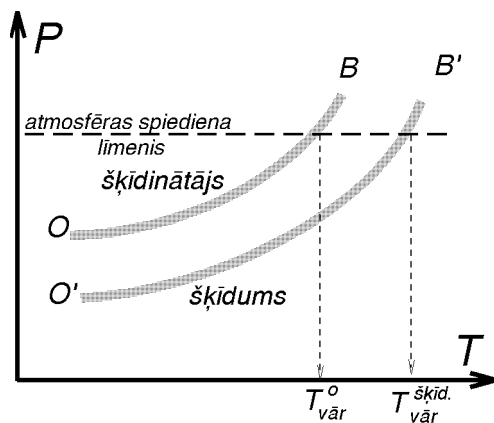
**Šķīdinātāja un šķīduma viršanas temperatūras.** Šķīduma viršanas temperatūra, tāpat kā tā sasalšanas temperatūra atšķiras no tīra šķīdinātāja viršanas temperatūras. Lai to saprastu, vispirms konstatēsim, pie kādiem nosacījumiem sākas šķīduma viršana.

Ja karsējam kādu šķīdumu, šķīdinātāja molekulu iztvaikošana no šķīduma virsmas notiek jebkurā temperatūrā un tās intensitāte pieaug līdz ar temperatūras paaugstināšanu.

Viršana no vienkāršas iztvaikošanas atšķiras ar to, ka šķīdinātāja tvaiku burbuli sāk izdalīties no visa šķīduma tilpuma, tādēļ viršana kļūst iespējama tajā momentā, kad šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens burbulī sasniedz atmosfēras spiedienu, jo tad atmosfēras spiediens vairs nespēj iespiest tvaika burbuli atpakaļ šķīdrajā fāzē. Līdz ar to

*šķīduma viršanas temperatūra ir tā temperatūra, kurā šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens sasniedz atmosfēras spiedienu.*

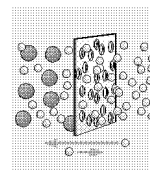
Grafiski šķīduma viršanas temperatūra ir meklējama kā tā punkta abscisa, kurā šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens sasniedz atmosfēras spiedienu (sk. VI.4. att.). Tīram šķīdinātājam tas ir punkts B.



VI.4. att. Šķīduma viršanas temperatūras paaugstināšanās salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju

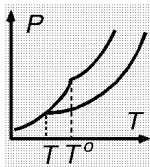
Savukārt šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs šķīduma jebkurā temperatūrā ir zemāks nekā virs tīra šķīdinātāja. Šī iemesla dēļ šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena līkne  $O'B'$  virs šķīduma krusto atmosfēras spiediena līmeni punktā  $B'$ , kuram atbilst augstāka temperatūra.

Citiem vārdiem sakot, sakarā ar to, ka šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena līkne šķīdumam atrodas zemāk nekā tīram



*Molālā koncentrācija atšķirībā no molārās rāda izšķīdušās vielas daudzumu noteiktā šķīdinātāja daudzumā - 1 kg. Molālo koncentrāciju praksē lieto retāk, jo tā nav ērta aprēķinos. Tomēr jāievēro, ka daudzas šķīdumu īpašības ir proporcionālas izšķīdušās vielas molālajai, nevis molārajai koncentrācijai.*

*Šķīdums uzvārās tad, kad šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens burbulī sasniedz atmosfēras spiedienu un atmosfēras spiediens vairs nespēj iespiest tvaika burbuli atpakaļ šķīdrajā fāzē.*



Ebulioskopiskā konstante raksturo tikai šķīdinātāju un nav atkarīga no izšķīdušās vielas. Tā ir vienāda ar viršanas temperatūras paaugstinājumu jebkura neelektrolīta vienmolālā šķīdumā.

šķīdinātājam, tajā temperatūrā, kurā tīrs šķīdinātājs sāk vārīties, šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs šķīduma vēl nesasniedz atmosfēras spiedienu – lai sāktu vārīties šķīdums, karsēšana jāturpina līdz augstākai temperatūrai.

Līdzīgi, kā tas bija ar sasaldēšanas temperatūras pazeminājumu, arī viršanas temperatūras paaugstinājums dažādos vienas un tās pašas vielas šķīdumos pieaugs līdz ar koncentrācijas pieaugumu, bet salīdzinot vienādas koncentrācijas elektrolīta un neelektrolīta šķīdumus, būs lielāks elektrolīta šķīdumā, kurā tās pašas kopējās koncentrācijas gadījumā ir vairāk daļiņu.

Viršanas temperatūras paaugstinājumu ar izšķīdušās vielas koncentrāciju arī apraksta Otrais Raula likums. Vienādojums, kas saista viršanas temperatūras paaugstinājumu ar šķīduma koncentrāciju, ir analogs tam, kāds apraksta sasaldēšanas temperatūras pazeminājumu:

$$\Delta T_v = i \times K_{eb} \times C_m,$$

kur  $\Delta T_v$  ir šķīduma un tīra šķīdinātāja viršanas temperatūras starpība,  $K_{eb}$  ir šķīdinātāja *ebulioskopiskā* konstante.

Šķīdinātāja **ebulioskopiskā konstante** rāda, kāds būs viršanas temperatūras paaugstinājums vienmolālā neelektrolīta šķīdumā. Tāpat kā krioskopiskā konstante, arī ebulioskopiskā konstante raksturo tikai šķīdinātāju un nav atkarīga no izšķīdušās vielas.

### Krioskopijas un ebulioskopijas praktiskā izmantošana.

No abām metodēm biežāk tiek izmantota krioskopija. Tam ir vairāki iemesli.

Pirmkārt, viena un tā paša šķīdinātāja krioskopiskā konstante vienmēr ir lielāka nekā ebulioskopiskā, t.i., sasaldēšanas temperatūra ir jutīgāka pret šķīduma koncentrāciju nekā viršanas temperatūra.

Otrkārt, ebulioskopijā ir sliktāka rezultātu atkārtotamība nekā krioskopijā. Tas ir saistīts ar t.s. *pārkaršanu* – šķīdums it kā "aizmirst" sākt vārīties, kad viršanas temperatūra jau ir sasniegta, un praktiski uzvārās nedaudz augstākā temperatūrā.

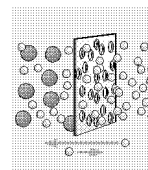
Treškārt, ne visas vielas, kas iztur šķīduma sasaldēšanu, pacietīs arī tā uzvārīšanu (piem., olbaltumvielas u.c. bioloģisko šķīdumu komponenti).

Var izšķirt 4 galvenos krioskopijas un ebulioskopijas pielietojumus:

1. *Neelektrolītu kvantitatīvā analīze.* Neelektrolītiem  $i = 1$ , tādēļ nepieciešams tikai izmērīt  $\Delta T_{sas.}$  vai  $\Delta T_v$ , un, zinot attiecīgi šķīdinātāja  $K_{kr}$  vai  $K_{eb}$  vērtības, no vienādojuma (3) var viegli izrēķināt izšķīdinātās vielas molālo koncentrāciju:

$$C_m = \frac{\Delta T_{sas.}}{K_{kr}} \quad \text{vai} \quad C_m = \frac{\Delta T_{sas.}}{K_{eb}}.$$

Tālāk var aprēķināt molaritāti precīzi vai sakarā ar to, ka atšķaidītos šķīdumos  $C_m \approx C_M$ , var uzskatīt, ka šķīduma molaritāte ir aptuveni noteikta.



2. *Neelektrolītu molmasu noteikšana.* Parastu savienojumu molmasas var viegli izrēķināt bez eksperimentu veikšanas, jo savienojuma formula un tajā ietilpstošo elementu atommasas ir zināmas. Savienojuma molmasu ir nepieciešams noteikt eksperimentāli jaunsintezētiem savienojumiem vai polimēriem, t.i., tajos gadījumos, kad savienojuma molekulas precīza formula nav zināma. Ja pētāmā viela ir polimērs, tad parasti ir zināma tā fragmenta formula, kuram daudzkārt atkārtojoties veidojas polimēra makromolekula, bet nav zināms, cik šādu fragmentu ietilpst makromolekulas sastāvā.

Lai varētu noteikt izšķīdušās vielas molmasu, tās molālo koncentrāciju izteiksim šādi:

$$C_m = \frac{m \times 1000}{M \times m_o},$$

kur  $m$  – izšķīdušās vielas masa, g,  
 $M$  – izšķīdušās vielas molmasa g/mol,  
 $m_o$  – šķīdinātāja masa, g.

Ievietojot iegūto izteiksmi II Raula likuma izteiksmē, iegūstam:

$$\Delta T_{sas.} = \frac{m \times 1000}{M \times m_o} \times K_{kr} \quad \text{jeb} \quad M = \frac{m \times 1000}{\Delta T_{sas.} \times m_o} \times K_{kr}.$$

Tādējādi, ja zināma izšķīdušās vielas masa un šķīdinātāja masa, un  $\Delta T$  tiek izmērīts, tad molmasa atrodama ļoti vienkārši.

3. *Elektrolītu disociācijas pakāpes noteikšana.* Lai noteiktu elektrolīta disociācijas pakāpi  $\alpha$ , pagatavo zināmas koncentrācijas elektrolīta šķīdumu un izmēra tā sasalšanas vai viršanas temperatūru, bet pēc tam saskaņā ar Otro Raula likumu atrod izotoniskā koeficienta  $i$  vērtību – tā kā

$$\Delta T_{sas.} = i \times K_{kr} \times C_m,$$

izotonisko koeficientu varam izteikt šādi:

$$i = \frac{\Delta T_{sas.}}{K_{kr} C_m}.$$

Ja  $\Delta T_{sas.}$  tiek izmērīts, pagatavotā šķīduma koncentrācija ir zināma un krioskopiskās konstantes vērtība tiek atrasta tabulās, tad izotoniskais koeficients  $i$  ir vienīgais nezināmais izteiksmē – un to var aprēķināt.

Tālāk, izmantojot sakarību

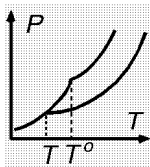
$$i = 1 + \alpha(m - 1),$$

var izteikt un aprēķināt disociācijas pakāpi:

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}.$$

4. Krioskopiju var izmantot arī šķīdumu *osmotiskā spiediena noteikšanai* (sk. tālāk).

*Krioskopiju un ebullioskopiju var izmantot neelektrolītu kvantitatīvajai analīzei un to molmasu noteikšanai, elektrolītu disociācijas pakāpes atrašanai un osmotiskā spiediena mērīšanai.*



Osmoze notiek, ja membrāna laiž cauri tikai šķīdinātāja molekulas, bet aiztur izšķīdušās vielas daļiņas. Šķīdinātāja plūsma cauri membrānai ir lielāka uz to pusi, kur šķīdinātāja ir mazāk, t.i., virzienā no tīra šķīdinātāja uz šķīdumu.

### VI.3. OSMOZE UN OSMOTISKAIS SPIEDIENS

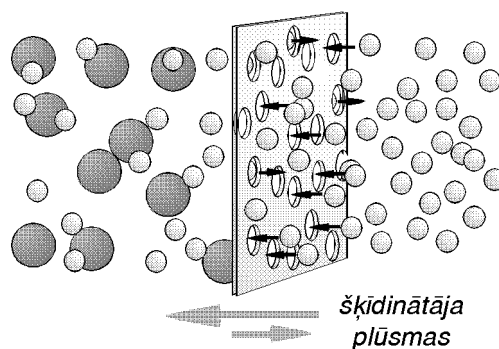
Par **osmozi** sauc šķīdinātāja difūziju caur puscaurlaidīgu membrānu.

**Puscaurlaidīga membrāna** ir tāda membrāna, kas pieļauj viena veida daļiņu iziešanu caur to, bet aiztur cita veida daļiņas.

Membrānas var būt puscaurlaidīgas dažādā nozīmē, tādēļ, ja tiek pieminēta puscaurlaidīga membrāna, vienmēr vispirms jāzina, kādas daļiņas membrāna laiž cauri, kādas aiztur. Var būt membrānas, kas laiž cauri viena veida molekulas, bet aiztur citas, var būt arī tādas, kas laiž cauri vienas zīmes jonus, bet aiztur pretējās zīmes jonus utt.

Attiecībā uz osmozi termins "puscaurlaidīga membrāna" nozīmē, ka membrāna laiž cauri tikai šķīdinātāja molekulas, bet aiztur izšķīdušās vielas daļiņas, vienalga – molekulas vai jonus. Uzskatāmības labad varam pieņemt, ka izšķīdušās vielas daļiņu izmērs ir tik liels, ka tās ir lielākas par membrānas atverēm (patiesībā tas nav obligāti), tādēļ izšķīdušās vielas daļiņas membrānai cauri izklūt nevar (sk. VI.5. att.).

Pieņemsim, ka puscaurlaidīga membrāna sadala trauku divās daļēs un trauka labajā pusē ir ieliets tīrs šķīdinātājs, bet kreisajā – šķīdums. Saskaņā ar membrānas definējumu šķīdinātāja molekulas var brīvi pārvietoties cauri membrānai abos virzienos, bet izšķīdinātās vielas daļiņas izklūt cauri membrānai nevar.



VI.5. att. Osmozes rašanās

Katrai atsevišķai šķīdinātāja molekulai ir vienlīdz liela varbūtība iziet cauri membrānai gan no labās puses uz kreiso, gan pretējā virzienā. Šķīdinātāja molekulu koncentrācija trauka labajā pusē (tīrā šķīdinātājā) ir lielāka nekā trauka kreisajā pusē (šķīdumā). Šī iemesla dēļ šķīdinātāja molekulu plūsma no labās puses uz kreiso būs lielāka nekā no kreisās puses uz labo. Tā rezultātā notiks šķīdinātāja pārvietošanās virzienā no tīra šķīdinātāja uz šķīdumu.

Šķīdinātāja pārvietošanās turpināsies tik ilgi, kamēr vien pastāvēs izšķīdušās vielas koncentrāciju atšķirības abās membrānas pusēs. Ja vienā trauka daļā ir tīrs šķīdinātājs, tad tas praktiski nozīmē, ka notiek nepārtraukta šķīdinātāja molekulu

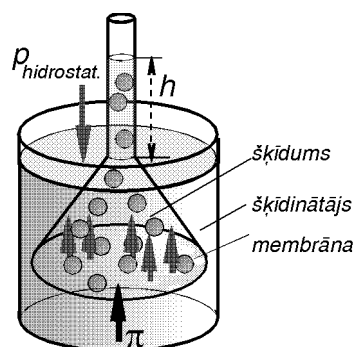
pārvietošanās cauri membrānai uz šķīdumu – tā kā izšķīdinātā viela membrānai cauri izkļūt nevar, koncentrāciju starpība starp membrānas pusēm pastāvēs vienmēr.

Osmoze ir cēlonis tam, kādēļ augu saknes uzsūc ūdeni no augsnes – šūnāpvalki ir puscaurlaidīgas membrānas, un to, iekšpusē atrodas vielas, kuras šīm membrānām cauri izkļūt nevar, tādēļ arī ūdens molekulas pārvietojas no augsnes augu saknēs.

Osmozes ceļā pārvietojoties cauri membrānai, šķīdinātāja molekulas izdara spiedienu uz membrānu. Šis spiediens tiek saukts par **osmotisko spiedienu** un to apzīmē ar burtu  $\pi$  (dažās grāmatās osmotiskā spiediena apzīmējums ir arī  $p_{osm.}$ ).

Osmotiskais spiediens vienmēr ir vērsts virzienā no mazākās koncentrācijas šķīduma (vai tīra šķīdinātāja) uz lielākās koncentrācijas šķīdumu.

Osmotisko spiedienu eksperimentāli mēri ar **osmometra** palīdzību (sk. VI.6. att.).



VI.6.att. Osmotiskā spiediena mērīšana ar osmometru

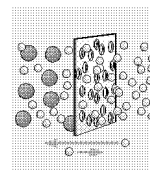
Osmometra ārējā traukā tiek ieliets tīrs šķīdinātājs, iekšējā – šķīdums. Iekšējā trauka dibens tiek aizstāts ar puscaurlaidīgu membrānu, piemēram, celofāna (nejaukt ar polietilēnu!) plēvi. Tā kā šķīdinātāja koncentrācija ārējā traukā ir lielāka, sākas osmozes process – šķīdinātāja molekulas no ārējā trauka sāk pārvietoties cauri membrānai virzienā uz iekšējo trauku. Šī šķīdinātāja molekulu plūsma rada osmotisko spiedienu, kurš ir vērsts virzienā no apakšas uz augšu.

Šķīdinātāja daudzuma palielināšanās iekšējā traukā izraisa šķidrums līmeņa celšanos tajā. Šķīdinātāja līmenis iekšējā traukā tomēr nepaaugstinās bezgalīgi, bet nostājas zināmā augstumā  $h$  attiecībā pret līmeni ārējā traukā. Šķidrums līmeņa stabilizēšanās notiek tad, kad šķidrums staba hidrostatiskais spiediens, kurš ir vērsts vertikāli uz leju, ir kļuvis vienāds ar osmotisko spiedienu un tie abi viens otru līdzsvaro.

Ja izmērām šķidrums staba augstumu  $h$ , varam aprēķināt hidrostatisko spiedienu  $P_{hidr.}$ , ar kādu šķidrums stabs spiež uz savu pamatni:

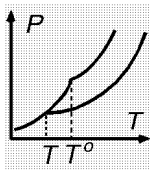
$$P_{hidr.} = \rho gh,$$

kur  $\rho$  – šķidrums blīvums,



*Osmozē šķīdinātāja molekulu plūsma virzienā no tīra šķīdinātāja uz šķīdumu ir lielāka nekā pretējā virzienā. Nevienādo plūsmu dēļ uz membrānu darbojas spiediens, ko sauc par osmotisko spiedienu.*

*Osmotiskais spiediens vienmēr ir vērsts virzienā no mazākās koncentrācijas šķīduma (vai tīra šķīdinātāja) uz lielākās koncentrācijas šķīdumu.*



Osmotiskā spiediena skaitliskā vērtība ir proporcionāla izšķīdušās vielas koncentrācijai.

$g$  – brīvās krišanas paātrinājums,  
 $h$  – šķīduma staba augstums.

Tā kā šķīduma līmenis vairs nemainās, varam būt pārliecināti, ka osmotiskā spiediena skaitliskā vērtība ir tikpat liela kā hidrostatiskā spiediena skaitliskā vērtība.

Tātad osmotiskā spiediena mērīšana pamatojas uz to, ka osmotiskais spiediens tiek līdzsvarots ar citu – hidrostatisko spiedienu, kas vērsts pretējā virzienā un kura skaitliskā vērtība ir vienāda ar osmotisko spiedienu, kad ir sasniegts līdzsvars, t.i., kad šķīduma staba līmenis vairs nepārvietojas.

**Osmotiskā spiediena aprēķināšana.** Pētot osmotiskā spiediena atkarību no izšķīdušās vielas koncentrācijas, J. van't Hofa konstatēja, ka

*osmotiskais spiediens pieaug proporcionāli izšķīdušās vielas koncentrācijai.*

Viņš pamanīja arī osmotiskā spiediena likumību analogiju ar gāzu likumiem, kā rezultātā tika izvests **van't Hofa likums**. Likums saista izšķīdinātās vielas koncentrāciju ar šķīduma osmotisko spiedienu.

Izsekosim van't Hofa likuma izveduma gaitai. Šajā nolūkā vispirms uzrakstīsim universālo gāzes stāvokļa vienādojumu:

$$pV = nRT,$$

kur  $p$  – gāzes spiediens, Pa,  
 $V$  – gāzes tilpums, m<sup>3</sup>,  
 $n$  – gāzes daudzums molos,  
 $R$  – universālā gāzu konstante,  
 8,314 J/mol K  
 $T$  – temperatūra, K.

Izdalīsim abas universālā gāzes stāvokļa vienādojuma puses ar tilpumu

$$p = \frac{n}{V} \times RT$$

Attiecība  $n/V$  – molu skaita daļījums ar tilpumu – ir vielas molu skaits tilpuma vienībā, ko ķīmijā sauc par molaritāti  $C_M$ . Atšķirība ir tikai tā, ka gāzes tilpums SI sistēmā tiek mērīts kubikmetros, bet ķīmijā šķīdumu molaritāti definē kā molu skaitu litrā. Tādēļ, ja gribam aizstāt  $n/V$  ar  $C_M$ , jāievieš koeficients 1000:

$$p = 1000 \times C_M RT, \quad [\text{Pa}].$$

Kā redzam, spiediens gāzē ir proporcionāls gāzes molaritātei. Saskaņā ar van't Hofa eksperimenta rezultātiem arī osmotiskais spiediens šķīdumos ir proporcionāls šķīduma molaritātei.

Izrādījās arī, ka proporcionalitātes koeficients starp šķīduma molaritāti un tā osmotisko spiedienu tiešām ir vienāds ar universālo gāzu konstanti  $R$ , tādēļ osmotisko spiedienu neelektrolītu šķīdumos var aprēķināt kā

$$\pi = 1000 \times C_M RT, \quad [\text{Pa}].$$

Šī izteiksme ir van't Hofa likuma matemātiskā forma. van't Hofa likuma izteiksmi parasti pieraksta bez koeficienta 1000:

$$\pi = C_M RT, \quad [\text{kPa}] .$$

tikai tādā gadījumā jāievēro, ka osmotiskais spiediens ir aprēķināts kilopaskālos (kPa) .

Elektrolītu šķīdumos osmotiskais spiediens, tāpat kā pārējās koligatīvās īpašības, ir lielāks nekā tādas pašas koncentrācijas neelektrolītu šķīdumos, jo ir lielāks izšķīdušās vielas daļiņu skaits. Tādēļ arī van't Hofa likuma izteiksmē jāievēd izotoniskais koeficients, un likuma matemātiskā forma kļūst šāda:

$$\pi = i C_M RT \quad [\text{kPa}] .$$

Pamatojoties uz to, ka osmotiskais spiediens šķīdumos mainās pēc tiem pašiem likumiem kā mehāniskais spiediens gāzēs, van't Hofa likumu vārdos var formulēt šādi:

*izšķīdusī viela šķīdumā rada tikpat lielu osmotisko spiedienu, cik lielu mehānisko spiedienu tā radītu gāzes fāzē, ja tā tajā pašā temperatūrā ieņemtu tilpumu, kas vienāds ar šķīduma tilpumu.*

*Izšķīdusī viela šķīdumā rada tikpat lielu osmotisko spiedienu, cik lielu mehānisko spiedienu tā radītu gāzes fāzē, ja tā tajā pašā temperatūrā ieņemtu tilpumu, kas vienāds ar šķīduma tilpumu.*

Likums ļauj aprēķināt osmotisko spiedienu, ja zināma šķīduma koncentrācija. Tādiem šķīdumiem, kuros izšķīdušo vielu koncentrācija nav zināma un van't Hofa likumu tieši izmantot nevar, osmotisko spiedienu var noteikt ar krioskopiju.

**Krioskopijas izmantošana osmotiskā spiediena noteikšanai.** Ja šķīdumā ir vairāki komponenti (izšķīdušās vielas), tad katrs no tiem piedalās osmotiskā spiediena veidošanā, un tādēļ šķīduma osmotiskais spiediens faktiski summējas no atsevišķo izšķīdušo vielu osmotiskajiem spiedieniem:

$$\pi = (i_1 C_1 + i_2 C_2 + \dots + i_k C_k) \times R T = \sigma \sum i_k C_k \times R T .$$

Bieži vien – it īpaši bioloģiskos šķīdumos (asinis, urīns utt.) atsevišķo komponentu izotoniskie koeficienti un koncentrācijas nav zināmas, tādēļ osmotisko spiedienu nav iespējams aprēķināt, tieši izmantojot van't Hofa likumu.

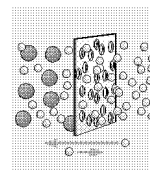
Tādā gadījumā var krioskopiski noteikt tā saucamo šķīduma **osmolaritāti**, kura faktiski ir visu izšķīdušo vielu izotonisko koeficientu un to koncentrāciju reizinājumu summa:

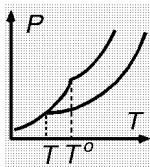
$$C_{osm} = \sum i_k C_k .$$

Osmolaritāti nosaka, izmērot bioloģiskā šķīduma sasaldšanas temperatūras pazeminājumu  $\Delta T_{sas}$ . salīdzinājumā ar tīru ūdeni un izmantojot Otro Raula likumu:

$$C_{osm} = \frac{\Delta T}{K_{kr}} .$$

Ievietojot osmolaritātes lielumu  $C_{osm}$  van't Hofa likuma izteiksmē, iegūst pareizu osmotiskā spiediena vērtību.





Izotoniskā vidē dzīvā šūna atrodas osmotiskā līdzsvarā. Vienāds ūdens daudzums laika vienībā difundē šūnā, tikpat atgriežas no šūnas vidē.

## VI.4. OSMOTISKĀ SPIEDIENA BIOLOĢISKĀ LOMA

Osmozes parādībām ir ļoti liela nozīme dzīvnieku un augu dzīvības procesos. Šūnapvalki ir puscaurlaidīgas membrānas – tie laiž cauri ūdens molekulas, izšķīdinātas mazmolekulāro vielu molekulas un jonus, bet aiztur lielākas daļiņas.

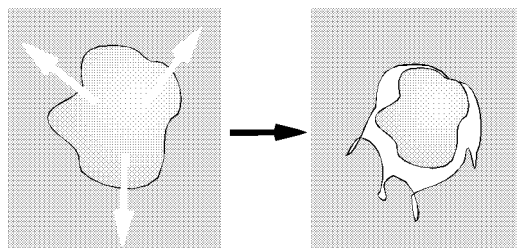
Dzīvajām šūnām nokļūstot šķidrās vidēs, ir ārkārtīgi būtiski, cik liels osmotiskais spiediens ir vidē salīdzinājumā ar to osmotisko spiedienu, kāds ir šūnā. Kā varam iedomāties, mums jāaplūko 3 gadījumi, kad vides osmotiskais spiediens ir vienāds, lielāks vai mazāks par to, kāds ir šūnas iekšienē.

**Šūna izotoniskā vidē.** Ja divu šķīdumu osmotiskie spiedieni ir vienādi, tad šādus šķīdumus sauc par *izotoniskiem*. Šūnai nonākot *izotoniskā vidē*, t.i., tādā, kuras osmotiskais spiediens ir vienāds ar osmotisko spiedienu šūnas iekšienē ( $\pi_{\text{vides}} = \pi_{\text{šūnā}}$ ), šūna jau uzreiz ir osmotiskā līdzsvarā ar vidi – t.i., cik daudz ūdens laika vienībā difundē šūnā, tikpat daudz no šūnas iziet. Šādā šķīdumā šūnas stāvoklis nemainās.

Ir ļoti būtiski, lai zāļu šķīdumi, kurus izmanto intravenozām injekcijām, būtu izotoniski cilvēka asinīm, kuru osmotiskais spiediens ir 780 kPa jeb 7,7 atmosfēras. To panāk, zāļu preparātus šķīdinot t.s. *fizioloģiskajā šķīdumā* – 0,9% NaCl šķīdumā, kurš ir izotonisks asinīm.

**2. Šūna hipertonskā vidē.** *Hipertonskā vide* ir tāds šķīdums, kura osmotiskais spiediens ir lielāks nekā šūnā ( $\pi_{\text{vides}} > \pi_{\text{šūnā}}$ ). Kā zinām, osmotiskais spiediens ir proporcionāls izšķīdušās vielas koncentrācijai. Tātad, ja vide ir hipertonskā, tas nozīmē, ka izšķīdušās vielas koncentrācija (vai vairāku izšķīdušo vielu summārā daļiņu koncentrācija) ārējā šķīdumā ir lielāka nekā šūnas iekšienē.

Šūnu membrānas ir puscaurlaidīgas – izšķīdušās vielas no ārpuses šūnā iekļūt nevar, tādēļ, lai koncentrācijas izlīdzinātos, ūdens no šūnas cauri šūnas membrānām virzās uz vidi – šūna zaudē ūdeni un it kā izžūst.<sup>1</sup> Iekšējais protoplazmas slānis saraujas ātrāk nekā šūnas membrāna, tādēļ tas atraujas no šūnas ārēja apvalka un šūna iet bojā (sk.VI.7.att.).



VI.7.att. Šūna hipertonskā vidē

<sup>1</sup> Šūnas atūdeņošanas, nokļūstot hipertonskā vidē, sauc arī par *plazmolīzi*.

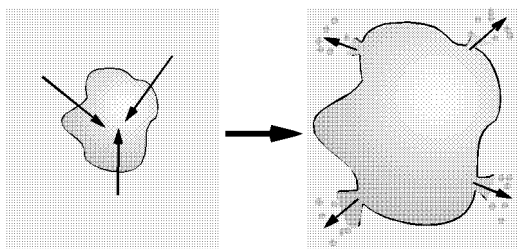


Hipertoniskiem šķidrumiem ir virkne izmantošanas veidu. Dažādu augu ekstraktus gan zāļu, gan alkoholisko un bezalkoholisko dzērienu pagatavošanai iegūst, ievietojot augus spirtā. Spirts ir hipertoniska vide un "izvelk" no augiem ūdeni līdz ar tām izšķīdušajām vielām, kuras ir spējīgas izklūt cauri šūnu membrānām.

Vārot ievārījumu, cukurs tiek pielikts ne tikai garšai, bet arī tādēļ, ka cukura sīrups ir hipertoniska vide un iznīcina mikroorganismus, kuri varētu izraisīt produkta bojāšanos. Ja cukura pielikts par maz, ievārījums sāks bojāties. Hipertoniska vide tiek izmantota arī citā produktu uzglabāšanas veidā – to sāļšanā.

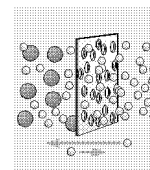
Karalaika apstākļos, kad bija liels medikamentu trūkums, ievainoto brūces apmazgāja ar 10 % sāls šķīdumu, un tās nestrutoja.

**3. Šūna hipotoniskā vidē.** *Hipotoniska vide* ir tāda, kurā osmotiskais spiediens ir mazāks nekā šūnas iekšienē ( $\pi_{\text{vides}} < \pi_{\text{šūnā}}$ ). Ja vidē ir mazāks osmotiskais spiediens, tas vienlaikus nozīmē, ka vidē ir arī mazāka izšķīdušo vielu koncentrācija nekā šūnas iekšienē. Izšķīdušās vielas cauri šūnas apvalkam izklūt vidē nevar, tādēļ, lai izlīdzinātos koncentrācijas, ūdens no vides cauri membrānai dodas iekšā šūnā, šūna uzpūšas un visbeidzot var pat pārplīst<sup>1</sup> (sk.VI.8. att.).



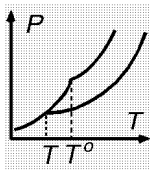
VI.8.att. Šūna hipotoniskā vidē

Hipotoniskos šķīdumos atrodas augu saknes – augsnē esošais ūdens satur daudz mazāk izšķīdušo vielu nekā šķidrums augu šūnās. Tieši šī iemesla dēļ augu saknes spēj osmozes ceļā uzsūkt ūdeni. Uzsūktais ūdens augu šūnās rada iekšēju spiedienu, tādēļ augi ir stingri, tvirti un spēj noturēties vertikāli. Ja iztvaikošanas dēļ augs zaudē vairāk ūdens nekā osmozes ceļā uzsūc (piemēram, augsnē ūdens ir par maz, vai arī ir ļoti karsts), šis spiediens zūd, augi kļūst ļengani, novīst.



Hipertoniskā vidē dzīvā šūna zaudē ūdeni.

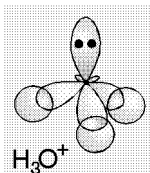
<sup>1</sup> Šo parādību sauc arī par *hemolīzi*.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Ko nozīmē jēdziens "koligatīvās īpašības"?
2. Ar ko atšķiras jēdzieni "šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens" un "šķīdinātāja tvaika spiediens"?
3. Kādēļ vienādas koncentrācijas elektrolītu un neelektrolītu šķīdumu koligatīvās īpašības ir atšķirīgas?
4. Ko izsaka izotoniskais koeficients? Kā tas saistīts ar elektrolītu un neelektrolītu koligatīvo īpašību intensitāti?
5. Kāda izotoniskā koeficienta vērtība jāizmanto ļoti atšķaidītam KCl šķīdumam?
6. Cik liels ir izotoniskais koeficients  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  šķīdumam, ja nātrija sulfāta šķīstamā disociācijas pakāpe ir 0,92?
7. Kādēļ izotoniskā koeficienta vērtība viena un tā paša elektrolīta dažādas koncentrācijas šķīdumiem ir atšķirīga?
8. Kā izskaidrot to, ka šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs tīra šķīdinātāja un virs šķīduma ir atšķirīgs?
9. Kāda izšķīdušas vielas koncentrācija ietekmē šķīdinātāja piesātināta tvaika spiedienu virs šķīduma? Formulējiet Pirmo Raula likumu.
10. Attēlojiet ūdens fāžu diagrammu.
11. Ūdens fāžu diagrammā uz ordinātu ass atlikts spiediens, uz abscisu ass – temperatūra. Kāda spiediena atkarību no temperatūras parāda a) līkne, kas ūdens fāžu diagrammā atdala cietā ūdens apgabalu no gāzveida ūdens apgabala, b) līkne, kas ūdens fāžu diagrammā atdala šķīdru ūdens apgabalu no gāzveida ūdens apgabala?
12. Kādēļ šķīduma piesātināta tvaika spiediena līkne fāžu diagrammā novietota zemāk par tīra šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena līkni?
13. Kādēļ šķīduma sasalšanas temperatūra meklējama pēc cietās un šķidrās fāzes piesātināta tvaika spiediena līkņu krustpunkta?
14. Pamatojoties uz fāžu diagrammu, paskaidrojiet, kādēļ šķīdums sasilst zemākā temperatūrā nekā tīrs šķīdinātājs.
15. Kādam nolūkam praktiski izmanto to, ka šķīdums sasilst zemākā temperatūrā nekā tīrs šķīdinātājs?
16. Kā fāžu diagrammā atrast šķīduma viršanas temperatūru?
17. Kādēļ augstu kalnos ūdens vārās zemākā temperatūrā?
18. Lai ātri iztvaicētu šķīdinātāju no termiski nestabilu vielu šķīdumiem, šķīdumus vāra pazeminātā spiedienā. Kādēļ?
19. Daudziem Rietumu automobiļiem motora ventilators ieslēdzas tikai tad, kad temperatūra automobiļa radiatorā jau ir sasniegusi 100 °C. Kādēļ tas motoram nav bīstami?
20. Ko izsaka krioskopiskā konstante un ko – ebullioskopiskā konstante?
21. Vai krioskopiskā un ebullioskopiskā konstante ir atkarīga no šķīdinātāja vai izšķīdušas vielas īpašībām?
22. Kas ir molālā koncentrācija?
23. Kādēļ atšķaidītos šķīdumos var pieņemt, ka molārā un molālā koncentrācija ir vienāda?
24. Kura no koncentrācijām – molārā vai molālā – vienam un tam pašam šķīdumam ir lielāka?
25. Kādam nolūkam izmanto krioskopiju un ebullioskopiju?
26. Ūdens krioskopiskā konstante ir 1,86 deg×kg/mol, bet ebullioskopiskā – 0,52 deg×kg/mol. Kura no metodēm ir jutīgāka – krioskopija vai ebullioskopija? Cik liela ir mazākā neelektrolīta molārā koncentrācija, kuru ir iespējams konstatēt ar krioskopijas metodi, ja temperatūras pazeminājumu var izmērīt ar precizitāti līdz vienai grāda simtdaļai? Vai krioskopija ir piemērota precīzai kvantitatīvai analīzei?

27. Pamatojiet, kā krioskopiski var noteikt izšķīdušās vielas koncentrāciju un kādēļ to var noteikt tikai neelektrolītiem. Ja šo metodi izmantotu elektrolīta šķīdumam, kāds lielums faktiski tiktu noteikts koncentrācijas vietā?
28. Pamatojiet, kā krioskopiski var noteikt neelektrolīta molmasu.
29. Pamatojiet, kā krioskopiski var noteikt elektrolītu šķīstamo disociācijas pakāpi.
30. Kas ir osmoze? Kas ir osmotiskais spiediens?
31. Kādēļ rodas osmotiskais spiediens?
32. Lai praktiski noteiktu osmotisko spiedienu, to līdzsvaro ar kādu citu spiedienu. Ar kādu?
33. Aplūkojiet zīmējumu par osmotiskā spiediena mērīšanu un pamatojiet, kādēļ atmosfēras spiediens neietekmē osmotiskā spiediena mērījumus.
34. Kāda ir sakarība starp osmotisko spiedienu un izšķīdušās vielas koncentrāciju? Uzrakstiet van't Hofa likuma matemātisko izteiksmi un formulējiet likumu vārdos.
35. No kurienes rodas skaitlis 1000 van't Hofa likuma izteiksmē?
36. Aprēķiniet  $\text{NiCl}_2$  šķīduma osmotisko spiedienu 25 °C temperatūrā, ja šis šķīdums sasilst  $-0,84$  °C temperatūrā un  $\text{NiCl}_2$  šķīstamā disociācijas pakāpe tajā ir 89% .
37. Kurš šķīdums – kālija hidroksīda vai nātrija sulfāta šķīdums sasilst zemākā temperatūrā, ja to molaritātes ir vienādas?
38. Zināms, ka asins osmotiskais spiediens ir 780 kPa. Aprēķiniet, cik lielai jābūt glikozes ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) molaritātei un tās masas daļai šķīdumā, lai tā osmotiskais spiediens būtu tikpat liels un to varētu izmantot injekcijām.
39. Sērskābes masas daļa šķīdumā ir 7 %. Aprēķiniet šķīduma viršanas temperatūru, sasaldšanas temperatūru un osmotisko spiedienu, ja sērskābes šķīstamā disociācijas pakāpe šādā šķīdumā ir 92% un šķīduma blīvums  $\rho = 1,04$  g/ml.
40. Aprēķiniet ūdens šķīduma sasaldšanas temperatūru, ja tā viršanas temperatūra ir 100,37 °C.
41. Aprēķiniet slāpekļskābes šķīstamo disociācijas pakāpi tās 0,51 molārā šķīdumā, ja ir zināms, ka šā šķīduma osmotiskais spiediens 39 °C temperatūrā ir 2210 kPa.
42. Aprēķiniet polivinilspirta  $(-\text{CH}_2-\text{CHOH}-)_n$  vidējo molmasu un polimerizācijas pakāpi  $n$ , ja šķīdums, kura 1 litrs satur 197 gramus šīs vielas, sasilst  $-0,369$  °C temperatūrā.
43. Etanola ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) masas daļa šķīdumā ir 8 % un tā blīvums  $\rho = 0,985$  g/ml. Aprēķiniet šķīduma sasaldšanas temperatūru.
44. Sarindojiet sasaldšanas temperatūras pieaugšanas secībā sekojošu vielu vienādas molaritātes šķīdumus:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ , glikoze ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), etiķskābe  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
45. Vietās, kur automašīnas nebrauc, gadās ieraudzīt, ka, salaužot asfaltu, tam cauri ir izaugusi, piemēram, pienene. Kā tas iespējams?
46. Ne visiem garšo ļoti saldi ievārijumi. Tomēr, ja cukura pieliek par maz, tie sabojājas. Kādēļ?
47. Gatavojot liķierus, nespīstus augļus mēdz ievietot spirtā. Kādēļ tie pēc kāda laika it kā izžūst un sačokurojas?



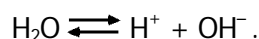
## VII. SKĀBES UN BĀZES

Esam dzirdējuši jēdzienus "skābe" un "bāze", "skāba vai bāziska vide". Zinām, ka vide var būt stipri skāba, bāziska, neitrāla utt., taču līdz šim neprotam vides skābumu raksturot kvantitatīvi.

Šajā grāmatas nodaļā iepazīsimies ar vides skābuma kvantitatīvo mēru pH, uzzināsim, kā vides skābumu iespējams uzturēt nemainīgu un sapratīsim, ka skābas vai bāziskas īpašības piemīt ne tikai tām vielām, kas pieder pie skābju vai bāzu klasēm.

### VII.1. ŪDEŅRAŽA EKSPONENTS pH

**Ūdens disociācija.** Ūdens ir ārkārtīgi vājš elektrolīts, tomēr tas niecīgā mērā disociē, un tā disociācijas vienādojums ir<sup>1</sup>



Ūdens disociācijas konstantes izteiksme ir:

$$K_{dis.} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]_{nedis.}}$$

25 °C temperatūrā ūdens disociācijas konstantes skaitliskā vērtība ir

$$K_{dis.25^\circ C} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

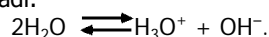
*Ūdens disociācijas konstantes izteiksmē nedisociēto ūdens molekulu koncentrāciju var aizstāt ar ūdens molekulu kopējo koncentrāciju, jo ūdens disociācija notiek niecīgā mērā.*

un tā pieaug, temperatūru paaugstinot. Tas, ka ūdens disociācijas konstantes skaitliskā vērtība ir ļoti mazs lielums, norāda, ka ūdens disociācija notiek niecīgā mērā, tādēļ varam ūdens disociācijas konstantes izteiksmē aizstāt nedisociēto ūdens molekulu koncentrāciju ar ūdens molekulu kopējo koncentrāciju.

Ūdens molekulu kopējo koncentrāciju ūdenī varam atrast, zinot, ka 1 litra ūdens masa ir 1000 g un ūdens molmasa ir 18 g/mol, tādēļ ūdens molārā koncentrācija pašā ūdenī ir:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18} = 55,5(5) \text{ mol/l.}$$

<sup>1</sup>Tā kā ūdeņraža jons faktiski ir tikai protons, t.i., elementārdaļiņa bez elektronapvalka, tas atsevišķi neeksistē, bet gan tūlīt piesaistās ūdens molekulai, veidojot hidroksonija jonu  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Šī iemesla dēļ ūdens disociācijas procesu pareizāk attēlot šādi:



Ievietojot  $[H_2O]$  ūdens disociācijas konstantes izteiksmē, iegūstam

$$\frac{[H^+][OH^-]}{55,5(5)} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Apvienojot abus skaitliskos lielumus vienā, iegūstam izteiksmi, kura parāda, ka

*ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu koncentrācijas reizinājums ūdenī un ūdens šķīdumos ir konstants lielums:<sup>1</sup>*

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1,008 \cdot 10^{-14}.$$

Ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu reizinājumu apzīmē ar  $K_{H_2O}$ . Zinot, ka ūdeņraža jons šķīdumā faktiski saistās ar ūdens molekulu, veidojot hidroksionija jonu, turpmākai izmantošanai izteiksmi pārrakstīsim un skaitlisko vērtību nedaudz noapaļosim:

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (1).$$

Atziņai, ka ūdeņraža (hidroksionija) jonu un hidroksīdjonu koncentrācijas reizinājums ūdenī un ūdens šķīdumos ir pastāvīgs lielums, ir ārkārtīgi liela nozīme. No tās varam tālāk secināt, ka

*nav iespējams brīvi mainīt tikai vienu – ( $H_3O^+$  vai  $OH^-$ ) jona koncentrāciju – mainoties vienam no šiem lielumiem, otrs mainīsies līdzī tādā, lai to reizinājums saglabātos  $10^{-14}$ .*

Tātad, tikko šķīdumā palielināsies ūdeņraža jonu koncentrācija, tūlīt samazināsies hidroksīdiona koncentrācija un otrādi.

Izmantojot ūdens jonu reizinājumu, vispirms aprēķināsim hidroksionija jonu koncentrāciju tīrā ūdenī un neitrālos šķīdumos, kuros  $H_3O^+$  un  $OH^-$  jonu koncentrācija ir vienāda:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

Ja abu ūdens jonu koncentrācija nav vienāda, tad vienmēr, zinot vienu no šiem lielumiem, varam aprēķināt otru. Piemēram, ja zināms, ka hidroksīdjonu koncentrācija šķīdumā ir  $[OH^-] = 2,5 \times 10^{-3}$  mol/l, tad hidroksionija jonu koncentrāciju atrodam šādi:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}.$$

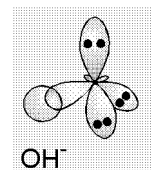
Kā iepriekš redzējām, tīrā ūdenī un neitrālos šķīdumos abu ūdens jonu koncentrācija ir vienāda ar  $10^{-7}$  mol/l.

Skābos šķīdumos ūdeņraža jonu koncentrācija ir lielāka nekā hidroksīdjonu koncentrācija, tādēļ

skābos šķīdumos  $[H_3O^+] > 10^{-7}$  mol/l, bet  $[OH^-] < 10^{-7}$  mol/l.

Bāziskos šķīdumos savukārt hidroksīdjonu ir vairāk nekā ūdeņraža jonu, t.i.,

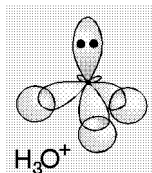
bāziskos šķīdumos  $[OH^-] > 10^{-7}$  mol/l, bet  $[H_3O^+] < 10^{-7}$  mol/l.



*Nav iespējams brīvi mainīt tikai vienu – ( $H_3O^+$  vai  $OH^-$ ) jona koncentrāciju – tikko šķīdumā palielināsies ūdeņraža jonu koncentrācija, tūlīt samazināsies hidroksīdiona koncentrācija un otrādi.*

*Skābos šķīdumos  $[H_3O^+] > 10^{-7}$  mol/l, bet  $[OH^-] < 10^{-7}$  mol/l, bāziskos šķīdumos  $[OH^-] > 10^{-7}$  mol/l, bet  $[H_3O^+] < 10^{-7}$  mol/l.*

<sup>1</sup> Iegūto izteiksmi reizēm sauc arī par ūdens jonu reizinājumu, un dažās grāmatās var atrast apzīmējumu  $JR_{H_2O}$ .



**Ūdeņraža eksponents pH.** Hidroksonija jonu un hidroksīdjonu koncentrāciju tieši aprēķini, kā redzams, šaistās ar ļoti mazu skaitļu reizināšanu un dalīšanu un ir neērti. Šī un vēl citu iemeslu dēļ dāņu ķīmiķis S.Sērensens ieteica šķīduma skābuma vai bāziskuma raksturošanai izmantot logaritmisku lielumu – t.s. *ūdeņraža eksponentu* pH, kuru definē kā mīnus logaritmu no ūdeņraža (hidroksonija) jonu koncentrācijas:<sup>1</sup>

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+].$$

*Ūdeņraža eksponentu pH definē kā negatīvo logaritmu no ūdeņraža (hidroksonija) jonu koncentrācijas.*

Ja logaritmējam izteiksmes (1) abas puses, iegūstam:

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \lg 10^{-14} \text{ jeb}$$

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14.$$

Mainot zīmes, iegūstam

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14.$$

Lielumu  $-\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$  nosauc pa ūdeņraža eksponentu un apzīmē ar pH, bet lielumu  $-\lg[\text{OH}^-]$  apzīmē ar pOH, tādēļ:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

*Viena no svarīgākajām sakarībām ķīmijā ir:*

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Izmantojot šo sakarību, viegli spriest par šķīdumu skābajām un bāziskajām īpašībām, atrast pH, ja pOH ir zināms, un otrādi.

**pH skala.** Dažādu šķīdumu skābuma vai bāziskuma raksturošanai izmanto pH skalu, kuru parasti lieto robežās no 0 līdz 14.

Neitrālas vides pH = 7, jo, kā redzējam iepriekš, tīrā ūdenī un neitrālos šķīdumos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

*pH ir negatīvais logaritms no ūdeņraža jonu koncentrācijas, tādēļ, pašai koncentrācijai kļūstot lielākai, pH kļūst mazāks.*

Skābos šķīdumos, kuros  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ , pH vērtības ir *mazākas* par 7, bet bāziskos šķīdumos, kuros  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  mol/l, bet  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$  mol/l, pH vērtības ir *lielākas* par 7 (sk. VII.1. tab.).

VII.1. tabula. pH skala un tai atbilstošās pOH vērtības

<b>pH</b>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>pOH</b>	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
<b>vide</b>	skāba			vāji skāba			neitrāla		vāji bāziska			sārmaina			

pH vērtība 0 atbilst šķīdumam, kurā  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/l}$  (jo  $\lg 1 = 0$ ), bet pH vērtība 14 nozīmē šķīdumu, kurā  $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol/l}$  (jo tad  $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 14 = 0$  un  $[\text{OH}^-] = 10^0 = 1 \text{ mol/l}$ ).

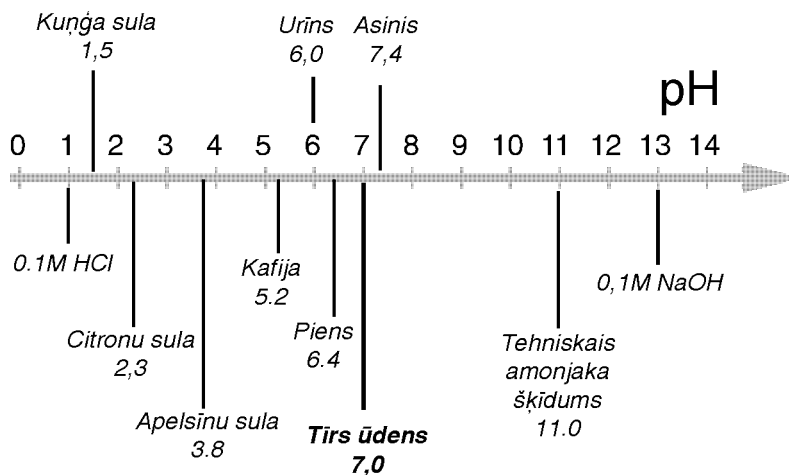
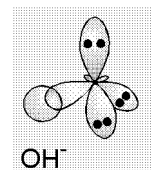
*Praksē pH skalu lieto robežās no 0 līdz 14.*

Protams, ir iespējams pagatavot arī tādus šķīdumus, kuros  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \text{ mol/l}$  vai  $[\text{OH}^-] > 1 \text{ mol/l}$ . Pirmajā gadījumā šķīduma pH vajadzētu būt negatīvam, bet otrajā – lielākam par 14. Praktiski tomēr pH skalu nevar lietot ārpus intervāla  $0 \div 14$ , jo abos minētajos gadījumos šķīdumi ir stipri koncentrēti, tajos ir liels jonu

<sup>1</sup> Precīzāk būtu teikt, ka pH ir negatīvais logaritms no ūdeņraža jonu aktivitātes, kura ar koncentrāciju ir vienāda tikai ļoti atšķaidītos šķīdumos.

spēks, un tādēļ pH atkarība no  $\text{H}_3\text{O}^+$  vai  $\text{OH}^-$  jonu koncentrācijas kļūst stipri sarežģīta.

Dažu ikdienā sastopamu šķidrumu pH vērtības un  $\text{H}^+$  jonu koncentrācija tajos parādīta VII.1.attēlā.



VII.1. att. Dažu ikdienā sastopamu šķidrumu pH vērtības

**pH aprēķināšana stipras skābes šķīdumā.** Stipras skābes atšķaidītos šķīdumos pilnībā eksistē hidroksenija jonu un skābes atlikuma jonu veidā. Hidroksenija jonu koncentrāciju atšķaidītā stipras skābes šķīdumā var aprēķināt kā

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z C,$$

kur  $z$  ir ūdeņraža jonu skaits skābes molekulā,  
 $C$  ir skābes koncentrācija šķīdumā, mol/l.

Šī iemesla dēļ atšķaidītos stipru skābju šķīdumos pH var aprēķināt, izmantojot vienādojumu

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg z C_M$$

Koncentrētākos šķīdumos jāievēro, ka hidroksenija jonu aktivitāte ir mazāka par to koncentrāciju, tādēļ

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = a \cdot z \cdot C_M$$

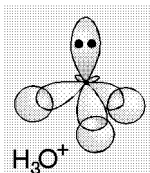
kur  $a$  ir hidroksenija jonu aktivitātes koeficients,  
 $C_M$  ir skābes molārā koncentrācija.

Tad

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg a \cdot z \cdot C_M$$

**pH aprēķināšana vājas skābes šķīdumā.** Vājas skābes šķīdumā hidroksenija jonu koncentrāciju (t.i., ūdeņraža jonu koncentrāciju) atrodam, izmantojot Ostvalda atšķaidījuma likumu.

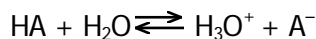
*Stipru skābju atšķaidītos šķīdumos  $\text{pH} = -\lg z C_M$*



Tā ir

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C},$$

kur  $K_a$  ir vājās skābes konstante jeb reakcijas



līdzsvara konstante.

Lai iegūtu pH vērtību, vispirms jālogaritmē:

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \lg\sqrt{K_a C} = \frac{\lg K_a C}{2} = \frac{\lg K_a + \lg C}{2}.$$

Mainot zīmes, iegūstam pH izteiksmi:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-\lg K_a - \lg C}{2}.$$

Lielumu  $-\lg K$  (negatīvais logaritms no skābes disociācijas konstantes) apzīmē ar  $\text{p}K_a$ , tādēļ izteiksme pH aprēķināšanai vājas skābes šķīdumā ir

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \lg C}{2}.$$

**pH aprēķināšana stipras bāzes šķīdumā.** Stipras bāzes atšķaidītos šķīdumos eksistē hidroksīdjonu un metāla jonu veidā tādēļ – ja stiprās bāzes formulvienība satur  $z$  hidroksīdjonus, tad  $\text{OH}^-$  jonu koncentrācija šķīdumā ir atrodama kā

$$[\text{OH}^-] = z C_M,$$

kur  $z$  ir  $\text{OH}^-$  jonu skaits vienā bāzes formulvienībā,  
 $C_M$  ir bāzes molārā koncentrācija.

Logaritmējot un mainot zīmes, atrodam pOH:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg z C_M$$

*Stipras un vājas bāzes gadījumā pOH izteiksmes ir tādas pašas kā pH izteiksmes stipras un vājas skābes gadījumā.*

Izmantojot to, ka  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , pH izteiksme atšķaidītiem stipras bāzes šķīdumā ir:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg z C_M.$$

**pH aprēķināšana vājas bāzes šķīdumā.** Vājas bāzes šķīdumā  $\text{OH}^-$  koncentrāciju atrod tāpat kā  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  vājas skābes šķīdumā:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C},$$

kur  $K_b$  – vājas bāzes disociācijas konstante,  
 $C$  – tās kopējā koncentrācija.

Logaritmējot  $[\text{OH}^-]$ , iegūstam:

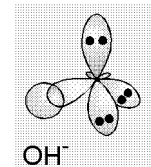
$$\lg[\text{OH}^-] = \lg\sqrt{K_b C} = \frac{\lg K_b + \lg C}{2}.$$

Pārejot uz pH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 - \frac{\text{p}K_b - \lg C}{2}.$$



## VII.2. SKĀBJU UN BĀZU PROTOLĪTISKĀ TEORIJA



## VII.2.1. SKĀBES UN BĀZES JĒDZIENS. PROTOLĪTISKAIS PĀRIS

Formulējot, kas ir skābe un kas – bāze, bieži vadāmies no atziņas, ka skābju ūdens šķīdumos pārsvarā ir ūdeņraža joni, bet bāzu ūdens šķīdumos – hidroksīdjonu. Šī atziņa ir pilnīgi pareiza, taču to var dažādi attīstīt tālāk: Var uzskatīt, ka

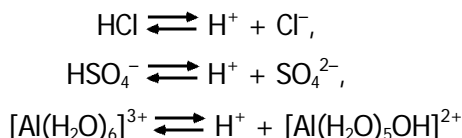
*skābes ir vielas, kuras ūdens šķīdumos disociē, veidojot ūdeņraža jonus, bet bāzes ir vielas, kas ūdens šķīdumos disociē, veidojot hidroksīdjonus.*

Šādi nonākam pie skābes un bāzes definīcijas no t.s. klasiskās jeb Arrēniusa teorijas viedokļa. Šī teorija dod iespēju pareizi izprast tradicionālu skābju un bāzu (HCl, CH<sub>3</sub>COOH, NaOH u.c.) īpašības, tādēļ šādi skābes un bāzes definīcijas ilgu laiku bija vispārpieņemtas. Klasiskās teorijas priekšstati tomēr neļauj izprast to, kādēļ, piemēram, AlCl<sub>3</sub> šķīdumam piemīt skābas īpašības, bet NH<sub>3</sub> vai Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> šķīdumiem – bāziskas. No klasiskās teorijas viedokļa arī grūti izskaidrot vielu skābo un bāzisko īpašību maiņu neūdens šķīdinātājos.

1923. gadā J.Brenstedts un T.Lauri formulēja citus priekšstatus par to, kas ir skābe un kas – bāze, radot teoriju, kuru pieņemts saukt par **protolītisko teoriju**. Teorijas pamatā ir tēze, ka

*skābes spēj atšķelt protonus, bet bāzes spēj protonus pievienot.*

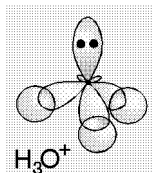
Zinot, ka protons un ūdeņraža jons ir viens un tas pats, skābes definējums protolītiskajā teorijā šķiet līdzīgs tās definējumam klasiskajā teorijā. Tomēr ievērosim, ka saskaņā ar šādu īsu definējumu skābes jēdziens vairs netiek saistīts ar molekulu, kura disociē. Līdz ar to varam secināt, ka protolītiskās teorijas skābes definējums pieļauj, ka jēdzienam "skābe" atbilst ne tikai neitrāla molekula, bet skābe var būt arī pozitīvs vai negatīvs jons. Tā, piemēram, skābes ir hlorūdeņradis HCl (neitrāla molekula), hidrogēnsulfāta jons HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (negatīvs jons) un hidratēts alumīnija jons [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (pozitīvs jons), kuras attiecīgi atšķel protonus saskaņā ar vienādojumiem:



(hidratētajam alumīnija jonam atšķelot protonu, viena no hidratācijas ūdens molekulām pārvēršas hidroksīdjonā). Kā redzam, salīdzinājumā ar klasiskās teorijas definējumu protolītiskajā teorijā skābes jēdziens ir paplašinājies – klasiskās teorijas skābes faktiski veido tikai vienu no trim skābju grupām

*Skābe spēj atšķelt protonu, bet bāze spēj protonu pievienot.*

*Skābe var būt ne tikai neitrāla molekula, bet arī pozitīvs vai negatīvs jons. Klasiskās teorijas skābes protolītiskajā teorijā veido vienu no trim skābju grupām – molekulāro skābju grupu.*



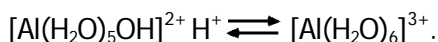
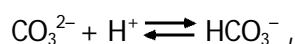
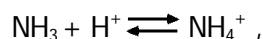
Bāzes pamatpazīme protolītiskajā teorijā ir spēja pievienot protonu.

Metālu hidroksīdi protolītiskajā teorijā paši nav bāzes, taču tie visi satur ļoti stipru bāzi – OH<sup>-</sup> jonu.

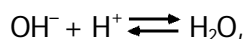
(tās var nosaukt par *molekulārajām skābēm*), taču bez tām eksistē vēl divas skābju grupas (*anjonu skābes* un *katjonu skābes*).

Ja salīdzinām bāzes definīcijas protolītiskajā un klasiskajā teorijā, tās atšķiras pēc būtības. Ja klasiskajā teorijā bāzes pazīme ir hidroksīdjonu rašanās, vielai disociējot, tad protolītiskajā teorijā to nomaina protona pievienošanas spēja.

Tāpat kā skābes jēdziens, arī bāzes jēdziens protolītiskajā teorijā vairs nesaistās ar neitrālu molekulu – t.i., bāzes var būt gan neitrālas molekulas, gan pozitīvi vai negatīvi joni. Tā, piemēram, protolītiskajā teorijā bāzes ir NH<sub>3</sub> (molekula), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (negatīvs jons), kā arī iepriekšējā piemērā minētais pozitīvais [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH]<sup>2+</sup> jons, kuri protonus pievieno saskaņā ar vienādojumiem:



Bāzes definējums protolītiskajā teorijā ir tāds, ka klasiskās teorijas bāzes (tādas kā KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>) netiek pieskaitītas bāzēm, toties šo vielu sastāvā esošais hidroksīdjons, kurš pievieno protonu saskaņā ar vienādojumu



kā tālāk redzēsīm, ir pati stiprākā bāze, kāda eksistē ūdens šķīdumos. Citus skābju un bāžu piemērus sk. VII.2. tabulā

1. tabula. Molekulāru, katjonu un anjonu skābju un bāžu piemēri

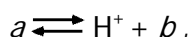
	Skābes $a \rightleftharpoons \text{H}^+ + b$	Bāzes $b + \text{H}^+ \rightleftharpoons a$
Molekulā rās jeb neitrālās	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{PH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PH}_4^+$
	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R-NH}_3^+$
	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Anjonu	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCl}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$
	$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons$ $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$	
Katjonu	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{H}^+ +$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ +$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$

**Protolītiskais pāris.** Izmantosim protolītiskās teorijas skābes un bāzes definējumu, lai nonāktu pie dažām būtiskām atziņām.

Kad skābe atšķēļ protonu, rodas daļiņa, kura nenoliedzami spēj protonu atkal pievienot, taču daļiņas, kas spēj protonu pievienot, saskaņā ar definējumu ir bāzes. Nonākam pie atziņas, ka

*katrai skābei atbilst viena noteikta bāze, kura rodas, skābei atšķēļot protonu. Šai bāzei pievienojot protonu, savukārt rodas atpakaļ skābe. Citiem vārdiem sakot, pastāv saistīti skābes un bāzes pāri (protolītiskie pāri).*

Līdzsvaru starp abām skābes un bāzes pāra formām vispārīgā veidā pieraksta šādi:

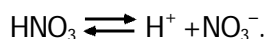


apzīmējot protolītu pāra skābi ar  $a$  (no angļu *acid*) un tā bāzi ar  $b$ .

Dažādu konkrētu protolītisko pāru līdzsvaru piemērus sk. VII.2. tabulā.

Tālāk formulēsim vēl dažas nozīmīgas atziņas.

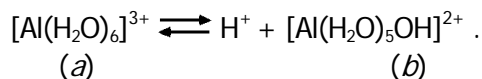
1. Klasiskajām skābēm atšķēļot protonu, rodas skābju atlikumu joni, kuri spēj protonu pievienot atpakaļ, piemēram,



Ja skābes atlikuma jons spēj pievienot protonu, tad no protolītiskās teorijas viedokļa tas ir bāze, tādēļ *visi skābju atlikumu joni ir bāzes*.

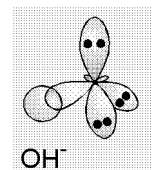
Kā tālāk redzēsim, vienā protolītiskajā pāri skābes un bāzes stiprumi ir apgriezti proporcionāli, tādēļ stipro skābju atlikumi ir vājas bāzes  $-NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  un citu stipro skābju atlikumu jonu bāziskās īpašības praktiski nav novērojamas. Savukārt tādiem joniem kā  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $S^{2-}$  un citiem vāju skābju atlikumu joniem bāziskās īpašības ir stipri izteiktas.

2. *Visi hidratētie metālu joni ir skābes.* Šāds secinājums var šķist visai pārsteidzošs, taču to nav grūti pamatot. Metālu joni ūdens šķīdumos ir hidratēti – ap tiem grupējas ūdens molekulas. Metāla jona pozitīvais lādiņš pievelk ūdens molekulu skābekļa atomu elektronus, tādēļ saites O–H ūdens molekulās kļūst polārākas un rodas iespēja no hidratētā metāla jona atšķēlties protonam. Piemēram:



Metāla jona skābās īpašības ir atkarīgas no jona izmēra un lādiņa. Skābās īpašības nav novērotas sārmu metālu joniem – tie ir liela izmēra un ar mazu lādiņu, tādēļ tie vāji polarizē ūdens molekulas savā hidratāpvālkā.

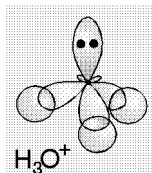
Savukārt maza izmēra metālu joni ar lielu pozitīvu lādiņu spēcīgi polarizē ūdens molekulas, un tiem šķīdumos parādās skābju īpašības.



*Katrai skābei atbilst viena noteikta bāze, kura rodas, skābei atšķēļot protonu. Šī bāze spēj atkal pievienot protonu un veidot atpakaļ skābi.*

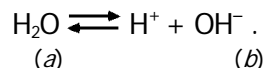
*Visi skābju atlikumu joni ir bāzes*

*Visi hidratētie metālu joni ir skābes.*

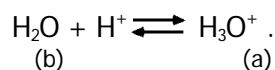


3. *Klasiskas teorijas bāzes – metālu hidroksīdi – protolītiskajā teorijā netiek pieskaitītas bāzēm, toties bāze ir to sastāvā esošais hidroksīdjons – stiprākā bāze, kāda pastāv ūdens šķīdumos.*

4. *Ir tādas daļiņas, kuras atkarībā no apstākļiem spēj būt gan skābes, gan bāzes lomā. Tā, piemēram, ūdens molekulas var "uzvesties" kā skābe un atdot protonus, veidojot hidroksīdjonu:*



Šajā gadījumā protolītisko pāri veido ūdens molekula (skābe) un hidroksīdjons (bāze). Citos apstākļos ūdens molekula var būt bāzes "lomā", pievienojot protonu un veidojot hidroksoniya jonu:

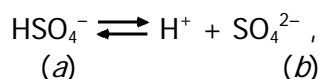


Šajā gadījumā protolītiskajā pāri ietilpst ūdens kā bāze un hidroksoniya jons kā skābe. Kā redzams, ūdens molekula atkarībā no apstākļiem var piedalīties divos dažādos protolītiskajos pāros – vienā no tiem kā skābe, otrā kā bāze.

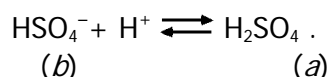
*Ir daudzas daļiņas, kas atkarībā no apstākļiem, spēj būt gan skābes, gan bāzes.*

*Tādus protolītus, kuri dažādos protolītiskajos pāros var būt gan skābes, gan bāzes lomā, sauc par **amfiprotiem protolītiem** jeb **amfiprotiem** (dažās grāmatās tiek lietots pazīstamāks jēdziens – **amfotēri protolīti**).*

Amfiprotas īpašības piemīt ne tikai ūdenim. Tā, piemēram, hidrogēnsulfāta jons atkarība no apstākļiem var atšķelt protonus un būt skābe

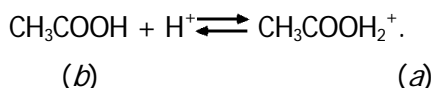


gan arī tos pievienot un būt bāze

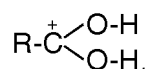


Amfiproti protolīti ir vairākvērtīgo skābju hidrogēnanjoni ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  un citi), vairākvērtīgo metālu joni, kuru hidrātapvalkos ūdens molekulas ir daļēji aizstātas ar hidroksīdjoniem ( $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ ).

Amfiprotas var būt arī organisko skābju molekulas. Tā, piemēram, etiķskābe noteiktos apstākļos var pievienot protonu, reaģējot kā bāze:



Organisko skābju molekulām pievienojot protonu, tas saistās ar  $-\text{C}=\text{O}$  grupas skābekļa atomu, veidojot šāda tipa jonus:



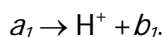
kuru pozitīvais lādiņš atrodas uz oglekļa atoma.

## VII.2.2. PROTOLĪTISKĀS REAKCIJAS

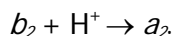
Protons jeb ūdeņraža jons principiāli atšķiras no citiem joniem. Visu pārējo jonu (tāpat kā atomu) izmērus faktiski nosaka to elektronapvalku izmēri, kuri ir ar kārtu  $10^{-10}$  m. Protonam elektronapvalka nav, tā izmēri būtībā ir atoma kodola izmēri, tādēļ protons ir  $\approx 100000$  reižu mazāks nekā citi joni.<sup>1</sup>

Ņemot vērā, ka protona izmēri ir daudz mazāki nekā visu pārējo jonu izmēri, protonam piemīt nesalīdzināmi spēcīgāks elektriskais lauks nekā jebkuram citam pozitīvam jonam un tas ārkārtīgi spēcīgi pievelk citu atomu elektronus. Šī iemesla dēļ protons faktiski nevar atrasties šķīdumā kā atsevišķa daļiņa. Protona atšķelšanās no kādas skābes  $a_1$  (kurai protolītu pāri atbilst bāze  $b_1$ ) notiek tikai tad, ja šķīdumā vienlaikus ir cita protolītu pāra bāze  $b_2$ , kura protonu piesaista stiprāk nekā  $b_1$ . Tādā gadījumā notiek protona pārnese jeb **protolītiskā reakcija** starp abiem protolītu pāriem.

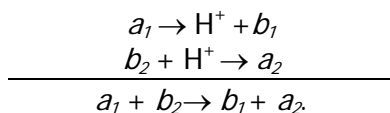
Izsekosim protolītiskās reakcijas gaitai pakāpeniski. Šķīdumā atrodas skābe  $a_1$ , kura, atšķeļot protonu, pārvēršas saistītajā bāzē  $b_1$ :



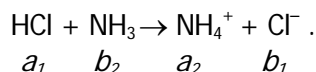
Vienlaikus šķīdumā ir otrs protolītu pāris, kura bāze  $b_2$  ir stiprāka un atšķeltos protonus tūlīt pievieno, pārvēršoties savā saistītajā skābē  $a_2$ :



Protolītiskās reakcijas galīgo vienādojumu iegūstam, saskaitot abus vienādojumus kopā :

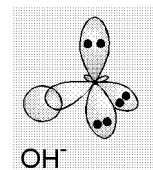


Kā redzams, protons parādās abās summārā vienādojuma pusēs, tādēļ tas izslēdzas un summārais vienādojums faktiski parāda tikai to, ka, pirmā protolītu pāra skābei reaģējot ar otru protolītu pāra bāzi, rodas pirmā protolītu pāra bāze un otrā protolītu pāra skābe. Tā, piemēram, skābei HCl reaģējot ar bāzi  $\text{NH}_3$ , rodas hlorūdeņradim atbilstošā bāze hlorīdjons un amonjakam atbilstošā skābe amonija jons:



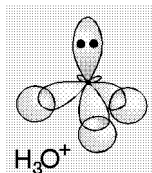
Iegūstot protolītiskas reakcijas vispārīgo vienādojumu, vadijāties no tā, ka skābe  $a_1$  ir stiprāka par skābi  $a_2$ , bet bāze  $b_2$  ir stiprāka par bāzi  $b_1$ , tādēļ varam arī teikt, ka

*divu protolītu pāru klātbūtnē norisinās protolītiskā reakcija, kurā stiprākā no abām skābēm reaģē ar stiprāko no bāzēm, bet reakcijas rezultātā rodas vājākā skābe un vājākā bāze.*



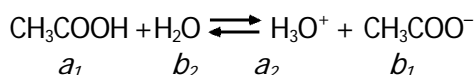
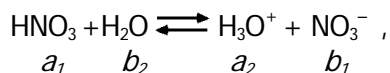
*Protons nevar atrasties šķīdumā kā atsevišķa daļiņa, jo niecīgā izmēra dēļ protons ļoti spēcīgi pievelk citu atomu elektronus.*

<sup>1</sup> Jonu izmēru kārtā ir  $10^{-10}$  m, bet atomu kodolu –  $10^{-15}$  m.

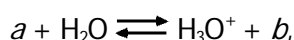


## VII.2.3. SKĀBES UN BĀZES ŪDENS ŠĶĪDUMOS

Kā redzams VII.2. tabulā, ūdens molekulas atkarībā no apstākļiem var būt gan skābes, gan bāzes lomā. Šī iemesla dēļ, šķīdinot skābes vai bāzes ūdenī, tās tūlīt iesaistās protolītiskās reakcijās ar ūdens molekulām. Tā, piemēram,  $\text{HNO}_3$  un  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ar ūdeni iesaistās šādās protolītiskās reakcijās:



jeb vispārīgā veidā



kurās rodas hidroksonija joni un skābei atbilstoša bāze.<sup>1</sup>

*Ūdens šķīdumos nenotiek skābju disociācija ūdeņraža jonos un skābes atlikuma jonos, bet gan to protolītiska reakcija ar ūdeni, kuras rezultātā veidojas hidroksonija jons un skābes atlikuma jons.*

Ņemot vērā iepriekšējā nodaļā izdarīto secinājumu par protolītiskās reakcijas virzienu, varam teikt, ka visas skābes, kuras ir stiprākas par  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonu, ūdens šķīdumos tūlīt iesaistās reakcijā ar ūdeni, veidojot šo jonu. Šī iemesla dēļ

*hidroksonija jons ir stiprākā skābe, kāda eksistē ūdens šķīdumos. Skābes, kuras ir stiprākas par hidroksonija jonu, ūdens šķīdumos eksistē hidroksonija jonu veidā.*

Skābju protolīzes reakciju (reakcija ar ūdeni, pārvēršoties hidroksonija jonā) līdzsvaru var raksturot ar līdzsvara konstanti

$$K_{sk} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][b]}{[a][\text{H}_2\text{O}]} .$$

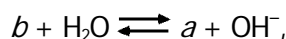
*Stiprākā skābe, kāda eksistē ūdens šķīdumos, ir hidroksonija jons. Ja kāda skābe ir stiprāka par hidroksonija jonu, tā ūdens šķīdumos atradīsies hidroksonija jonu veidā.*

Tā kā ūdens koncentrācija atšķaidītos šķīdumos ir praktiski konstanta, tādēļ to ietver konstantes vērtība un tādējādi iegūst konstanti  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][b]}{[a]} ,$$

kuru sauc par protolītu pāra skābes konstanti un kura raksturo attiecīgās skābes stiprumu.

Protolītiskā pāra bāze savukārt ar ūdens molekulām iesaistās līdzsvarā



t.i., bāze no ūdens molekulas sev pievieno protonu, pārvēršoties saistītajā skābē, bet no ūdens molekulas atliek hidroksidjons.

Arī par bāzēm varam teikt, ka jebkura bāze, kura ir stiprāka par hidroksidjonu, ūdens šķīdumos pārvērtīsies hidroksidjonā, tādēļ

<sup>1</sup> Tātad faktiski ūdens šķīdumos nenotiek vis skābju disociācija ūdeņraža jonos un skābes atlikuma jonos, bet gan to protolītiska reakcija ar ūdeni, kuras rezultātā veidojas hidroksonija jons un skābes atlikuma jons.

*hidroksīdjons ir stiprākā bāze, kāda eksistē ūdens šķīdumos.*

Protolītu pāra bāzes stiprumu raksturo šā līdzsvara konstante  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][a]}{[b]}$$

Ja sareizinām viena un tā paša protolītu pāra konstantes  $K_a$  un  $K_b$ , iegūstam:

$$K_a K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][b][\text{OH}^-][a]}{[a][b]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

jeb

$$K_a = \frac{10^{-14}}{K_b}$$

Kā redzam, protolītu pāra skābes un bāzes konstantes ir apgriezti proporcionālas, kas praksē nozīmē, ka,

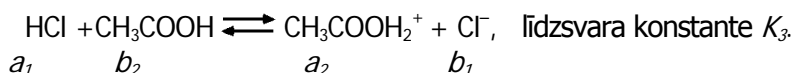
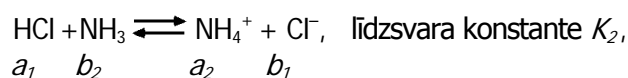
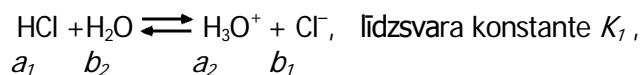
*jo stiprāka ir protolītu pāra skābe, jo vājāka ir saistītā bāze un otrādi.*

Iegūto sakarību var izmantot, lai atrastu vienu no protolītiskā pāra konstantēm, ja otra ir zināma. Tā, piemēram, etiķskābei  $K_a$  vērtība ir  $1,8 \cdot 10^{-4}$ . Acetātjona bāzes konstantes vērtību varam atrast kā

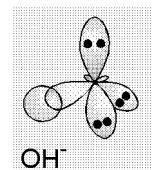
$$K_{b,\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

#### VII.2.4. ŠĶĪDINĀTĀJA IETEKME UZ SKĀBJU UN BĀZU STIPRUMU

Tā kā faktiski šķīdumos nenotiek vis skābju un bāzu disociācija, bet gan to protolītiskās reakcijas ar šķīdinātāju, atkarībā no šķīdinātāja vielu skābās vai bāziskās īpašības kļūst vairāk vai mazāk izteiktas. Izvēlēsimies par piemēru hlorūdeņradi un uzrakstīsim tā protolīzes vienādojumus trijos dažādos šķīdinātājos: ūdenī, šķidrā amonjakā un bezūdens etiķskābē:

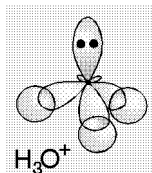


Ja salīdzinām šo triju līdzsvaru konstantes, nav grūti iedomāties, ka  $K_2 > K_1$ , jo amonjaks protonus piesaista stiprāk nekā ūdens, bet savukārt  $K_3 < K_1$ , jo etiķskābe protonus piesaista daudz vājāk nekā



*Stiprākā bāze, kāda eksistē ūdens šķīdumos, ir hidroksīdjons. Vēl stiprāka bāze ūdens šķīdumā iesaistīsies reakcijā ar ūdeni un šķīdumā pastāvēs hidroksīdjonu veidā.*

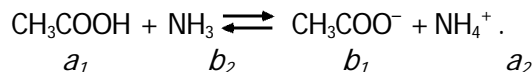
*Jo stiprāka ir protolītu pāra skābe, jo vājāka ir saistītā bāze un otrādi.*



ūdens, t.i., salīdzinājumā ar ūdeni amonjakā HCl protolīzes līdzsvars būs nobīdīts pa labi, bet etiķskābē – pa kreisi.

Citiem vārdiem sakot, HCl šķidrā amonjakā ir stiprāka skābe nekā ūdenī, bet bezūdens etiķskābē tā ir vājāka skābe nekā ūdenī.

Ja izvēlēsimies par piemēru bāzi, varam izsekot līdzīgām likumsakarībām. Tā, piemēram, amonjaka protolīze bezūdens etiķskābē notiek saskaņā ar vienādojumu:



*Skābs šķīdinātājs pastiprina izšķīdušo vielu bāziskās īpašības, bet samazina to skābās īpašības.*

*Bāzisks šķīdinātājs pastiprina izšķīdušo vielu skābās īpašības un nomāc to bāziskās īpašības.*

Tā kā etiķskābes molekulas viegli atdod protonus, reakcijas līdzsvars ir nobīdīts praktiski pilnībā pa labi, t.i., bezūdens etiķskābē NH<sub>3</sub> praktiski ir stipra bāze, turpretim ūdens šķīdumos amonjaku pazīstam kā vāju bāzi.

Kopumā varam nonākt pie atziņas, ka dažādos šķīdinātājos vienas un tās pašas vielas skābās vai bāziskās īpašības ir vairāk vai mazāk izteiktas.

*Ja pašam šķīdinātājam piemīt skābas īpašības, tas pastiprina izšķīdušo vielu bāziskās īpašības, bet samazina to skābās īpašības.*

*Bāzisks šķīdinātājs savukārt pastiprina izšķīdušo vielu skābās īpašības un nomāc to bāziskās īpašības.*

### Svarīgākās protolītiskās teorijas atziņas

- Skābes spēj atšķelt protonus, bet bāzes spēj protonus pievienot.
- Katrai skābei atbilst vienu noteikta bāze, kura rodas, skābei atšķēlot protonu. Šai bāzei pievienojot protonu rodas atpakaļ ņemtā skābe, t.i., pastāv saistīti skābes un bāzes pāri (protolītiskie pāri).
- Visi skābju atlikumu joni ir bāzes.
- Visi hidratētie metālu joni ir skābes.
- Ir tādas daļiņas, kuras atkarībā no apstākļiem spēj būt gan skābes, gan bāzes.
- Divu protolītu pāru klātbūtnē norisinās protolītiska reakcija, kurā stiprākā no abām skābēm reaģē ar stiprāko no bāzēm, bet reakcijas rezultātā rodas vājākā skābe un vājākā bāze.
- Hidroksonija jons ir stiprākā skābe, kāda eksistē ūdens šķīdumos. Skābes, kuras ir stiprākas par hidroksonija jonu, ūdens šķīdumos eksistē hidroksonija jonu veidā.
- Hidroksidjons ir stiprākā bāze, kāda eksistē ūdens šķīdumos.
- Jo stiprāka ir protolītu pāra skābe, jo vājāka ir tai saistītā bāze un otrādi.
- Ja pašam šķīdinātājam piemīt skābas īpašības, tas pastiprina izšķīdušo vielu bāziskās īpašības, bet samazina skābās. Bāzisks šķīdinātājs savukārt pastiprina izšķīdušo vielu skābās īpašības un nomāc bāziskās.



## VII.2.5. IESKATS LŪISA SKĀBJU UN BĀZU TEORIJĀ

Brenstedta un Lauri protolītiskā teorija paplašināja klasiskos priekšstatus par skābēm un bāzēm, dodot iespēju izskaidrot daudzu vielu skābās vai bāziskās īpašības, šķīdinātāja ietekmi uz izšķīdušās vielas skābajām vai bāziskajām īpašībām utt.

Tomēr Brenstedta protolītiskā teorija neparedz iespēju, ka skābju un bāzu savstarpējās reakcijas varētu notikt bez protonu pārnesei.

Tomēr pastāv tādas reakcijas, kuras šķiet loģiski pieskaitīt skābju bāzu reakcijām, lai gan tajās nepiedalās skābes un bāzes klasiskās teorijas vai protolītiskās teorijas nozīmē. Tā, piemēram, reakcijās starp skābajiem un bāziskajiem oksīdiem, tāpat kā reakcijās starp klasiskajām skābēm un bāzēm, rodas sāļi, tādēļ šīs reakcijas it kā varētu pieskaitīt skābju un bāzu reakcijām, taču ne klasiskās, ne protolītiskās teorijas ietvaros tas nav iespējams.

Amerikāņu zinātnieka G.Lūisa radītā teorija ir balstīta uz šādu apgalvojumu.

*Skābe spēj uzņemt elektronu pāri savās tukšajās orbitālēs (t.i., būt elektronu akceptors), bet bāzei ir nedalītie elektronu pāri, kurus ievietot skābes tukšajās orbitālēs (t.i., bāze ir elektronu donors).*

Pie Lūisa skābēm nepieder klasiskās skābes, bet par skābēm kļūst:

- protoni;<sup>1</sup>
- visi metālu joni;
- molekulas, kuru centrālajam atomam ir neizpildītas elektronu orbitāles (piemēram, bora, alumīnija, berilija un cinka halogenīdi).

Par bāzēm savukārt kļūst:

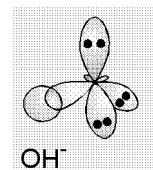
- hidroksīdjons;
- molekulas, kurās centrālajam atomam ir nedalītie elektronu pāri (tādas kā amonjaks, fosfīns, ūdens u.c.);
- molekulas ar divkāršajām un trīskāršajām saitēm.

Lūisa teorijas izmantošanu tomēr apgrūtinātas, ka

1) šīs teorijas ietvaros nav praktiskas metodikas dažādu skābju un bāzu stipruma salīdzināšanai;

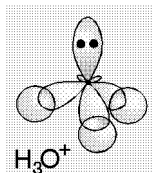
2) Lūisa teorija tik ļoti paplašina skābes un bāzes jēdzienu, ka sāk apgrūtināt sistemātisku pieeju ķīmisko reakciju klasifikācijai.

Tomēr Lūisa skābēm ir ļoti liela nozīme organiskajā ķīmijā, kur tās bieži tiek izmantotas par katalizatoriem.



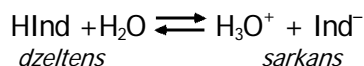
*Saskaņā ar Lūisa teoriju skābe ir elektronu akceptors, bet bāze ir elektronu donors.*

<sup>1</sup> Tātad līdzīgi, kā tas bija ar bāzēm Brenstedta teorijā, klasiskās skābes ir skābes tikai tādēļ, ka to sastāvā ietilpst stipra skābe protoni.



### VII.3. pH INDIKATORI

Par pH **indikatoriem** var izmantot vielas, kuras maina krāsu atkarībā no vides skābuma. Paši indikatori ir vai nu vājas skābes, vai vājas bāzes, kuru molekulas un joni ir atšķirīgā krāsā. Lai iepazītos ar indikatoru teoriju, aplūkosim piemēru, kurā indikators ir vāja skābe (visi secinājumi būtu tādi paši arī tad ja tiktu izvēlēts pretējais piemērs), un apzīmēsim to ar formulu HInd. Ūdens šķīdumā indikators ar ūdens molekulām iesaistās reakcijā:



Pieņemsim, ka indikatora molekulārā forma HInd ir dzeltena, bet tā jonu forma Ind<sup>-</sup> – sarkana.

*Vielā var būt pH indikators, ja tā atbilst diviem nosacījumiem: tai jābūt skābei vai bāzei; tās molekulārās un jonu formas krāsai jābūt atšķirīgai.*

Ja indikators tiek pievienots skābam šķīdumam, kurā ir liela H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jonu koncentrācija, indikatora protolīzes līdzsvars tiek nobīdīts pa kreisi, t.i., indikators eksistēs galvenokārt molekulu veidā, tādēļ šķīdums būs dzeltenā krāsā.

Ja šo pašu indikatoru pievieno sārmainam šķīdumam, šķīdumā esošie OH<sup>-</sup> joni reaģēs ar H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> joniem, kuri rodas indikatora protolīzes reakcijā. Tā kā reakcijas produktu koncentrācija samazinās, indikatora protolīzes reakcijas līdzsvars nobīdīsies pa labi, tādēļ indikators šķīdumā atradīsies galvenokārt jonu formā un šķīdums būs sarkanā krāsā.

Indikatora krāsu maiņas iemeslus tagad esam sapratuši. Tomēr, lai varētu izvēlēties konkrētam gadījumam atbilstošo indikatoru, mums jāzina, kādā pH vērtībā indikators mainīs krāsu. Uzrakstīsim indikatora protolīzes reakcijas līdzsvara konstantes izteiksmi (ņemot vērā, ka ūdens koncentrācija ir konstanta un to var ietvert pašas konstantes vērtībā, līdzsvara konstantes izteiksmē to nerakstām):

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Izteiksim hidroksionija jonu koncentrāciju:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{Ind}}[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Logaritmējot vienādības abas izteiksmes puses un mainot zīmes uz pretējām, iegūsim pH izteiksmi:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg K_{\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = -\lg K_{\text{Ind}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Ņemot vērā, ka  $-\lg K_{\text{Ind}} = \text{p}K_{\text{Ind}}$ , kā arī to, ka daļas logaritmam mainās zīme, ja skaitītāju un saucēju maina vietām, iegūstam pH izteiksmi:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Par **indikatora krāsas maiņas punktu** uzskatīsim to pH vērtību, kurā abu indikatora formu koncentrācija ir vienāda, t.i., neviena no krāsām nav pārsvarā. Ja ievieto pH izteiksmē vienādu abu formu koncentrāciju, tās saīsinās, tādēļ indikatora krāsas maiņas punktam iegūstam pH vērtību:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \lg 1 = \text{p}K_{\text{Ind}} + 0 = \text{p}K_{\text{Ind}}.$$

Tātad indikatora krāsas maiņas punktā pH vērtība ir vienāda ar indikatora  $\text{p}K_{\text{Ind}}$  vērtību. Pašā krāsas maiņas punktā indikators ir nenoteiktā pārejas krāsā (mūsu piemērā oranžā).

Indikatora krāsas pāreju labāk raksturo **indikatora krāsas maiņas intervāls**, kura viduspunkts ir indikatora krāsas maiņas punkts. Krāsas maiņas intervāla platumu faktiski nosaka cilvēka acs īpašības. Kā izrādās, ja šķīdumā ir divas krāsainas formas, tad vizuāli var pilnīgi droši noteikt, ka viena no tām ir pārkumā, ja tās koncentrācija ir 10 un vairāk reižu lielāka nekā otras formas koncentrācija. Tātad, lai mūsu piemērā varētu droši apgalvot, ka šķīdumā sarkanā krāsa ir pārsvarā pār dzelteno, abu indikatora formu koncentrāciju attiecībai jābūt

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq 10.$$

Tā kā  $\lg 10 = 1$ , šķīdumam pievienotais indikators būs redzams jonu formas  $\text{Ind}^-$  krāsā (mūsu piemērā – sarkanā), ja šķīduma pH vērtība ir

$$\text{pH} > \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1.$$

Savukārt šķīdums būs redzams molekulārās formas krāsā (mūsu piemērā – dzeltenā), ja molekulārās formas koncentrācija 10 vai vairāk reižu pārsniedz jonu formas koncentrāciju, jeb

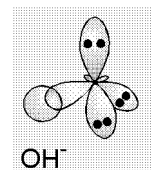
$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \leq \frac{1}{10}.$$

Tā kā  $\lg 0.1 = -1$ , šķīdumam pievienotais indikators būs redzams molekulārās formas krāsā pH vērtībās

$$\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{Ind}} - 1.$$

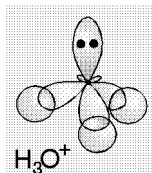
*Par indikatora krāsas maiņas intervālu sauc divas pH vienības platu intervālu  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$ , kura robežās šķīduma krāsa mainās no vienas indikatora formas krāsas uz otru.*

Tagad novērtēsim, kādu informāciju varam gūt, izmantojot vienu noteiktu indikatoru. Ja šķīdumu redzam jonu formas krāsā (mūsu piemērā – sarkanā), tad varam apgalvot, ka šķīduma pH ir lielāks par  $\text{p}K_{\text{Ind}} + 1$ , bet, ja šķīdumu redzam molekulārās formas krāsā, tad ir droši zināms, ka šķīduma pH ir mazāks par  $\text{p}K_{\text{Ind}} - 1$ . Tātad ar viena indikatora palīdzību nav iespējams vizuāli noteikt pH, bet tikai konstatēt, uz kuru pusi no indikatora  $\text{p}K$  vērtības tas atrodas.



*Indikatora krāsas maiņas punkts ir pH vērtība, kas vienāda ar indikatora  $\text{p}K_{\text{Ind}}$  vērtību.*

*Indikators maina krāsu 2 pH vienības lielā pH intervālā ap krāsas maiņas punktu.*



Lai varētu izmantot indikatorus pH aptuvenai noteikšanai, ir izveidots t.s. **universālinдикators** – indikatoru maisījums ar atšķirīgām  $pK_{Ind}$  vērtībām. Šāda maisījuma krāsa nepārtraukti mainās, mainot šķīduma pH, un, salīdzinot universālinдикatora krāsu ar krāsu skalu, var aptuveni noteikt šķīduma pH vērtību.

## VII.4. SĀĻU HIDROLĪZE

*Par hidrolīzi sauc sāls jonu (viena vai abu) protolītisko reakciju ar ūdens molekulām, kuras rezultātā mainās vides pH.*

*Hidrolīze ir sāls jonu protolītiska reakcija ar ūdeni.*

Jebkuru sāli var uzskatīt par attiecīgas skābes un metāla hidroksīda (klasiskās teorijas bāzes) savstarpējas reakcijas produktu. Gan viena, gan otra no izejvielām var būt gan stipra, gan vāja, tādēļ no šāda aspekta sāļus var iedalīt četrās grupās, kuru hidrolīze noris atšķirīgi.

*Stipras skābes un stipra hidroksīda sāļi nehidrolizējas.*

**Stipras skābes un stipra hidroksīda<sup>1</sup> sāļi.** Šīs grupas sāļi,  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $Ca(NO_3)_2$  u.c. nehidrolizējas, jo stipro skābju atlikumiem praktiski nav izteiktas bāziskās īpašības, bet sārmu un sārmzemju metālu joniem – skābās īpašības.

**Vājas skābes un stipra hidroksīda sāļi.** Šai grupai pieder tādi sāļi kā  $CH_3COONa$ ,  $K_2S$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_3PO_4$ . Izvēlēsimies par piemēru  $Na_2CO_3$ . Hidratētais nātrijs jons ir tik vāja protolītiska skābe, ka praktiski neiesaistās protolītiskā reakcijā ar ūdens molekulām. Savukārt  $CO_3^{2-}$  jons ir vājas skābes atlikuma jons, tādēļ tam ir izteiktas bāzes īpašības – tas reaģē ar ūdens molekulu, piesaistot protonu. Ūdens šajā reakcijā ir skābe. Vairākvērtīgo skābju atlikumu joni hidrolizējas vairākās stadijās. Karbonāta jona gadījumā tas notiek divās stadijās.

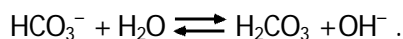
*I stadija*



*Vājas skābes un stipra hidroksīda sāļos hidrolizējas anjons. Rodas  $OH^-$  joni, un šķīduma reakcija kļūst bāziska*

Reakcijas rezultātā rodas  $OH^-$  joni, tādēļ šķīduma reakcija kļūst bāziska, t.i.,  $pH > 7$ . I stadijas rezultātā radušies hidroģēnkarbonāta joni ir spējīgi tālāk reaģēt ar vēl vienu ūdens molekulu, piesaistot vēl vienu protonu, tādēļ notiek arī hidrolīzes II stadija.

*II stadija:*



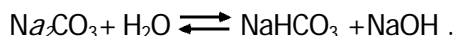
Izvērtēsim to, kā hidrolīzes pirmā stadija ietekmē otro, un pārlicināsimies, ka II hidrolīzes stadija tomēr noris ļoti nelielā mērā.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Šāds neveikls formulējums rodas tādēļ, ka metālu hidroksīdi no protolītiskās teorijas viedokļa nav bāzes. Ar "stipru hidroksīdu" sapratīsim tādu metāla hidroksīdu, kurš klasiskajā teorijā tiek pieskaitīts stiprajām bāzēm.

<sup>2</sup> Pretējā gadījumā varētu šķīst, ka ogļskābe sāks sadalīties un nātrijs karbonāts ar ūdeni izreaģēs līdz galam. Kā zināms, nātrijs karbonāts ūdens šķīdumos nesadalās.

Hidrolīzes II stadijā par izejvielu kalpo  $\text{HCO}_3^-$ , kurš ir I stadijas reakcijas produkts. Citiem vārdiem sakot, II stadija sākas tad, kad I stadija jau ir notikusi. Tādā gadījumā šķīdumā jau ir arī otrs I stadijas produkts –  $\text{OH}^-$  joni. Tā kā hidrolīzes II stadijā hidroksīdjons ir reakcijas produkts, "lieku" hidroksīdjonu klātbūtne no I stadijas nobīda karbonāta jona hidrolīzes II stadijas līdzsvaru pa kreisi.

Citiem vārdiem sakot, hidrolīzes I stadija nomāc otro, un otrā stadija notiek ļoti niecīgā mērā. Hidrolīzes reakciju vienādojumus dažkārt raksta arī t.s. molekulārajā formā. Tādā gadījumā  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hidrolīzes reakcijas vienādojums būtu jāraksta atbilstoši I stadijai, jo otrā stadija, ka redzējām, praktiski nenotiek:

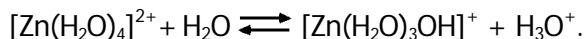


Šāds pieraksts tomēr nav visai vēlams, jo tas mudina domāt, ka hidrolīzē no nātrija karbonāta varētu iegūt nātrija hidroģēnkarbonātu un nātrija hidroksīdu. Patiesībā hidrolīzes reakcija ir tikai līdzsvars šķīdumā – ja ietvaicēsim ūdeni, tad iegūsim atpakaļ nātrija karbonātu, nevis nātrija hidroģēnkarbonātu un nātrija hidroksīda maisījumu.

Vājas skābes un stipra hidroksīda sāļu hidrolīzi, kā jau redzējām, samazina hidroksīdjonu pievienošana šķīdumam. Savukārt, ja nepieciešams hidrolīzi pastiprināt, to var veikt, pievienojot sāls šķīdumam skābi, – skābes hidroksionija joni reaģēs ar hidroksīdioniem (hidrolīzes līdzsvara produktiem), samazinot to koncentrāciju, tādēļ hidrolīzes līdzsvars (konkrētajā piemērā – abu stadiju) tiks nobīdīts pa labi.

**Stipras skābes un vāja hidroksīda sāļi.** Šajā sāļu grupā nehidrolizējas anjoni, jo tie ir stipru skābju atlikumu joni, tātad ļoti vājas bāzes. Izvēlēsimies par šīs sāļu grupas piemēru  $\text{ZnCl}_2$  un izsekosim tā hidrolīzei. Hidratētais cinka jons ir diezgan stipra protolītiska skābe, tādēļ ūdens šajās reakcijās ir bāzes lomā. Tā hidrolīze, kā jau divvērtīgam jonam, principā noris divās stadijās.

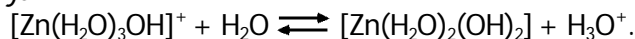
*I stadija:*



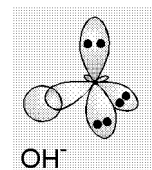
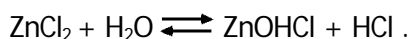
Kā redzams, hidrolīzes līdzsvara reakcijas produkti ir hidroksionija joni, tādēļ šīs grupas sāļu šķīdumos vide ir skāba, t.i.,  $\text{pH} < 7$ .

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$  jons ir amfiprots, tas reaģē ar nākamo ūdens molekulu.

*II stadija:*



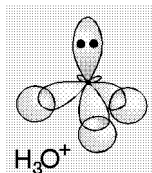
Šajā gadījumā I stadijā radušies hidroksionija joni, kuri jau atrodas šķīdumā pirms II stadijas, iedarbojas uz II stadijas līdzsvaru, novirzot to pa kreisi, tādēļ II stadija notiek ļoti niecīgā mērā. Molekulāro vienādojumu šajā gadījumā raksta atbilstoši I stadijai, neparādot metāla jona hidrātapvalku:



*Vājas skābes un stipra hidroksīda sāļu hidrolīzi samazina hidroksīdjonu pievienošana.*

*Stipras skābes un vāja hidroksīda sāļos hidrolizējas katjons. Rodas hidroksionija joni, un vide kļūst skāba.*

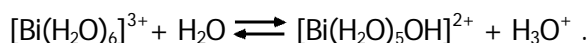
*Stipras skābes un vāja hidroksīda sāļu hidrolīzi samazina skābes pievienošana.*



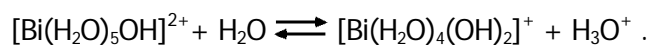
Stipras skābes un vāja hidroksīda sāļu hidrolīzi, kā jau redzējām, samazina hidroksionija jonu pievienošana šķīdumam. Savukārt, ja nepieciešams hidrolīzi pastiprināt, to var veikt, pievienojot sāls šķīdumam sārmu, – hidroksīdjonu reaģēs ar hidroksionija joniem (hidrolīzes līdzsvara produkti), samazinot to koncentrāciju, tādēļ hidrolīzes līdzsvars tiks nobīdīts pa labi.

**Vairākvērtīgo metālu jonu specifiskā hidrolīze.** Liela daļa trīsvērtīgo metālu jonu (piemēram, Bi<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) hidrolizējas līdz hidrolīzes II stadijai (šajā gadījumā ir iespējamas pavisam trīs hidrolīzes stadijas).

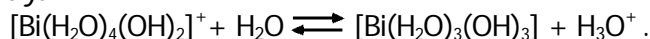
*I stadija:*



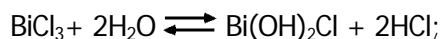
*II stadija:*



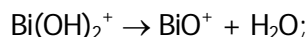
*III stadija:*



II stadijai atbilstošais molekulārais vienādojums varētu būt šāds:



bet no dihidroksobismuta jona izšķeļas ūdens molekula:



tādēļ molekulārais vienādojums faktiski ir šāds:

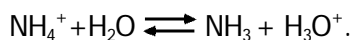
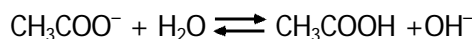


Joni BiO<sup>+</sup>, CrO<sup>+</sup>, SbO<sup>+</sup>, FeO<sup>+</sup> un citi, kas veidojas līdzīgās situācijās, tiek saukti par bismutiljoniem, hromiljoniem, antimonijoniem, ferriljoniem utt.

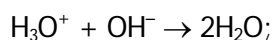
Bismutīla, hromīla, antimonīla u.c sāļi patiešām eksistē, turklāt daudzus no tiem var no šķīdumiem izdalīt.

**Vājas skābes un vāja hidroksīda sāļi.** Vājas skābes un vāja hidroksīda sāļiem hidrolizējas abi joni, jo skābes atlikuma jonam ir izteiktas bāziskās īpašības, bet hidratētajam metāla jonam – skābās īpašības.

Tā, piemēram, amonija acetāta CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> gadījumā hidrolizējas gan acetātjoni, gan amonija joni:



Šādā gadījumā sāls ir ļoti lielā mērā hidrolizēts, jo hidroksionija joni un hidroksīdjonu, kuri rodas divos dažādu jonu hidrolīzes līdzsvaros, reaģē savā starpā, veidojot ūdeni:

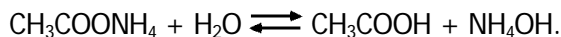


tādēļ abu jonu hidrolīzes reakciju produktu koncentrācija samazinās un līdzsvari tiek nobīdīti pa labi.

*Vājas skābes un vāja hidroksīda sāļiem hidrolizējas abi joni. Hidrolīze notiek ļoti lielā mērā, bet vide ir tuva neitrālai.*

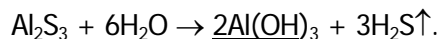
Tā kā vienlaicīgi rodas gan hidroksionija joni, gan hidroksīdioni, šķīduma pH visumā būs tuvs 7. Ja gribam uzzināt, uz kuru pusi no neitrālas vides pH tas atradīsies, jāsalīdzina sāls katjona skābes konstantes un anjona bāzes konstantes vērtība. Amonija acetāta gadījumā acetātjona  $K_b$  vērtība ir aptuveni vienāda ar amonija jona  $K_a$  vērtību, tādēļ  $\text{pH} \approx 7$ .

Amonija acetāta hidrolīzes molekulārais vienādojums ir šāds:



Savukārt, ja par piemēru ņemsim cinka acetātu, hidratētā cinka jona  $K_a$  vērtība ir lielāka nekā acetātjona  $K_b$  vērtība (t.i., hidratētā cinka jona skābās īpašības ir vairāk izteiktas nekā acetātjona bāziskās), tādēļ šķīduma pH ir nedaudz mazāks par 7.

Kā jau redzējām, vājas skābes un vāja hidroksīda sāļi ir spēcīgi hidrolizēti. Ja skābe un hidroksīds, kuru neitralizācijas rezultātā radies sāls, ir ļoti vājš, turklāt kāds no hidrolīzes reakcijas produktiem attiecīgajā temperatūrā ir gāzveida viela, sāļu hidrolīzes reakcijas noris līdz galam. No biežāk sastopamiem sāļiem līdz galam hidrolizējas  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$  un  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ , piemēram,



## VII.5. BUFERSĶĪDUMI

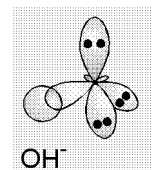
**Bufersķīdumi** ir tādi šķīdumi, kuriem ir noteikts pH, kas praktiski nemainās, šķīdumu atšķaidot, un mainās maz, ja tam pievieno nedaudz skābes vai sārmu.

Bufersķīduma īpašības nosaka šķīdumā esošās *bufersistēmas*. Bufersistēmu parasti veido viena un tā paša protolītu pāra abas formas.

Daudzu rūpniecisko procesu normālai norisei ir nepieciešams uzturēt nemainīgu vides pH, tādus gadījumos šķīdumiem tiek pievienotas bufersistēmas. Bufersistēmas tiek pievienotas arī, piemēram, automobiļu motora dzesējošajiem šķīdumiem – *antifrīziem*, lai to sastāvā esošais etilēnglikols, kuram piemīt skābes īpašības, neizraisītu koroziju ar to kontaktā esošajās automašīnas motora metāla detaļās.

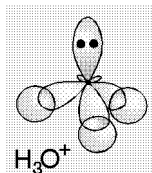
Daudzas bufersistēmas darbojas dzīvajos organismos, kuros vielmaiņas rezultātā nepārtraukti tiek radīti skābi produkti,<sup>1</sup> taču tajos ir nepieciešams uzturēt nemainīgu savu bioloģisko šķīdumu pH, jo biokatalizatori – fermenti spēj darboties tikai šaurā pH intervālā.

<sup>1</sup> Organiskajās vielās esoša oglekļa oksidēšanā līdz  $\text{CO}_2$  kā starpprodukts vienmēr rodas organiskās skābes.



*Ja skābe un hidroksīds, kuru neitralizācijas rezultātā radies sāls, ir ļoti vājš un starp hidrolīzes produktiem ir gāzveida viela vai nešķīstošs savienojums, sāls ūdens šķīdumā vispār nepastāv.*

*Bufersķīduma pH praktiski nemainās, to atšķaidot, un mainās maz, ja tam pievieno nedaudz skābes vai sārmu.*

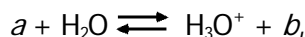


*Bufersistēmā ietilpst divi komponenti – vāja protolītiska skābe un tai saistītā bāze.*

### VII.5.1. BUFERSISTĒMU SASTĀVS UN DARBĪBA

**Bufersistēmu** sastāvā ietilpst divi komponenti – vāja protolītiska skābe un tai saistītā bāze.

Vispirms vienkāršotā veidā pārlicināsimies, ka šāds bufersistēmas sastāvs tiešām nodrošina pretošanos pH maiņai. Ja ūdens šķīdumā ievadām abus protolītu pāra komponentus, tie iesaistās līdzsvarā



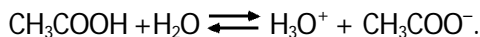
turklāt (atšķirībā no gadījuma, ja šķīdumā ievadītu tikai skābi vai tikai bāzi un tā iesaistītos analogā līdzsvarā) abu komponentu rezerve šķīdumā ir liela.

Izanalizēsim, kas notiks, ja šādam šķīdumam pievienosim stipru skābi. Stiprās skābes, kā redzējām iepriekš, ūdens šķīdumos eksistē  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonu veidā, tādēļ stipras skābes pievienošanai vajadzētu izraisīt strauju šķīduma pH samazināšanos. Tā kā šķīdumā ir bufersistēmas bāzes rezerve, skābes pievienošana izraisa tikai bufersistēmas līdzsvara pārbīdi – pievienotie hidroksonija joni reaģē ar bufersistēmas bāzi, veidojot bufersistēmas skābi. Šādā veidā hidroksonija joni izlietojas, tādēļ to koncentrācija šķīdumā un līdz ar to arī pH praktiski mainās visai maz.

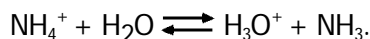
Ja savukārt šķīdumam pievienojam stipru bāzi (stiprās bāzes ūdens šķīdumos eksistē  $\text{OH}^-$  jonu veidā), pievienotās bāzes  $\text{OH}^-$  joni iejaucas bufersistēmas līdzsvarā tādējādi, ka tie izreaģē ar hidroksonija joniem. Ja hidroksonija joni tiktu izlietoti, piemēram, tīrā ūdenī, tad notiktu straujš pH pieaugums. Bufersķīdumā, kur ir liela bufersistēmas skābes rezerve, samazinoties hidroksonija jonu koncentrācijai, līdzsvars nobīdās uz reakcijas produktu pusi – t.i., bufersistēmas skābe reaģē ar ūdeni, atjaunojot hidroksonija jonu koncentrāciju šķīdumā, tādēļ šķīduma pH mainās maz.

Paturot prātā, ka bufersistēmas veido vāja protolītiska skābe un tai saistītā bāze, praktiskai bufersistēmu pagatavošanai der sekojošas vielu kombinācijas:

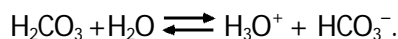
1. *Bufersistēmu var veidot vāja skābe un tās sāls, kas radies no stipra hidroksīda*, piemēram,  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ . Šajā piemērā bufersistēmas skābe ir etiķskābe, bet bāze ir acetātjons



2. *Bufersistēmu var veidot vāja bāze un tās sāls, kas radies no stipras skābes*, piemēram,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ . Šajā bufersistēmā protolītiskā skābe ir  $\text{NH}_4^+$  jons, bet saistītā bāze – amonjaka molekula:

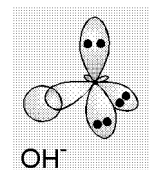


3. *Bufersistēmu var veidot vāja vairākvērtīga skābe un tās skābais sāls*, piemēram, asinīs izšķīdusī ogļskābā gāze veido dzīvajiem organismiem būtisku bufersistēmu – ogļskābes/hidrogēnkarbonāta bufersistēmu  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ , kurā protolītiskā skābe ir ogļskābe, bet tai saistītā bāze – hidrogēnkarbonāta jons:





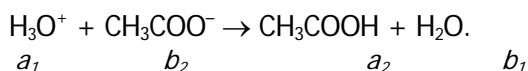
4. *Bufersistēmu var veidot divi vienas un tās pašas vairāk-vērtīgas skābes sāļi, kuri atšķiras par vienu protonu, piemēram,  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  vai  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Šajās bufersistēmās protolītiskā skābe ir tas anjons, kura sastāvā ietilpst vairāk protonu, bet bāze – tas anjons, kurā protonu ir mazāk. Attiecīgi pirmajā no minētajām bufersistēmām skābe ir  $\text{HCO}_3^-$  jons, bet bāze –  $\text{CO}_3^{2-}$  jons, otrajā skābe ir  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  jons, bet bāze –  $\text{HPO}_4^{2-}$  jons, trešajā savukārt  $\text{HPO}_4^{2-}$  jons ir skābe, bet bāze ir  $\text{PO}_4^{3-}$  jons.*



**Acetāta bufersistēma.** Acetāta bufersistēmā  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  bufersistēmas skābi un bāzi saista līdzsvars:



Tā ka šķīdumā sāls klātbūtnes dēļ ir liels daudzums acetātjonu, skābes jonizācijas līdzsvars ir pilnībā nobīdīts pa kreisi – uz nejonizētu skābes molekulu pusi. Pievienojot šķīdumam stipru skābi, tās hidroksionija jonus saista bufersistēmas bāze acetātjons:



Varam saskatīt divus iemeslus, kādēļ praktiski nemainās pH.

1. Reakcijas rezultātā  $\text{H}_3\text{O}^+$  joni (stiprākā skābe, kāda eksistē ūdens šķīdumos) ir aizstāta ar vāju skābi  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;

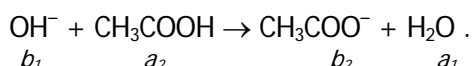
2. Reakcijas rezultātā ir palielinājusies etiķskābes koncentrācija, taču saskaņā ar Ostvalda atšķaidījuma likumu, skābes jonizācijas pakāpe  $\alpha$  samazinās, pieaugot tās koncentrācijai:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

t.i., var teikt, ka, skābes koncentrācijai pieaugot, tās jonizācijas pakāpe savukārt samazinās, tādēļ arī hidroksionija jonu koncentrācija un līdz ar to arī pH vērtība praktiski saglabājas nemainīga.

Īsāk sakot, pH saglabājas praktiski nemainīgs tādēļ, ka buferšķīdumam pievienotā stiprā skābe tiek pārvērsta vājā skābē, kura savukārt, palielinoties koncentrācijai, "pieregulē" savu jonizācijas pakāpi mazāku.

Acetāta bufersistēmai pievienojot stipru bāzi,  $\text{OH}^-$  joni (visas stiprās bāzes ūdens šķīdumā eksistē  $\text{OH}^-$  jonu veidā) reaģē ar bufersistēmas skābes formu – etiķskābi:

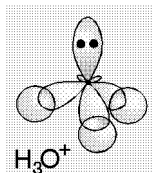


Varam saskatīt tos pašus divus iemeslus pH nemainībai:

1) stipra bāze ( $\text{OH}^-$  jons) pārvēršas vājā bāzē –  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  jonā;  
2) šim nolūkam tiek patērēta bufersistēmas skābe – etiķskābe, taču saskaņā ar Ostvalda atšķaidījuma likumu, koncentrācijai samazinoties, etiķskābes jonizācijas pakāpe pieaug, tādēļ hidroks-

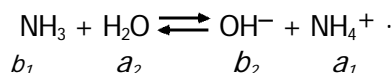
*Bufersķīdumam pievienotā stiprā skābe izreaģē ar bufersistēmas bāzi, un rodas bufersistēmas skābe, kura ir vāja un turklāt lielākā koncentrācijā mazāk disociēta.*

*Bufersistēmai pievienojot stipru bāzi,  $\text{OH}^-$  joni reaģē ar bufersistēmas skābes formu, un rodas bufersistēmas bāzes forma, kura ir vāja bāze. Reakcijai tiek patērēta bufersistēmas skābe, taču mazākā koncentrācijā tā vairāk disociē.*

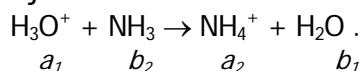


sonija jonu koncentrācija (un līdz ar to arī pH) saglabājas praktiski nemainīga.

**Amonija bufersistēma.** Piemērosim līdzīgus apsvērumus amonija bufersistēmai  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ . Amonjaks ūdenī iesaistās līdzsvarā:



Pievienojot amonija bufersistēmai skābi, tā reaģēs ar bufersistēmas bāzi – amonjaka molekulām:



To, ka pH praktiski nemainās, varam pamatot sekojoši.

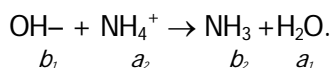
1. Reakcijas rezultātā stiprās skābes hidroksionija joni tiek aizstāti ar vāju protolītisku skābi – amonija jonu, kura koncentrācija līdz ar to palielinās;

2. Amonjakam reaģējot ar hidroksionija joniem, samazinās tā koncentrācija, taču, saskaņā ar Ostvalda atšķaidījuma likumu, samazinoties vājas bāzes koncentrācijai, palielinās tās jonizācijas pakāpe:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}},$$

tādēļ jonizācijā radušos hidroksidjonu koncentrācija un līdz ar to arī pH) praktiski saglabājas nemainīga.

Savukārt, pievienojot amonija bufersistēmai stipru bāzi, ar stiprās bāzes hidroksidjoniem reaģēs bufersistēmas skābe – amonija jons (kura rezerve šķīdumā ir ievadīta sāls  $\text{NH}_4\text{Cl}$  veidā):



Šīs reakcijas rezultātā

1)  $\text{OH}^-$  jons (stiprākā bāze, kāda eksistē ūdens šķīdumos), tiek pārvērsts vājā protolītiskā bāzē  $\text{NH}_3$ ,

2) reakcijas rezultātā pieaug bufersistēmas bāzes – amonjaka koncentrācija, taču, pieaugot koncentrācijai, samazinās amonjaka jonizācijas pakāpe, tādēļ hidroksidjonu koncentrācija (un līdz ar to, arī pH) saglabājas praktiski nemainīga.

### VII.5.2. BUFERSĶĪDUMU PH APRĒĶINĀŠANA

Iepriekšējā paragrāfā pārliecinājāmies, ka bufersistēmas spēj uzturēt nemainīgu šķīduma pH. Tālāk noskaidrosim, kādā veidā bufersistēmas izvēle un tās abu formu koncentrācija dod iespēju aprēķināt pH vērtību, kuru uztur konkrētais buferšķīdums.

**pH vērtība vājas skābes un tās sāls buferšķīdumā.** Izvēlēsimies par piemēru acetāta bufersistēmu  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ . Nātrija acetāts ir stiprs elektrolīts, tādēļ tas šķīdumā eksistē nātrija jonu un  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  jonu veidā. Etiķskābes molekulas

un ūdens molekulas šķīdumā iesaistās protolītiskā līdzsvarā, kurā veidojas hidroksonija joni un acetātjoni:



Šā līdzsvara konstante ir etiķskābes  $K_a$ . Uzrakstīsim tās izteiksmi:<sup>1</sup>

$$K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nejoniz}}}.$$

Mūsu nolūks ir, izmantojot bufersistēmas skābes konstantes izteiksmi, iegūt vienādojumu, kas saista šķīduma pH ar  $\text{CH}_3\text{COOH}$  un  $\text{CH}_3\text{COONa}$  koncentrāciju šķīdumā.

Ievērosim, ka  $K_a$  izteiksmes saucējā ietilpst etiķskābes nedisociēto molekulu koncentrācija. Nātrija acetāta klātbūtnē etiķskābes jonizācijas līdzsvars tiek novirzīts pilnībā uz nedisociēto molekulu pusi (pa kreisi), jo nātrija acetāta klātbūtnē rada lielu acetātjonu koncentrāciju. Līdz ar to nātrija acetāta klātbūtnē etiķskābes nejonizēto molekulu koncentrācija ir vienāda ar etiķskābes kopējo koncentrāciju šķīdumā, t.i.,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nejoniz.}} = C_{\text{skābes}}.$$

Tā kā sāls klātbūtnē etiķskābes jonizācijas līdzsvars ir pilnībā novirzīts uz nedisociēto molekulu pusi, acetātjoni šķīdumā praktiski rodas no sāls, tādēļ

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{sāls}}.$$

Aizvietojojot bufersistēmas skābes konstantes izteiksmē nedisociēto etiķskābes molekulu koncentrāciju ar skābes kopējo koncentrāciju un acetātjona koncentrāciju ar sāls koncentrāciju, iegūstam

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C_{\text{skābes}}}{C_{\text{sāls}}}.$$

Izsakot no vienādojuma hidroksonija jonu koncentrāciju, iegūstam

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot C_{\text{skābes}}}{C_{\text{sāls}}}.$$

Logaritmējot vienādojuma abas puses, iegūstam izteiksmi

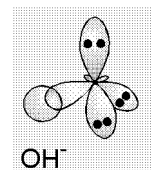
$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \lg K_a + \lg \frac{C_{\text{skābes}}}{C_{\text{sāls}}},$$

kurā, mainot zīmes, iegūstam

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{C_{\text{skābes}}}{C_{\text{sāls}}},$$

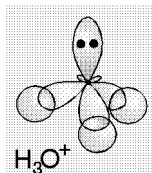
bet, ievērojot, ka  $-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$ ,  $-\lg K_a = \text{p}K_a$  un  $\lg a/b = -\lg b/a$ , iegūstam pH aprēķināšanas vienādojumu bufersistēmām, kas sastāv no vājas bāzes un tās sāls:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{sāls}}}{C_{\text{skābes}}}.$$



*Bufersšķīduma skābes (bāzes) nedisociēto molekulu koncentrāciju aprēķinos var aizstāt ar tās kopējo koncentrāciju, jo bufersšķīdumā atrodas sāls, kas nomāc skābes (bāzes) disociāciju.*

<sup>1</sup> Līdzsvara konstantes izteiksmes saucējā vajadzētu parādīties ūdens koncentrācijai. Ūdens koncentrācija atšķaidītos šķīdumos ir praktiski konstanta, tādēļ tās skaitliskā vērtība tiek ietverta pašā līdzsvara konstantes izteiksmē.



*Bufersķiduma pH ietekmē bufersistēmas skābes stiprums, sāls un skābes koncentrāciju attiecība dotajā šķīdumā, kā arī temperatūra.*

Var viegli pārlicināties, ka šis pats vienādojums ir derīgs arī tām bufersistēmām, kuras veido vāja vairākvērtīga skābe un tās skābais sāls vai arī divi vienas un tās pašas skābes sāļi, kuri atšķiras par vienu protonu (t.i., viens ir skābe, bet otrs sāls).

Aplūkojot iegūto pH aprēķināšanas izteiksmi, konstatēsim, kādi faktori ietekmē bufersķiduma pH vērtību. Tie ir šādi:

- bufersistēmas skābes stiprums. Jo stiprāka skābe, jo lielāka tās  $K_a$  vērtība, bet tajā pašā laikā mazāka  $pK_a$  vērtība. Tādēļ, salīdzinot divas dažādas bufersistēmas, vienādas sāls un skābes koncentrācijas gadījumā pH vērtība būs mazāka tai bufersistēmai, kuras skābe ir stiprāka;
- sāls un skābes koncentrācijas attiecība šķīdumā. Jo lielāka ir sāls un skābes koncentrācijas attiecība, jo lielāka ir šķīduma pH vērtība. Ietekmē uz pH vērtību noteicoša nozīme ir tieši sāls un skābes koncentrācijas attiecībai, nevis pašām koncentrācijām. Tā, piemēram, vienu un to pašu pH vērtību iegūsim, ja sāls un skābes koncentrācija (mol/l) ir attiecīgi

$$\frac{0,05}{0,01}, \frac{0,5}{0,1} \text{ vai } \frac{5}{1},$$

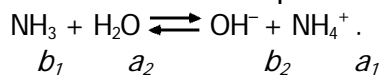
jo visos gadījumos to attiecība ir vienāda ar 5;

- temperatūras palielināšana palielina bufersistēmas skābes  $K_a$  vērtību, līdz ar to samazinot  $pK_a$  vērtību, tādēļ temperatūras paaugstināšana noved pie pH samazināšanās.

### **pH aprēķināšana vājas bāzes un tās sāls bufersistēmā.**

Bufersistēmā, kuru veido vāja bāze un tās sāls ar stipru skābi (piemēram,  $\text{NH}_3$  un  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), var izmantot iepriekšējā nodaļā iegūto pH izteiksmi. Amonija bufersistēmas gadījumā tad būtu jālieto bufersistēmas skābes formas – amonija jona – skābes konstante. Šajā gadījumā pierastāk būtu lietot amonjaka bāzes konstanti, tādēļ vājas bāzes un tās sāls bufersistēmām varam izvest atšķirīgu pH aprēķināšanas izteiksmi.

Amonija bufersistēmas sastāvā ietilpst amonjaks (bufersistēmas bāze) un amonija jons, kura rezervi šķīdumā rada amonija hlorīds. Amonjaks ar ūdens molekulām iesaistās protolītiskā līdzsvarā:



Šā līdzsvara konstante<sup>1</sup> ir amonjaka bāzes konstante:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]_{\text{nejoniz}}}.$$

*Ja bufersistēma sastāv no vājas bāzes un tās sāls, pOH aprēķināšanas izteiksme ir tāda pati kā pH izteiksme skābes un sāls bufersķīdumā.*

<sup>1</sup> Līdzsvara konstantes izteiksmē neparādās ūdens molekulu koncentrācija, jo tā ir praktiski konstanta un šis konstantais lielums tiek ietverts līdzsvara konstantes skaitliskajā vērtībā.

Amonija hlorīda klātbūtne ienes šķīdumā lielu daudzumu  $\text{NH}_4^+$  jonu, tādēļ amonjaka jonizācijas līdzsvars ir pilnībā novirzīts uz nejonizēto amonjaka molekulu pusi. Līdz ar to varam uzskatīt, ka līdzsvara konstantes izteiksmē nejonizēto amonjaka molekulu koncentrāciju var aizstāt ar amonjaka kopējo koncentrāciju  $C_{bāzes}$ . Savukārt, ja amonjaks ir praktiski nejonizēts, tad visus  $\text{NH}_4^+$  jonus šķīdumā ienes sāls, tādēļ līdzsvara konstantes izteiksmē  $\text{NH}_4^+$  jonu koncentrāciju var aizstāt ar amonija hlorīda koncentrāciju  $C_{sāls}$ , t.i.:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot C_{sāls}}{C_{bāzes}}$$

Izsakot no izteiksmes  $[\text{OH}^-]$ , iegūsim:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_{bāzes}}{C_{sāls}}$$

Logaritmējam izteiksmi

$$\lg[\text{OH}^-] = \lg K_b + \lg \frac{C_{bāzes}}{C_{sāls}}$$

un izsakām pOH:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = \text{p}K_b - \lg \frac{C_{bāzes}}{C_{sāls}}$$

jeb:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{bāzes}}{C_{sāls}}$$

**Bufēršķīduma pH izteiksmes formas.** pH izteiksmē

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{sāls}}{C_{skābes}}$$

kuru ieguvām vājas skābes un tās sāls bufersistēmai, ietilpst sāls un skābes koncentrācijas gatavā bufēršķīdumā. Šāda izteiksme nav ērta praktiskai izmantošanai, jo praksē bufēršķīdumi tiek pagatavoti, sajaucot sāls un skābes šķīdumus. Tādos gadījumos nepieciešama izteiksme, kas dod iespēju atrast bufēršķīduma pH vērtību, zinot bufēršķīduma pagatavošanai ņemtā sāls un skābes šķīdumu tilpumu un koncentrāciju. Pārveidosim pH izteiksmi, lai tā būtu derīga šādam nolūkam.

Šķīduma molārā koncentrācija ir izsakāma kā izšķīdušās vielas daudzums (molos) 1 litrā šķīduma, tādēļ bufersistēmas sāls un skābes koncentrācija gatavajā bufēršķīdumā attiecīgi ir:

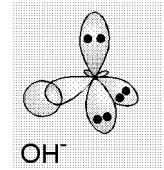
$$C_{sāls} = \frac{n_{sāls}}{V} \quad \text{un} \quad C_{skābes} = \frac{n_{skābes}}{V},$$

kur  $n$  – vielas daudzums molos,  
 $V$  – bufēršķīduma tilpums,

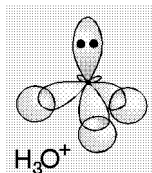
Ievietojot sakarības bufēršķīduma pH izteiksmē, iegūstam:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \left( \frac{n_{sāls}}{V} \frac{V}{n_{skābes}} \right) = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{sāls}}{n_{skābes}}$$

( $V$  var no sakarības izslēgt, jo tas abos gadījumos ir bufēršķīduma kopējais tilpums).



*Bufēršķīduma pH izteiksmē var būt gan gatavā bufēršķīduma, gan izmantoto sāls un skābes šķīdumu koncentrācijas. Veicot aprēķinus, jāizvēlas atbilstošā pH izteiksmes forma.*



Sāls un skābes daudzumu savukārt varam izteikt, zinot buferšķīduma pagatavošanai ņemto sāls un skābes šķīdumu koncentrācijas:

$$n_{\text{sāls}} = C_{\text{sāls}}^o \cdot V_{\text{sāls}}^o \quad \text{un} \quad n_{\text{skābes}} = C_{\text{skābes}}^o \cdot V_{\text{skābes}}^o$$

(Apzīmējums  $^o$  pie sākotnējās sāls un skābes šķīduma koncentrācijas un tilpuma šeit tiek izmantots, lai tos nesajauktu ar abu vielu koncentrāciju un tilpumu gatavajā buferšķīdumā.)

Šādi iegūstam trešo iespējamo buferšķīduma pH izteiksmi, kura dod iespēju aprēķināt buferšķīduma pH, zinot sākotnējo šķīdumu koncentrāciju un tilpumu:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{sāls}}^o \cdot V_{\text{sāls}}^o}{C_{\text{skābes}}^o \cdot V_{\text{skābes}}^o}$$

**Buferšķīduma darbības piemērs.** Tagad, kad zinām, kā aprēķināt buferšķīduma pH, aplūkosim skaitlisku piemēru, kurš rāda, kā izmainās pH, ja vienu un to pašu stipras skābes daudzumu pievieno buferšķīdumam, un kā – ja to pievieno tīram ūdenim.

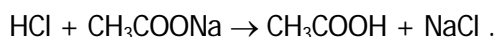
*pH maiņa, ko stipras skābes vai bāzes pievienošana izraisa buferšķīdumā, ir niecīga salīdzinājumā ar to milzīgo pH maiņu, ko šis pats stipras skābes vai bāzes daudzums rada ūdenī vai šķīdumos, kuros neatrodas bufersistēmas.*

Iedomāsimies, ka 0,01 mol HCl pievieno buferšķīdumam, kurš satur 0,5 mol etiķskābes un 0,5 mol nātrija acetāta. Atradīsim šķīduma pH vērtības pirms un pēc HCl pievienošanas, zinot, ka etiķskābes  $\text{p}K_a = 4,74$ .

pH vērtība pirms HCl pievienošanas ir:

$$\text{pH}_1 = 4,74 + \lg \frac{0,5}{0,5} = 4,74 + \lg 1 = 4,74 + 0 = 4,74$$

Pievienojot HCl, notiek reakcija:



Tā kā pievienotās HCl daudzums ir 0,01 mol, reakcijas rezultātā etiķskābes daudzums palielinās par 0,01 mol, bet  $\text{CH}_3\text{COONa}$  daudzums – samazinās par 0,01 mol, tādēļ pH pēc HCl pievienošanas ir

$$\text{pH}_2 = 4,74 + \lg \frac{0,5 - 0,01}{0,5 + 0,01} = 4,74 + \lg 0,996 = 4,74 - 0,002 = 4,738$$

un HCl pievienošana ir izraisījusi pH maiņu

$$\Delta\text{pH} = |\text{pH}_1 - \text{pH}_2| = 0,002$$

Tagad aprēķināsim, kādu pH maiņu šis pats daudzums HCl izraisītu, ja tas tiktu pievienots 1 litram tīra ūdens. Sākotnējā pH vērtība ir 7. Pēc 0,01 mol HCl pievienošanas 1 litram ūdens  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonu koncentrācija kļūst 0,01 mol/l, tādēļ šķīduma pH ir:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 0,01 = -(-2) = 2$$

pH maiņa šajā gadījumā ir:

$$\Delta\text{pH} = 7 - 2 = 5$$

Kā redzams, pH maiņa, ko HCl pievienošana izraisa buferšķīdumā, ir niecīga salīdzinājumā ar to pH maiņu, ko šis pats HCl daudzums rada ūdenī, kur notiek vides skābuma maiņa no neitrālas uz stipri skābu.

## VII.5.3. BUFERKAPACITĀTES ATKARĪBA NO BUFERŠĶĪDUMA SASTĀVA

Kā redzējām, viena no iespējamajām bufersistēmas pH izteiksmēm

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{sāls}}}{n_{\text{skābes}}}$$

saista pH ar sāls un skābes daudzumu buferšķīdumā.

Pievienojot buferšķīdumam stipru bāzi, tā reaģēs ar bufersistēmas skābes formu, tādējādi skābes daudzums buferšķīdumā samazināsies (bet sāls daudzums palielināsies). Savukārt, pievienojot buferšķīdumam stipru skābi, tā reaģē ar bufersistēmas sāli, samazinot tā daudzumu šķīdumā.

Tā kā abu formu rezerves buferšķīdumā nav bezgalīgas, arī buferšķīduma spēja pretoties pH maiņai ir ierobežota. Šķīdumu spēju pretoties pH maiņai skaitliski raksturo to **buferkapacitāte**  $\beta$ .

*Šķīduma buferkapacitāte rāda, cik lielu daudzumu stipras skābes vai bāzes jāpievieno 1 litram buferšķīduma, lai tā pH mainītos par vienu vienību.*

Matemātiski buferkapacitāti izsaka šādi:

$$\beta = \frac{n}{\Delta\text{pH} \times V_{\text{buf}}},$$

kur  $\beta$  – buferkapacitāte,

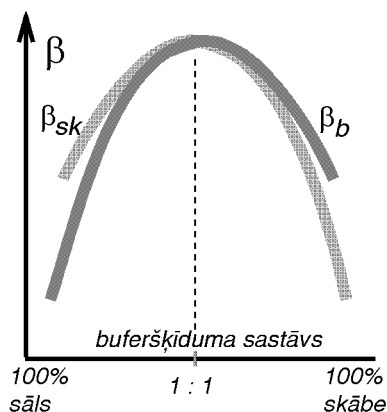
$n$  – pievienoto  $\text{H}_3\text{O}^+$  vai  $\text{OH}^-$  jonu daudzums, mol,

$\Delta\text{pH}$  – pH maiņa, ko izraisījusi skābes vai bāzes pievienošana,

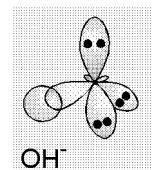
$V_{\text{buf}}$  – šķīduma tilpums, kuram skābe vai bāze tiek pievienota, l.

Tā kā pH maiņai nav mērvienības, buferkapacitātes mērvienība ir tāda pati kā koncentrācijas mērvienība – mol/l.

Buferkapacitāti var noteikt, pievienojot šķīdumam stipru skābi ( $\beta_{sk}$ ) vai pievienojot tam stipru bāzi ( $\beta_b$ ).  $\beta_{sk}$  un  $\beta_b$  lielumi vienam un tam pašam buferšķīdumam ir vienādi tikai tad, ja sāls un skābes daudzuma attiecība buferšķīdumā ir 1:1 (jeb 50% sāls un 50% skābes) (sk. VII.2. att.).

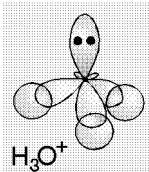


VII.2. att. Buferkapacitāte pret skābi un buferkapacitāte pret sārma atkarībā no komponentu koncentrāciju attiecības buferšķīdumā



*Buferkapacitāte rāda, cik daudz stipras skābes vai bāzes jāpievieno 1 litram buferšķīduma, lai tā pH mainītos par vienu vienību.*

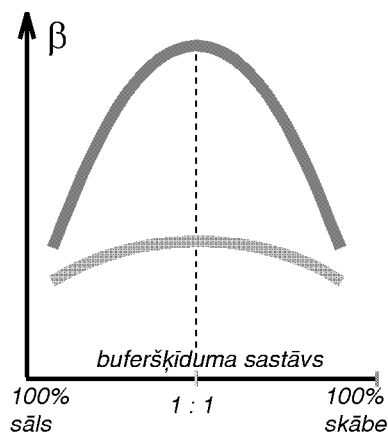
*Tie buferšķīdumi, kuros ir vairāk bufersistēmas sāls, labāk "pretojas" skābes pievienošanai, bet tie, kuros ir vairāk bufersistēmas skābes, – sārma pievienošanai.*



Ja šī attiecība nav 1:1, tad, salīdzinot abas līknes attēlā, redzam, ka lielāku buferkapacitāti pret sārmu uzrāda tie šķīdumi, kuros bufersistēmas skābes ir vairāk nekā sāls, bet lielāku buferkapacitāti pret skābi uzrāda tie buferšķīdumi, kuros sāls (bufersistēmas bāzes forma) ir vairāk nekā skābes.

Buferkapacitāte ir atkarīga no diviem faktoriem:

1. No buferšķīduma komponentu koncentrācijas attiecības. Šķīduma buferkapacitāte gan pret skābi, gan pret sārmu ir vislielākā, ja buferšķīdumā ir 50% sāls un 50% bufersistēmas skābes, t.i., to daudzumu attiecība ir 1:1.
2. No buferšķīduma kopējās koncentrācijas. VII.3. attēlā augšējā līkne atbilst buferšķīdumiem, kuros katra bufersistēmas komponenta koncentrācija ir 3 reizes lielāka nekā apakšējā (līknes attēlo buferšķīduma vidējo buferkapacitāti, t.i.,  $(\beta_{sk} + \beta_b)/2$ ). Kā jau sagaidāms, buferšķīdums ar lielāku abu komponentu koncentrāciju spēj labāk pretoties pH maiņai, jo tajā ir lielākas abu bufersistēmas komponentu rezerves.



VII.3. att. Buferekapacitātes atkarība no buferšķīduma kopējās koncentrācijas

Lai šķīdumam būtu liela buferkapacitāte, jāizvēlas tādu bufersistēmu, kuras bufersistēmas skābes  $pK_a$  ir pēc iespējas tuvs tai pH vērtībai, kāda jāuztur šķīdumā.

Tā kā šķīduma buferkapacitāte strauji samazinās, buferšķīduma komponentu koncentrācijas attiecībai atšķiroties no attiecības 1:1, konkrētu bufersistēmu ir jēga izmantot tikai noteiktā pH intervālā. Ja nepieciešams uzturēt konkrētu šķīduma pH vērtību, teorētiski varam izvēlēties jebkuru bufersistēmu un aprēķināt, cik liels daudzums bufersistēmas sāls un skābes jāņem, lai šādu pH vērtību iegūtu. Tomēr, ja izrādīsies, ka sāls un skābes daudzuma attiecība ir, piemēram, 1:100, iegūtā buferšķīduma buferkapacitāte būs tik maza, ka tas praktiski nespēs uzturēt nemainīgu pH.

Prakse ir pierādījusi, ka konkrētu bufersistēmu ir jēga izmantot tikai tad, ja komponentu koncentrācijas attiecība nepārsniedz 1:10. Tas nozīmē, ka lielākā pH vērtība, kuru praktiski var uzturēt ar konkrētu bufersistēmu, ir  $pH_{max} = pK_a + 1$  (tad buferšķīdumā sāls daudzums 10 reizi pārsniedz skābes daudzumu), bet mazākā –



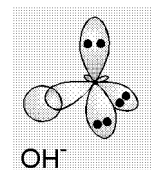
$pH_{\min} = pK_a - 1$  (tad buferšķīdumā skābes daudzums 10 reizi pārsniedz sāls daudzumu). Apvienojot robežas, atrodam konkrētas bufersistēmas *buferdarbības zonu*<sup>1</sup> – tas ir pH intervāls:

$$pH = pK_a \pm 1.$$

Tā, piemēram, ja nepieciešams uzturēt pH vērtību 4,5, mēs varam izvēlēties starp acetāta ( $pK_{\text{etiķsk.}} = 4,75$ ), formiāta ( $pK_{\text{skudrsk.}} = 3,75$ ) un hidroģēnkarbonāta ( $pK_{\text{HCO}_3^-} = 10,33$ ) bufersistēmu.

Hidroģēnkarbonāta bufersistēma pilnībā neder, jo pH vērtība 4,5 ir ļoti tālu no tās buferdarbības zonas. Nepieciešamā pH vērtība ir abu atlikušo – acetāta un formiāta sistēmu buferdarbības zonā, tā ka principā varam izvēlēties jebkuru no tām.

Izdevīgāk tomēr ir izvēlēties acetāta bufersistēmu, jo pH vērtība 4,5 ir tuvāka etiķskābes  $pK_a$  vērtībai nekā skudrskābes  $pK_a$  vērtībai ( $|4,5 - 4,75| = 0,25$ , bet  $|4,5 - 3,75| = 0,75$ ), tādēļ acetāta bufersistēmai šādā pH vērtībā komponentu koncentrācijas attiecība būs tuvāka 1:1 un buferkapacitāte būs lielāka.



*Katrai bufersistēmai ir sava buferdarbības zona – pH intervāls  $pH = pK_a \pm 1$ , kurā tai ir liela buferkapacitāte.*

#### VII.5.4. APRĒĶINU PIEMĒRI PAR BUFERŠĶĪDUMIEM

##### **pH aprēķināšana zināma sastāva buferšķīdumam.**

1. Aprēķināt formiāta buferšķīduma ( $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ ) pH, ja buferšķīdums pagatavots, ņemot 300 ml 0,15 M HCOOH un 200 ml 0,09 M HCOONa šķīduma.

Tabulā atrodam, ka  $K_{a, \text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{sāls}} \cdot V_{\text{sāls}}}{C_{\text{skābes}} \cdot V_{\text{skābes}}} = -\lg 1,77 \cdot 10^{-4} + \lg \frac{200 \cdot 0,09}{300 \cdot 0,15} = 3,75 + \lg 0,4 = 3,75 - 0,40 = 3,35.$$

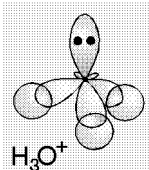
2. Aprēķināt pH buferšķīdumam, kurš iegūts, sajaucot, 80 ml 0,1 M  $\text{NH}_3$  šķīduma un 120 ml 0,17 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  šķīduma,  $K_{b, \text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ .

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{\text{bāzes}} \cdot V_{\text{bāzes}}}{C_{\text{sāls}} \cdot V_{\text{sāls}}} = 14 - (-\lg 1,79 \cdot 10^{-5}) + \lg \frac{80 \cdot 0,1}{120 \cdot 0,17} = 14 - 4,75 + \lg 0,39 = 9,25 - 0,41 = 8,84.$$

##### **Buferšķīduma komponentu tilpuma aprēķināšana, lai pagatavotu šķīdumu ar noteiktu pH.**

3. Aprēķināt, kāds tilpums 0,1 M HCOOH šķīduma un 0,2 M HCOONa šķīduma jāņem, lai iegūtu 1 litru buferšķīduma ar pH vērtību 3,0.

<sup>1</sup> Visi apsvērumi, atrodot bufersistēmas buferdarbības zonu, ir līdzīgi tiem, kurus izmantojām, lai uzzinātu indikatora krāsas maiņas intervālu.



Apzīmēsim nepieciešamo sāls šķīduma tilpumu ar  $x$  ml, tad skābes šķīduma tilpums būs  $1000-x$  ml. Ievietosim šos tilpumus pH izteiksmē:

$$3,0 = -\lg 1,77 \cdot 10^{-14} + \lg \frac{0,2x}{0,1(100-x)}$$

$$3,0 = 3,75 + \lg \frac{0,2x}{0,1(1000-x)}$$

$$\lg \frac{0,2x}{0,1(1000-x)} = 3,0 - 3,75 = -0,75$$

$$\frac{0,2x}{0,1(1000-x)} = 10^{-0,75} = 0,178$$

$$0,2x = 0,178(100 - 0,1x)$$

$$0,2x + 17,8 = 0,0178x$$

$$0,2178x = 17,8$$

$$x = 81,7 \text{ ml}$$

$$V_{\text{sāls}} = x = 81,7 \text{ ml}$$

$$V_{\text{skābes}} = 1000 - x = 918,3 \text{ ml.}$$

### pH maiņas un buferkapacitātes aprēķini

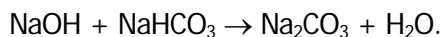
4. Buferšķīdums ir pagatavots, sajaucot 100 ml 0,2 M  $\text{NaHCO}_3$  šķīduma un 200 ml 0,3 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  šķīduma. Aprēķināt pH maiņu un buferkapacitāti, ko uzrādīs buferšķīdums, ja tam pievienos 10 ml 0,5 M NaOH.

Tabulā atrodam, ka  $K_{a,\text{HCO}_3^-} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

a) buferšķīduma pH pirms NaOH pievienošanas ir:

$$\text{pH}_1 = -\lg 4,69 \cdot 10^{-11} + \lg \frac{200 \cdot 0,3}{100 \cdot 0,2} = 10,32 + \lg 3 = 10,80;$$

b) pievienotais NaOH reaģē ar bufersistēmas skābi:



Tā kā NaOH daudzums ir  $n = 0,01 \cdot 0,5 = 0,005$  mol, reakcijas rezultātā  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  daudzums pieaug par 0,005 mol, bet  $\text{NaHCO}_3$  daudzums par tikpat samazinās.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  daudzums sākotnējā buferšķīdumā bija

$$n_{\text{sāls}} = 0,2 \cdot 0,3 = 0,06 \text{ mol,}$$

bet  $\text{NaHCO}_3$  daudzums

$$n_{\text{skābes}} = 0,1 \cdot 0,2 = 0,02 \text{ mol,}$$

tādēļ pēc NaOH pievienošanas pH ir:

$$\text{pH}_2 = 10,32 + \lg \frac{0,06 + 0,005}{0,02 - 0,005} = 10,32 + \lg 4,33 = 10,32 + 0,64 = 10,96;$$

c) šķīduma buferkapacitāte ir:

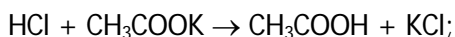
$$\beta = \frac{n_{\text{NaOH}}}{\Delta\text{pH} \cdot V_{\text{buf}}} = \frac{0,05}{(10,96 - 10,80)(0,1 + 0,2)} = 1,04 \text{ mol/l.}$$

Bufēršķīdums pagatavots, sajaucot 0,18 l 0,2 M CH<sub>3</sub>COOK šķīduma ar 0,2 l 0,15 M CH<sub>3</sub>COOH šķīduma. Aprēķināt, cik liela būs pH maiņa un kādu buferkapacitāti uzrādīs buferšķīdums, ja tam pievienos 0,01 l 1 M HCl šķīduma. Tabulā atrodam, ka etiķskābes pK<sub>a</sub> = 4,75.

Sāls un skābes daudzums buferšķīdumā pirms HCl pievienošanas ir:  $n_{\text{sāls}} = 0,18 \cdot 0,2 = 0,036$  mol un  $n_{\text{skābes}} = 0,2 \cdot 0,15 = 0,03$  mol; tādēļ šķīduma pH vērtība ir:

$$\text{pH}_1 = 4,75 + \lg \frac{0,036}{0,03} = 4,75 - 0,05 = 4,70.$$

Pievienotais HCl daudzums ir  $n_{\text{HCl}} = 0,01 \cdot 1 = 0,01$  mol. Tas iesaistās reakcijā ar kālija acetātu:



tādēļ HCl pievienošana samazina CH<sub>3</sub>COOK daudzumu par 0,01 mol, vienlaicīgi par tikpat palielinot etiķskābes daudzumu, tādēļ pH vērtība pēc HCl pievienošanas ir

$$\text{pH}_2 = 4,74 + \lg \frac{0,036 - 0,01}{0,04 + 0,01} = 4,75 - 0,29 = 4,46$$

pH maiņa ir

$$\Delta\text{pH} = |4,46 - 4,70| = 0,24;$$

un šķīdums uzrāda buferkapacitāti:

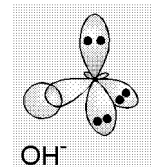
$$\beta = \frac{0,01}{0,24(0,18 + 0,2)} = 0,11 \text{ mol/l.}$$

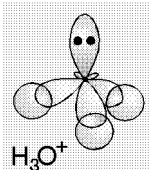
### VII.5.5. BIOĻĢISKĀS BUFERSISTĒMAS

**Nemainīga pH bioloģiskā nozīme.** Dzīvajos organismos nepārtraukti noris pārtikas vielu oksidācijas procesi, kuru galaprodukts ir ogļskābā gāze. Šie procesi norisinās daudzas stadijās, turklāt starpstadijās vienmēr notiek skābu produktu veidošanās (karboksilgrupas –COOH veidošanās ir pēdējā stadija pirms oksidācijas galaprodukta CO<sub>2</sub> rašanās). Dzīvie organismi faktiski saražo ļoti daudz skābo produktu. Tā, piemēram, cilvēka organismā diennaktī rodas tāds skābo produktu daudzums, kas ir līdzvērtīgs 10 litriem 0,1 molāras vienvērtīgas skābes.

Ņemot vērā tikko minēto, viegli saprast, ka dzīvajos organismos ir jābūt īpašiem aizsargmehānismiem, kuri uztur pastāvīgas organisma bioloģisko šķīdumu pH vērtības. Pastāvīgs pH savukārt ir nepieciešams, lai varētu netraucēti darboties fermenti un hormoni, kuri ir aktīvi tikai stingri noteiktā, šaurā pH intervālā.

*Dzīvajos organismos veidojas ļoti daudz skābo vielmaiņas produktu, tādēļ tajos darbojas arī aizsargmehānismi, kuri uztur pastāvīgu pH vērtību.*





Dažādu organisma šķidrumu pH tiek uzturēts noteiktās robežās (sk. VII.3. tabulu).

VII.3.tabula. pH vērtība dažos organisma šķidrumos

Organisma šķidrums	pH
Asins serums	7.35 – 7.45
Siekalas	6.35 – 6.85
Tīra kuņģa sula	0.9 – 1.5
Žults (pūslī)	5.4 – 6.9
Urīns	4.8 – 6.85
Āda (starpšūnu šķidrums dažādos slāņos)	6.2 – 7.5

Nemainīga pH uzturēšanu dzīvajos organismos galvenokārt veic asins bufersistēmas.

**Asins bufersistēmu sastāvs.** Asins bufersistēmas uztur asins pH stingri noteiktās robežās (7,35 – 7,45). Asinīs darbojas vairākas bufersistēmas.

Pirmās divas no tām ir saistītas ar *hemoglobīnu*. Elpošanai nepieciešamais hemoglobīns ir dzelzs (II) komplekss savienojums, kura sastāvā ietilpst arī sarežģīta olbaltumvielas molekula. Lai saprastu hemoglobīna bufersistēmu darbību, mums pietiek zināt divas hemoglobīna īpašības:

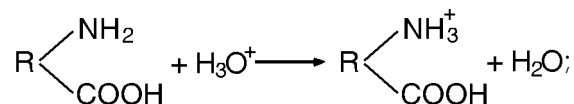
- pirmkārt, hemoglobīns ir vāja skābe, tādēļ mēs šajā nodaļā pašu hemoglobīnu apzīmēsim ar HHb, bet hemoglobīna kā vājas skābes veidoto nātrija sāli – ar NaHb;
- otrkārt, hemoglobīna molekula spēj piesaistīt skābekļa molekulu, veidojot *oksihemoglobīnu*, kuru apzīmēsim ar HHbO<sub>2</sub>. un attiecīgi oksihemoglobīna nātrija sāli ar NaHbO<sub>2</sub>.

Tādējādi organismā var veidoties divas ar hemoglobīnu saistītas bufersistēmas:

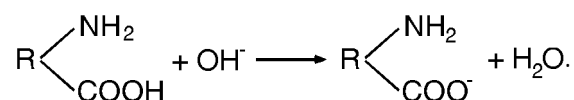
- hemoglobīna bufersistēma HHb/NaHb;
- oksihemoglobīna bufersistēma HHbO<sub>2</sub>/NaHbO<sub>2</sub>.

Abas šīs bufersistēmas spēj darboties pretī pH maiņai analogi tam, kā darbojas jebkura cita vājas skābes un tās sāls bufersistēma (piemēram, acetāta vai formiāta bufersistēma).

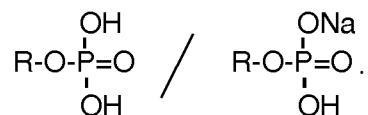
Trešā asins bufersistēma ir olbaltumvielu bufersistēma. Asins plazmas olbaltumvielas arī spēj pretoties pH maiņai, jo olbaltumvielu molekulu aminogrupas spēj piesaistīt protonus, ja šķīdumā nokļūst skābe:



bet karboksilgrupas spēj atdot protonus, ja šķīdumā parādās bāze:



Nākamā asins bufersistēma ir fosforskābes organisko ēsteru bufersistēma. Šī bufersistēma ir līdzīga citām fosforskābes sāļu veidotajām bufersistēmām, taču atšķiras ar to, ka fosforskābes molekula daļēji piedalās ēstera veidošanā – viens no ūdeņraža atomiem ir aizstāts ar alkilgrupu R. Bufersistēmu veido fosforskābes organiskais ēsteris un tā nātrija sāls:



Ļoti būtiska asins bufersistēma ir ogļskābes<sup>1</sup>-hidrogēnkarbonāta bufersistēma



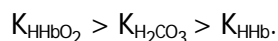
Kā tālāk redzēsīm, tieši ogļskābes bufersistēmas sastāvdaļas tiek uzņemtas vai izvadītas no organisma, lai uzturētu konstantu pH.

Un, visbeidzot, jāatzīmē fosfāta bufersistēma



No kopējās asins buferkapacitātes vislielāko daļu (apmēram 77%) nodrošina hemoglobīna bufersistēmas, vismazāko – neorganiskā fosfātu bufersistēma (tikai ap 1%).

**Asins bufersistēmu darbība gāzu apmaiņā starp plaušām un audiem.** Bez parastā "ķīmiskā" darbības mehānisma konstanta pH uzturēšanā abas hemoglobīna bufersistēmas un hidrogēnkarbonāta bufersistēma piedalās fizioloģiskā mehānismā, kurš ne tikai regulē pH, bet arī nodrošina gāzu apmaiņu starp plaušām un audiem. Lai varētu saprast šā mehānisma darbību, ir jāzina secība, kādā sakārtojas trijās bufersistēmās ietilpstošo skābju stiprums. Stiprākā no trim skābēm ir oksihemoglobīns, tai seko ogļskābe, bet vājākā ir hemoglobīns:

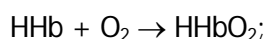


Tagad izsekosim vienam asinsrites ciklam.

Venozajās asinīs, kuras plūst no audiem uz plaušām, atrodas divi no klātesošo bufersistēmu komponentiem: HHb un NaHCO<sub>3</sub> (NaHCO<sub>3</sub> ir CO<sub>2</sub> transporta forma).

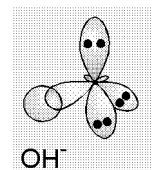
Venozajām asinīm nonākot plaušās, notiek sekojoši procesi:

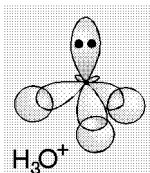
1) hemoglobīns reaģē ar skābekli, un rodas oksihemoglobīns



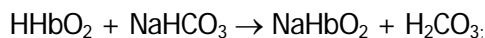
*Abas hemoglobīna bufersistēmas un hidrogēnkarbonāta bufersistēma piedalās fizioloģiskā mehānismā, kurš ne tikai regulē pH, bet arī nodrošina gāzu apmaiņu starp plaušām un audiem.*

<sup>1</sup> Esam pieraduši uzskatīt, ka ogļskābe šķīdumos nepastāv. Ievērosim, ka asinis asinsvados, nav tiešā kontaktā ar atmosfēru, tādēļ ogļskābā gāze nevar izdalīties, bet tā vietā iesaistās līdzsvarā ar ūdens molekulām, veidojot ogļskābi:  $\text{CO}_{2(\text{aq.})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3.$

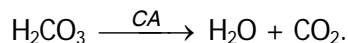




- 2) tā kā oksihemoglobīns ir stiprāka skābe nekā H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tas iesaistās reakcijā ar NaHCO<sub>3</sub>, kurā rodas nātrija oksihemoglobīnāts un brīva ogļskābe:



ogļskābe ir nestabila un sadalās:

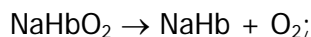


Tā kā asinis atrodas nepārtrauktā asinsrites procesā, ogļskābes sadalīšanos ir jāpaātrina, lai tā paspētu sadalīties, pirms asinis ir aizplūdušas atpakaļ uz audiem, tādēļ ogļskābes sadalīšanos katalizē īpašs ferments *karboanhidrāze* (CA). Izdalītais CO<sub>2</sub> tiek izelpots, bet skābeklis, kurš ir saistīts savienojumā ar hemoglobīnu (NaHbO<sub>2</sub>), tiek transportēts uz audiem.

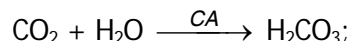
Kā redzam, arteriālajās asinīs no asins bufersistēmu komponentiem atrodas NaHbO<sub>2</sub> un nīcīgs daudzums nesadalījušās ogļskābes.

Arteriālajām asinīm nonākot audos, notiek šādi procesi:

- 1) NaHbO<sub>2</sub> mioglobīna ietekmē zaudē skābekli, kurš difundē audos un piedalās vielmaiņas procesos:

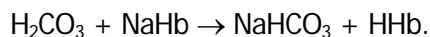


- 2) CO<sub>2</sub>, kas ir vielmaiņas reakciju galaprodukts, no audiem šķīst asinīs un reaģē ar ūdeni, veidojot ogļskābi:



arī šo reakciju katalizē asinīs esošā karboanhidrāze;<sup>1</sup>

- 3) tā kā ogļskābe ir stiprāka par HHb, tā reaģē ar NaHb, izspiežot vājāko skābi no sāls:



Esam izsekojuši vienam ciklam – ir iegūts sākotnējais venozo asiņu sastāvs – hemoglobīns un nātrija hidroģēnkarbonāts.

Pārdomāsim, cik liela nozīme visā procesā ir sākumā minētajai skābju stipruma secībai. Pirmkārt, ja H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> būtu stiprāka skābe par HHbO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> asinīs saglabātos savā transportformā NaHCO<sub>3</sub> un plaušās nevarētu izdalīties, tādēļ organisms ar to arvien vairāk piesātinātos. Otrkārt, ja H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> būtu vājāka skābe nekā HHb, tad H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nespētu reaģēt ar NaHb un tiktu transportēta uz plaušām skābes veidā. Tādā gadījumā būtu sagaidāms, ka ogļskābe, kura ir

<sup>1</sup> Šeit varam redzēt piemēru, ka katalizators iedarbojas uz līdzsvara reakciju. Ar katalizatoru palīdzību nav iespējams mainīt vielu līdzsvara koncentrācijas, bet līdzsvars iestājas ātrāk. Šajā gadījumā plaušās karboanhidrāze faktiski palielina ogļskābās gāzes izdalīšanās ātrumu, jo asinīs ir liela ogļskābes koncentrācija, un līdzsvars tiek sasniegts, ogļskābei sadaloties. Audos savukārt liela ir ogļskābās gāzes koncentrācija, un līdzsvars tiek sasniegts, tai reaģējot ar ūdeni un veidojot ogļskābi, t.i., karboanhidrāze šajā gadījumā faktiski paātrina ogļskābes veidošanos.

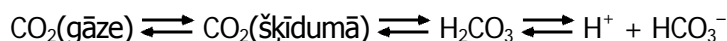
nestabila, sadalītos jau asinsvados un CO<sub>2</sub> burbuļi radītu asinsrites traucējumus.

**Asins pH.** Asins bufersistēmas visu laiku "cīnās" pret skābiem vielmaiņas produktiem, tādēļ organismā uzkrājas bufersistēmu skābes formas – un organismam ir no tām jāatbrīvojas. Asins pH regulēšanu organisms veic, pēc vajadzības atbrīvojoties no vienas vai otras ogļskābes bufersistēmas formas. Asins pH apraksta vienādojums:

$$\text{pH} = 6,11 + \lg \frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{CO}_2]},$$

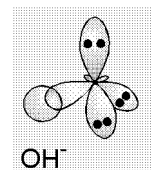
kur [CO<sub>2</sub>] ir izšķīdušās ogļskābās gāzes tilpuma daļa asinīs.  
(Skaitlis 6,11 nav ogļskābes pK, bet gan ir iegūts no tālāk parādīto secīgo līdzsvaru apvienotas līdzsvara konstantes.)

Lai asins pH būtu 7,36, attiecība [NaHCO<sub>3</sub>]/[CO<sub>2</sub>] tiek uzturēta aptuveni 18/1. Ja nepieciešams izvadīt no organisma lieko skābi, tad tiek "iekustināta" vesela virkne līdzsvaru:



Gāzveida CO<sub>2</sub>, kas atrodas alveolārajā gaisā, ir līdzsvarā ar asinīs izšķīdušo CO<sub>2</sub>. Izšķīdušais CO<sub>2</sub> savukārt ir līdzsvarā ar ogļskābi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, kura visbeidzot ir līdzsvarā ar H<sup>+</sup> un HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Ja kādu iemeslu dēļ pieaug H<sup>+</sup> koncentrācija, tad visa līdzsvaru virkne secīgi nobīdās pa kreisi, pieaug gāzveida CO<sub>2</sub> koncentrācija plaušās, un ogļskābā gāze tiek izelpota ārā. Ja savukārt H<sup>+</sup> koncentrācija kādu iemeslu dēļ samazinās, visi līdzsvāri nobīdās pa labi un asinīs uzkrājas vairāk HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> jonu, kuri nātrija hidrogēnkarbonāta veidā caur nierēm nokļūst urīnā un tiek izvadīti no organisma.



*Asins pH regulēšanu organisms veic, pēc vajadzības atbrīvojoties no vienas vai otras ogļskābes bufersistēmas formas: izelpojot CO<sub>2</sub> vai ar urīnu izvadot hidrogēnkarbonāta jonus.*

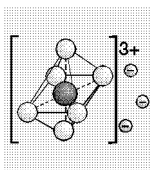
## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

- Pierādiet, kādēļ ūdenī un ūdens šķīdumos hidroksonija jonu un hidroksīdjonu koncentrācijas reizinājums ir konstants lielums. Cik liels tas ir istabas temperatūrā?
- Kāda ir hidroksonija jonu un hidroksīdjonu koncentrācija a) neitrālos, b) skābos, c) bāziskos šķīdumos?
- Paskaidrojiet, kas ir pH, kas – pOH. Kādi ir to lielumi a) neitrālos, b) skābos, c) bāziskos šķīdumos?
- Cik lielas ir šķīduma pH un pOH vērtības, ja a) hidroksonija jonu koncentrācija šķīdumā ir 0,17 mol/l, b) hidroksīdjonu koncentrācija šķīdumā ir 2·10<sup>-4</sup> mol/l, c) sērskābes koncentrācija šķīdumā ir 0,01 mol/l, d) nātrija hidroksīda koncentrācija šķīdumā ir 0,001 mol/l?
- Cik reižu atšķiras hidroksonija jonu koncentrācija divos šķīdumos, kuru pH vērtība ir 1,25 un 2,36? Kurš no šķīdumiem ir skābāks?
- Viena šķīduma pH ir 6,9. Cik liels ir pH otrā šķīdumā, kurā ūdeņraža jonu koncentrācija ir a) divas, b) piecas, c) simt, d) miljons reižu lielāka?
- Šķīduma pH ir 11,2. Kāda būs šķīduma pH vērtība, ja a) hidroksīdjonu koncentrācija palielināsies 80 reizes, b) hidroksonija jonu koncentrācija palielināsies 600 reižu, c) šķīdumam pielies 99 reizes lielāku tilpumu ūdens?
- Aprēķiniet šķīduma pH un pOH vērtības a) 0,001 molārā kalcija hidroksīda šķīdumā, b) 0,1 molārā sērskābes šķīdumā (uzskatīt, ka sērskābes šķīetamā disociācijas pakāpe ir 95%), c) 3 molārā etiķskābes šķīdumā (K= 1,75·10<sup>-5</sup>), d) šķīdumā,

- kurā amonjaka masas daļa ir 14% ( $\rho = 0,94 \text{ g/ml}$ ,  $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).
- Aprēķiniet slāpekļskābes molāro koncentrāciju šķīdumā, kura  $\text{pH} = 2,75$ .
  - Aprēķiniet nātrija hidroksīda masas daļu šķīdumā, kura  $\text{pH} = 12,9$  ( $\rho = 1,005 \text{ g/ml}$ ), uzskatot, ka NaOH šķīstamā disociācijas pakāpe tajā ir 91%.
  - Aprēķiniet hloreitīnskābes molāro koncentrāciju, ja šķīduma  $\text{pH} = 2,9$  ( $K = 1,38 \cdot 10^{-3}$ ).
  - Kā protolītiskajā teorijā tiek definēta skābe? Kas šai definīcijai kopīgs ar klasisko teoriju, kas jauns?
  - Kā protolītiskajā teorijā tiek definēta bāze? Ar ko šī definīcija atšķiras no bāzes definīcijas klasiskajā teorijā?
  - Miniet piemērus molekulārām, katjonu un anjonu skābēm un bāzēm.
  - Kas ir protolītiskais pāris? Miniet savstarpēji saistītu skābju un bāzu piemērus.
  - Miniet tādu protolītu piemērus, kas vienā protolītiskajā pāri ir skābe, bet otrā – bāze.
  - Pamatojiet apgalvojumu: a) visi skābju atlikumu joni ir bāzes, b) visi hidratētie metālu joni ir skābes.
  - Kādēļ stipro skābju atlikumu joniem bāziskās īpašības nav izteiktas?
  - No kā atkarīgas metālu jonu skābās īpašības šķīdumos? Kuriem metālu joniem tās ir izteiktas, kuriem – ne?
  - Kādos protolītiskajos pāros iesaistās ūdens?
  - Kādēļ organiskās skābes stipri skābās vidēs var būt bāzes?
  - Kādēļ protoni šķīdumos reāli atšķējas no skābes tikai tad, ja šķīdumā ir bāze, kas tos pievieno?
  - Uzrakstiet protolītiskas reakcijas vienādojumu vispārīgā veidā un miniet konkrētu protolītisko reakciju piemērus.
  - Kādēļ hidroksionija jons ir visstiprākā skābe, kas eksistē ūdens šķīdumos? Kas notiek ar stiprajām skābēm, tām nonākot ūdens šķīdumos?
  - Kādēļ hidroksidjons ir visstiprākā bāze, kas eksistē ūdens šķīdumos?
  - Kāda ir sakarība starp viena protolītiskā pāra skābes un bāzes stiprumu?
  - Ar piemēriem raksturojiet šķīdinātāja īpašību ietekmi uz skābju un bāzu stiprumu.
  - Kādas vielas var izmantot par skābju un bāzu indikatoriem?
  - Indikators bromfenolzilais ir vāja skābe (apzīmēsim to ar HBfz), kuras molekulārā forma ir dzeltenā, bet jonu forma – zilā krāsā. Izmantojot indikatora protolīzes līdzsvaru, pamatojiet, kādā krāsā tas būs redzams skābos, kādā – sārmainos šķīdumos.
  - Kas ir indikatora krāsas maiņas punkts? Kas ir indikatora krāsas maiņas intervāls? Ar ko pamatots krāsas maiņas intervāla platums?
  - Kādu informāciju varam gūt, izmantojot vienu noteiktu indikatoru?
  - Kas ir universālinдикators?
  - Ko sauc par sāļu hidrolīzi?
  - Kādās grupās var iedalīt sāļus pēc to hidrolīzes?
  - Nātrija sulfāts šķīdumā nehidrolizējas. Kādēļ? Miniet citus tādu sāļu piemērus, kuri nehidrolizējas.
  - Nosauciet, kurš no joniem hidrolizējas šādu sāļu šķīdumos: a)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , b)  $\text{KCN}$ , c)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , d)  $\text{CrCl}_3$  e)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .
  - Uzrakstiet 36. jautājumā minēto sāļu hidrolīzes vienādojumus jonu un molekulārā formā.
  - Kā pastiprināt un kā samazināt 36. jautājumā minēto sāļu hidrolīzi?
  - Kādēļ tajos gadījumos, ja hidrolīze notiek vairākās stadijās, parasti tomēr reāli tiek ņemta vērā tikai pirmā stadija?
  - Kas īpatnējs norisinās trīsvērtīgo metālu jonu hidrolīzē?
  - Kādos gadījumos hidrolīzes reakcijas noris līdz galam? Kāpēc?
  - Kas ir buferšķīdumi un buferkapacitāte?
  - Kas ir bufersistēmas? No kādiem komponentiem tās sastāv?
  - Kādēļ šķīdums, kurā vienlaicīgi atrodas viena un tā paša protolītu pāra abi komponenti, spēj pretoties  $\text{pH}$  maiņai, ja tam pievieno skābi vai bāzi?
  - Kādas vielu kombinācijas ir izmantojamas praktiskai buferšķīdumu pagatavošanai?
  - Pamatojiet  $\text{pH}$  nemainību, pievienojot skābi un pievienojot sārnu a) acetāta, b) formiāta, c) amonija bufersistēmā.
  - Izvediet buferšķīduma  $\text{pH}$  aprēķināšanas izteiksmi a) vājas skābes un tās sāls, b) vājas bāzes un tās sāls buferšķīdumā.
  - Kādi faktori un kādā veidā ietekmē buferšķīduma  $\text{pH}$  vērtību?
  - Aprēķiniet 0,35 M  $\text{HCOOH}$  un 0,2 M  $\text{HCOONa}$  šķīduma tilpumu, kas nepieciešams, lai pagatavotu 500 ml buferšķīduma ar  $\text{pH} = 4,1$ , ja  $K_{\text{HCOOH}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ .
  - Aprēķiniet  $\text{pH}$  vērtību buferšķīdumam, kurš iegūts, sajaucot 200 ml 0,2 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  un 150 ml 0,1 M  $\text{HCl}$  šķīduma, ja etiķskābes disociācijas konstante ir  $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .
  - Buferšķīdums ir iegūts, sajaucot 200 ml 0,3 M  $\text{HCOOH}$  un 500 ml 0,5 M  $\text{HCOONa}$  šķīduma,  $K_{\text{HCOOH}} = 2 \cdot 10^{-4}$ . Aprēķiniet, kādu buferkapacitāti šis šķīdums uzrādīs, tam pievienojot a) 20 ml 1 M  $\text{NaOH}$  šķīduma; b) 10 ml 0,5M  $\text{HCl}$  šķīduma.
  - Aprēķiniet  $\text{pH}$  buferšķīdumam, kurš iegūts, sajaucot 400 ml 0,3 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  šķīduma un 0,2 M  $\text{NaOH}$  šķīduma.
  - Aprēķiniet  $\text{pH}$  maiņas lielumu, 1 gramu  $\text{NaOH}$  izšķīdinot 1 litrā a) tīra ūdens; b) 0,1 M  $\text{HCl}$



- šķīduma; c) 1 litrā buferšķīduma, kas satur pa 0,1 molam skudrskābes un nātrija formiāta ( $K_{HCOOH}=2 \cdot 10^{-4}$ ).
54. Paskaidrojiet jēdzienus "buferkapacitāte pret skābi" un "buferkapacitāte pret sārmu". Kuros gadījumos tās abas ir vienādas?
  55. Aprakstiet buferkapacitātes atkarību no: a) buferšķīduma komponentu koncentrācijas attiecības; b) buferšķīduma kopējās koncentrācijas.
  56. Kā izvēlēties pareizo bufersistēmu noteiktas pH vērtības uzturēšanai?
  57. Kādas bufersistēmas darbojas asinīs? Kuras no tām ir nozīmīgākās?
  58. Izmantojot tos pašus principus kā parastām bufersistēmām, izskaidrojiet hemoglobīna bufersistēmas darbību konstanta pH uzturēšanā.
  59. Kādēļ olbaltumvielu bufersistēmai nav nepieciešamas divas formas? Kā tā darbojas?
  60. Kā hemoglobīna un hidrogēnkarbonāta bufersistēmu komponenti kopīgi nodrošina gāzu apmaiņu starp plaušām un audiem? Izsekojiet vienam asinsrites ciklam.
  61. Kāda nozīme ir hemoglobīna un hidrogēnkarbonāta bufersistēmās ietilpstošo skābju stipruma secībai?
  62. Kuras bioloģiskās bufersistēmas komponenti tiek pēc vajadzības izvadīti no organisma, lai uzturētu pastāvīgu pH? Kā tas notiek?



## VIII. KOMPLEKSIE SAVIENOJUMI

### VIII.1. KOMPLEKSO SAVIENOJUMU UZBŪVE

Jau 19.gadsimtā tika iepazīti ķīmiskie savienojumi, kuru uzbūvi nevarēja izskaidrot, balstoties uz vienkāršiem priekšstatiem par ķīmisko elementu vērtību. Tā, piemēram, savienojumā  $K_4[Fe(CN)_6]$  it kā saistījusies kopā viena formulvienība dzelzs(II) cianīda  $Fe(CN)_2$  ar četrām formulvienībām KCN. Varētu pieņemt, ka viena dzelzs cianīda formula ir "nejauši" sasummēta ar četrām kālija cianīda formulvienībām, taču tā nav – dzelzs(II) cianīds ir nešķīstošs, bet, pievienojot tā nogulsnēm kālija cianīda šķīdumu, nogulsnes izzūd, tātad tiešam veidojas jauns ķīmisks savienojums.

*Kompleksajos savienojumos neitrālas molekulas vai pretēji lādēti joni piesaistās savienojuma centrālajam jonam ar kovalento saitī pēc donoraakceptora mehānisma.*

Aplūkojot formulu  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , nav uzreiz saprotams, kādēļ vara jonam "pierakstītas" četras amonjaka molekulas. Tomēr, ja vara(II) hidroksīda  $Cu(OH)_2$  nogulsnēm uzliesim amonjaka šķīdumu, pārlicināsimies, ka vara hidroksīda nogulsnes izzūd, tātad starp nogulsnēm un šķīdumu notiek ķīmiska reakcija.

Šādi ķīmiskie savienojumi, kuru formulas šķietami ir summētas no vairākām zināmu vielu formulām, tad arī tiek saukti par **kompleksajiem savienojumiem**.

Visveiksmīgāk komplekso savienojumu īpašības un uzbūvi izskaidro koordinācijas teorija, kuru jau 1893. g. ieteica šveiciešu ķīmiķis A. Verners. Mūsu dienās tā ir papildināta ar jaunām atziņām par atomu un molekulu uzbūvi un ķīmiskās saites dabu un veidošanos. Vernera teorijas pamattēzes ir būtiski papildinātas, taču nav izrādījušās nepareizas.

Mēs izmantosim vienu no iespējamajām komplekso savienojumu definīcijām,<sup>1</sup> kura skan šādi:

*kompleksie savienojumi ir tādi savienojumi, kuri veidojas, neitrālām molekulām vai pretēji lādētiem*

<sup>1</sup> Uzskati par to, ko saukt par kompleksajiem savienojumiem, ir nedaudz atšķirīgi. Par kompleksiem joniem plašākā nozīmē var uzskatīt visus saliktos jonus vispār. Tā amonija  $NH_4^+$  jonā ap slāpekļa atomu grupējas 4 ūdeņraža atomi,  $SO_4^{2-}$  jonā ap sēra atomu grupējas 4 skābekļa atomi utt. Lai gan šādi uzskati nenoliedzami ir pareizi, mēs šajā kursā pieturēsimies pie definīcijas, kuru izmantojot saglabājas atsevišķa "īsto" komplekso savienojumu grupa. Definīciju paplašinot līdz visiem saliktajiem joniem, faktiski saglabājas tikai vienotas likumsakarības centrālā atoma koordinācijas skaitļa noteikšanai, taču pārējās īpašības vairs nav visiem kompleksiem kopīgas.

*joniem piesaistoties savienojuma centrālajam jonam ar kovalento saitī pēc donoraakceptora mehānisma.*

Lai varētu saprast komplekso savienojumu uzbūvi, vispirms iepazīsimies ar kompleksā savienojuma sastāvdaļām: centrālajiem joniem, ligandiem un ārējās sfēras joniem.

Kompleksā savienojuma **centrālais jons** (literatūrā ir sastopami arī citi centrālā jona nosaukumi – *centrālais atoms* un *kompleksveidotājs*) kovalento saitī pēc donoraakceptora mehānisma grupē ap sevi neitrālas molekulas vai pretēji lādētus jonus. Divos līdz šim minētajos piemēros centrālie joni ir attiecīgi  $\text{Fe}^{2+}$  un  $\text{Cu}^{2+}$  joni.

Tās daļiņas, kuras ar donoraakceptora saišu palīdzību piesaistītas kompleksā savienojuma centrālajam jonam, sauc par **ligandiem** (dažkārt literatūrā lietots arī termins *adendi*). Minētajos piemēros ligandi ir attiecīgi  $\text{CN}^-$  joni un  $\text{NH}_3$  molekulas. –

Centrālajam jonam ir tukšas orbitāles, un tas saites veidošanā piedalās kā akceptors. Ligandiem savukārt ir nedalītie elektronu pāri, un tie saites veidošanā piedalās kā donori.

Centrālais jons kopā ar ligandiem veido t.s. kompleksā savienojuma **iekšējo sfēru**, kura komplekso savienojumu formulās tiek rakstīta kvadrātiekvās. Kompleksā savienojuma iekšējo sfēru bieži vien sauc vienkārši par **komplekso jonu**.

Ligandi ir saistīti pie centrālā jona ar kovalentām saitēm, tādēļ šī saistība ir stipra un komplekso jonu rašanās līdzsvāri, piemēram,



ir pilnībā novirzīti uz kompleksā jona rašanās pusi.

Kompleksā savienojuma iekšējai sfērai var būt jebkuras zīmes lādiņš. Atradīsim kompleksā savienojuma  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  iekšējās sfēras lādiņu. To veido centrālā dzelzs(II) jona lādiņš un sešu cianīdjonu (ligandu) lādiņi:

$$z = +2 + 6(-1) = -4$$

Savukārt kompleksā savienojuma  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  iekšējās sfēras lādiņu veido centrālā vara(II) jona lādiņš +2 un ligandu (četrus amonjaka molekulu) lādiņi:

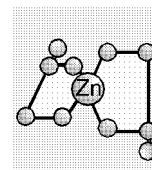
$$z = +2 + 4 \times 0 = +2.$$

Tāpat kā jebkurš ķīmiskais savienojums, arī kompleksais savienojums kopumā ir elektriski neitrāls, tādēļ šķīdumā ap komplekso jonu atrodas t.s. **ārējās sfēras joni**, kuri kompensē kompleksā jona lādiņu.

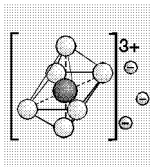
Tā kompleksajā savienojumā  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ārējās sfēras joni ir kālija joni – viena kompleksā jona  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  lādiņu kompensē četri kālija joni.

Kompleksajā savienojumā  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  savukārt ārējās sfēras joni ir hidroksīdioni un kompleksā jona  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  lādiņa kompensēšanai ir nepieciešami divi  $\text{OH}^-$  joni.

Ir iespējami arī tādi kompleksie savienojumi, kuriem ārējās sfēras nemaz nav. Tā, piemēram, kompleksajam savienojumam



*Centrālajam jonam ir tukšas elektronu orbitāles, bet ligandam – nedalītie elektronu pāri.*



[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>], kurā ligandi vienlaikus ir amonjaka molekulas un hlorīdjoni un kurā centrālā kobalta jona lādiņš ir +3, nav nepieciešama ārējā sfēra, jo iekšējās sfēras lādiņš ir nulle:

$$z = +3 + 3 \times 0 + 3 \times (-1) = 0.$$

Ārējās sfēras joni nav stingri piesaistīti kompleksajam jonam, tie tikai kompensē kompleksā jona (iekšējās sfēras) lādiņu. Šī iemesla dēļ kompleksā savienojuma ārējās sfēras jonus var, piemēram, apmainīt ar citiem tās pašas zīmes joniem, nenoārdot pašu komplekso jonu.

**Centrālie joni.** Centrālais jons saites veidošanā darbojas kā akceptors – tas uzņem ligandu (neitrālu molekulu vai pretējas zīmes jonu) nedalītos elektronu pārus savās tukšajās orbitālēs. Tā kā kompleksa centrālajam jonam ir nepieciešamas tukšas elektronu orbitāles, par centrālajiem joniem principā var būt visi metālu joni, kuri ir veidojušies, attiecīgajam atomam zaudējot elektronus, un kuriem līdz ar to ir tukšas ārējā elektronu enerģijas līmeņa orbitāles.

*Par centrālajiem joniem principā var būt visi metālu joni, jo tiem ir tukšas ārējā elektronu enerģijas līmeņa orbitāles.*

Pie šādiem joniem pieder, piemēram, vara, sudraba, dzīvsudraba, zelta, kobalta, hroma, titāna, dzelzs, platīna u.c. joni.

Sārnu metālu joni (izņemot litija jonu) ir vāji kompleksu veidotāji, to veidotie kompleksie savienojumi ir nestabili. Relatīvi stabilākus kompleksos savienojumus veido II grupas galvenās apakšgrupas elementu Be, Mg un Ca joni.

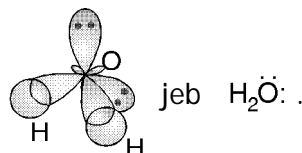
Vislielākā tieksme veidot kompleksos savienojumus ir tiem elementiem, kas atrodas lielo periodu vidusdaļā un kuriem elektronu skaits priekšpēdējā apakšlīmenī ir 18 vai tuvu tam (Cu, Ag, Hg, Zn, Cd, Cr, Mn), sevišķi stabilus kompleksos savienojumus veido VIII grupas metālu (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) joni.

Arī atsevišķi nemetāli (bors, silīcijs, fosfors, jods) var veidot centrālos jonus kompleksajos savienojumos.

**Ligandi.** Ligandi ir nedalīti elektronu pāri, kurus tie ievieto centrālā jona tukšajās orbitālēs. Par ligandiem var būt vai nu neitrālas polāras molekulas, vai negatīvi joni.<sup>1</sup>

No neitrālajām molekulām ligandi visbiežāk ir NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O un CO.

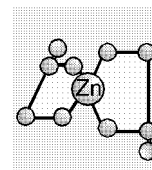
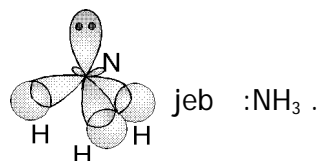
Ūdens molekulā pēc tam, kad skābekļa atoms ir izveidojis saites ar diviem ūdeņraža atomiem, tam vēl atliek divi nedalīti elektronu pāri:



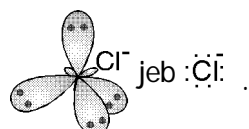
Amonjaka molekulai ir viens nedalītais elektronu pāris, kurš pēc triju saišu izveidošanas atliek slāpekļa atomam:

<sup>1</sup> Komplekso savienojumu centrālie joni ir pozitīvi, tādēļ ap tiem var grupēties vai nu negatīvas daļiņas, vai daļiņas bez lādiņa

*Par ligandiem var būt vai nu neitrālas polāras molekulas, vai negatīvi joni.*



No joniem tipiski ligandi ir visi halogenīdjoni  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  un daži citi vienkāršie joni, kā arī saliktie joni  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  u.c. Halogenīdjoniem, kuri veidojas, halogēnu atomiem ārējā enerģijas līmenī iegūstot astoto elektronu, ir četri nedalītie elektronu pāri, piemēram,  $\text{Cl}^-$ ,



Hidroksīdjonā viens no četriem elektronu pāriem ir izmantots saites veidošanai starp skābekļa atomu un ūdeņraža atomu, un atliek vēl trīs elektronu pāri. Nedalītie elektronu pāri ir atrodami arī pārējos saliktajos anjonos. Lai gan gandrīz visos pieminētajos ligandos ir vairāk nekā viens nedalītais elektronu pāris, visi līdz šim minētie ligandi ir **monodentāti ligandi** – tie veido vienu donorakceptora saiti ar centrālo jonu, ievietojot vienu nedalīto elektronu pāri vienā centrālā jona tukšajā orbitālē.

Tā, piemēram, halogenīdjonu nedalītie elektronu pāri ir vērsti pa tetraedra asīm ( $sp^3$  hibridizācija). Pagriežot vienu no hibrid-orbitālēm tā, lai tā pārklātos ar centrālā jona tukšo orbitāli, pārējās hibridorbitāles novietojas dažādos telpiskajos virzienos projām no centrālā jona.

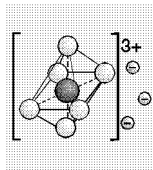
Ir iespējami arī **polidentāti ligandi** – tādi, kuri ar centrālo jonu veido vairākas saites un tātad aizņem vairākas vietas centrālā jona koordinācijas sfērā. Lai ligands būtu polidentāts, tam jābūt vairākiem telpiski atdalītiem nedalītajiem elektronu pāriem, tādēļ polidentātie ligandi parasti ir organiskas molekulas, kurās starp diviem tādiem atomiem, kuriem ir nedalītie elektronu pāri, atrodas divi vai vairāki oglekļa atomi.

**Cik ligandu var saistīt centrālais jons?** Ligandu skaitu, ko var saistīt centrālais atoms, sauc par centrālā jona **koordinācijas skaitli**.

Centrālā jona koordinācijas skaitlis ir vienāds ar pēc donorakceptora mehānisma veidoto saišu skaitu. Tā kā centrālais jons ir akceptors, tā iespējamais koordinācijas skaitlis parasti ir vienāds ar tā tukšo orbitāļu skaitu, kuru varam uzzināt, izmantojot ziņas par kompleksveidotāja jona uzbūvi. Koordinācijas skaitlis ir atkarīgs no centrālā jona oksidēšanas pakāpes un izmēra:

*lielāks koordinācijas skaitlis ir joniem ar mazāku izmēru un lielāku lādiņu.*

*Lielāks koordinācijas skaitlis ir joniem ar mazāku izmēru un lielāku lādiņu.*



Daudzos kompleksajos jonus centrālā jona koordinācijas skaitlis ir vienāds ar tā dubultotu lādiņu

Izsecināt koordinācijas skaitli bez papildu informācijas nemaz nav tik vienkārši, jo tas ir atkarīgs arī no liganda izmēra un tā spējas polarizēt centrālo jonu.

Bieži vien konkrētu jonu koordinācijas skaitļus var uzzināt vienīgi tā, ka ķīmijas tabulās atrod šī jona veidoto komplekso savienojumu formulas.

Daudzos gadījumos koordinācijas skaitļa noteikšanai var izmantot vienkāršu empīriski atrastu likumību:

*centrālā jona koordinācijas skaitlis ir vienāds ar tā dubultotu lādiņu.*

VIII.1.tabula. Jonu lādiņi un to koordinācijas skaitļi.  
(piemēri, kuros empīriskā likumsakarība izpildās un neizpildās)

Centrālā jona lādiņš	Koordinācijas skaitlis pēc empīriskās likumības	Piemēri	Citi iespējamie koordinācijas skaitļi	Piemēri
+1	2	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup>	4	Li <sup>+</sup>
+2	4	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	6	Fe <sup>2+</sup>
+3	6	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup>	4	Au <sup>3+</sup>

Šī likumība nekādi neizriet no atziņām par kompleksveidotāja atoma uzbūvi, tādēļ tā ne visos gadījumos ir pareiza. VIII.1. tabulā varam redzēt, ka tādu piemēru, kuros koordinācijas skaitlis ir vienāds ar dubultotu centrālā jona lādiņu, ir vairāk nekā tādu, kuros tas ir atšķirīgs. Joniem, kuru lādiņš ir +4, piemēram, Pt<sup>4+</sup> jonam, koordinācijas skaitlis parasti ir 6, nevis 8.

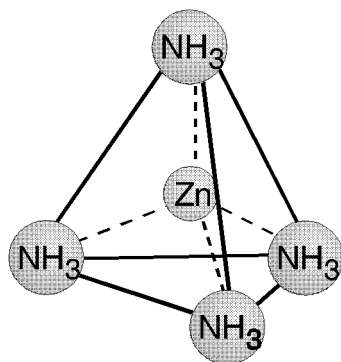
### Centrālā jona un ligandu ietekme uz kompleksa veidošanos

Aplūkosim dažus piemērus, kuros no kompleksveidotāja atoma uzbūves var atrast tā koordinācijas skaitli.

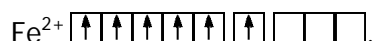
**Cinka(II) jons.** Cinka atoma elektronu konfigurācija ir Zn 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>0</sup> jeb Zn  $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$   $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$   $\begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array}$   $\begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array}$ . Cinka atomam zaudējot divus elektronus, tas pārvēršas par cinka jonu ar elektronu konfigurāciju Zn<sup>2+</sup> 3d<sup>10</sup>4s<sup>0</sup>4p<sup>0</sup> jeb



Kā redzam, Zn jona 3d orbitāles kompleksā jona veidošanās procesā nevar piedalīties, jo tās visas ir aizņemtas. Cinka jonam ir četras tukšas orbitāles – viena 4s un trīs 4p orbitāles, tādēļ arī tā koordinācijas skaitlis ir 4. Četras tukšas orbitāles hibridizējas, veidojot četras vienādas sp<sup>3</sup> hibridorbitāles. Šī iemesla dēļ cinka kompleksi, piemēram, [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, ir tetraedriski (sk. VIII.1. att.).

VIII.1. att. Kompleksā jona  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  uzbūve

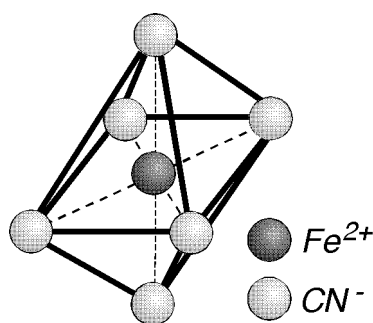
**Dzelzs(II) un dzelzs(III) joni.** Ja cinka jona gadījumā koordinācijas skaitli atrast ir pavisam vienkārši, tad ar dzelzs joniem tas gluži tā vairs nav. Dzelzs atoma elektronu konfigurācija ir  $Fe\ 3d^6 4s^2 4p^0$ . Zaudējot 2 elektronus un kļūstot par  $Fe^{2+}$  jonu, elektronu konfigurācija kļūst:  $Fe^{2+}\ 3d^6 4s^1 4p^0$  jeb<sup>1</sup>



Ja ligandu elektriskais lauks ir spēcīgs, piemēram, ligands ir cianīdjonam  $CN^-$ , tad tā iedarbībā dzelzs jona elektroni tiek "iespiesti" pa diviem vienā orbitālē – un varam uzskatīt, ka komplekss veidojas no šāda ierosināta stāvokļa:

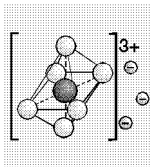


kurā, kā redzams, ir sešas tukšas orbitāles – divas  $3d$ , viena  $4s$  un trīs  $4p$ . Rezultātā dzelzs(II) jona koordinācijas skaitlis ir 6.

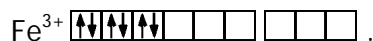
VIII.2. att. Kompleksā jona  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  uzbūve

Notiek šo orbitāļu  $d^2sp^3$  hibridizācija, kuras rezultātā hibrid-orbitāles izvietojas pa *oktaedra* asīm un veidojas oktaedrisks komplekss (sk. VIII.2. att.), kurā četri ligandi ir simetriski izkārtoti vienā plaknē, bet atlikušie divi ir novietoti attiecīgi virs un zem tās.

<sup>1</sup> Būtu sagaidāms, ka dzelzs(II) jona elektronu konfigurācija ir  $Fe^{2+}\ 3d^6 4s^0 4p^0$ , bet pēc divu elektronu zaudēšanas rodas iespēja pārnest vienu elektronu uz  $4s$  apakšlīmeni, tādējādi izveidojot enerģētiski izdevīgo stāvokli ar tieši līdz pusei aizpildītu  $d$  apakšlīmeni.



Tāds pats koordinācijas skaitlis – 6 ir arī dzelzs(III) kompleksiem. Dzelzs(III) jonam ir par vienu elektronu mazāk nekā dzelzs(II) jonam, un tā elektronu konfigurācija ir  $\text{Fe}^{3+} 3d^5 4s^0 4p^0$  jeb  $\text{Fe}^{3+}$   $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$   $\square$   $\square$   $\square$   $\square$ . Arī šajā gadījumā, ja ligandu elektriskais lauks ir spēcīgs, dzelzs jona elektroni tiek "iespiesti" mazākā orbitāļu skaitā, un komplekss veidojas no dzelzs(III) jona ierosinātā stāvokļa:

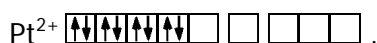


Kā redzams, tāpat kā dzelzs(II) jonam, arī dzelzs(III) jonam ir sešas tukšas orbitāles, un tādēļ tā koordinācijas skaitlis ir 6. Dzelzs(III) jons ar cianīdjoniem veido kompleksu jonu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , kura uzbūve ir tāda pati kā VIII.2. attēlā redzamā dzelzs(II) veidotā kompleksa uzbūve.

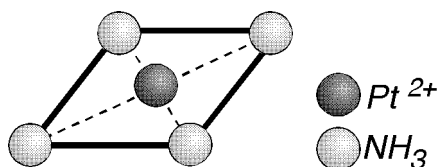
**Platīna(II) jons.** Platīna atoma elektronu konfigurācija ir  $\text{Pt} 5d^9 6s^1 6p^0$ . Zaudējot divus elektronus un kļūstot par platīna(II) jonu, tā elektronu konfigurācija kļūst  $\text{Pt}^{2+} 5d^8 6s^0 6p^0$  jeb



Spēcīga ligandu, piemēram,  $\text{NH}_3$  molekulu elektriskā lauka iedarbībā veidojas platīna(II) jona ierosināts stāvoklis:

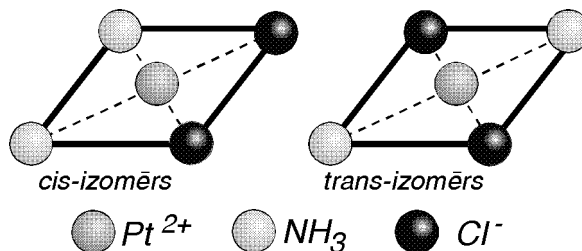


Šajā stāvoklī platīnam ir piecas tukšas orbitāles, taču piecu orbitāļu izmantošana kompleksajos savienojumos notiek reti.  $\text{Pt}^{2+}$  jons kompleksa veidošanai izmanto četras orbitāles – vienu  $5d$ , vienu  $6s$  un divas  $6p$  orbitāles. Notiek  $dsp^2$  hibridizācija, kuras rezultātā izveidojas simetrisks, plakans komplekss (piemēram,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  jons; sk. VIII.3. att.).



VIII.4. att. Kompleksā jona  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  uzbūve

Ja plakanajiem kompleksiem, kuri veidojas  $dsp^2$  hibridizācijas rezultātā, ir divi dažādi ligandi (piemēram, kompleksā  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ), tiem ir iespējami 2 dažādi izomēri, kuru īpašības ir atšķirīgas (sk. VIII.5. att.).



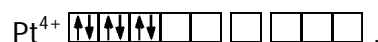
VIII.5. att.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  kompleksa divi iespējamie izomēri



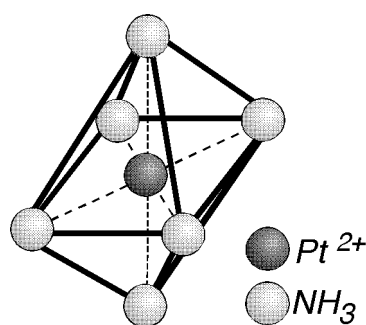
**Platīna(IV) jons** .Platīna(IV) jonam ir par 2 elektroniem mazāk nekā platīna(II) jonam, un tā elektronu konfigurācija ir  $Pt^{4+} 5d^6 6s^0 6p^0$  jeb



Ja ligandu elektriskais lauks ir spēcīgs, veidojas platīna(IV) jona ierosināts stāvoklis, kurā platīna(IV) jonam ir sešas tukšas orbitāles – divas  $5d$ , viena  $6s$  un trīs  $6p$ :



Šī iemesla dēļ platīna(IV) jona koordinācijas skaitlis ir 6. Notiek visu sešu tukšo orbitāļu hibridizācija, un izveidojas sešas vienādas hibrīdorbitāles, kas izvietojas pa oktaedra asīm (sk.VIII.6. att.).



VIII.6. att. Kompleksa  $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$  telpiskā uzbūve

Salīdzinot platīna(IV) kompleksa  $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$  ģeometriju ar platīna(II) kompleksa  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  ģeometriju, varam redzēt, ka četrām simetriski plaknē izkārtotām orbitālēm ir nākušas klāt vēl divas – viena uz augšu un viena uz leju no šīs plaknes.

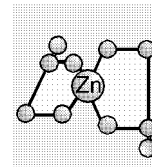
**Liela un maza spina kompleksi.** Līdz šim faktiski esam iepazinušies tikai ar kompleksveidotāja jona uzbūves ietekmi uz kompleksa veidošanos. Liela nozīme ir arī liganda dabai. Ligandu elektriskais lauks un līdz ar to arī ligandu iedarbība uz centrālo jonu var būt dažāda stipruma. Plašāk pazīstamos ligandus pēc to iedarbības spējas uz centrālo jonu (t.i., pēc to elektriskā lauka intensitātes) var izkārtot šādā secībā (šo secību mēdz saukt arī par ligandu **spektroķīmisko rindu**<sup>1</sup>):

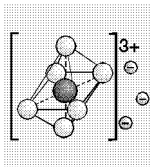


"Iespiest" centrālā jona elektronus mazākā orbitāļu skaitā, veidojot Hunda likumam neatbilstošu centrālā jona ierosinātu stāvokli, ir spējīgi tikai tie ligandi, kuru elektriskais lauks ir spēcīgs (t.i., kuri atrodas spektroķīmiskās rindas kreisajā galā). Tādā gadījumā kompleksu veidošanās notiek tā, kā jau aprakstīts piemēros ar platīna(II) un platīna(IV) joniem. Tādus kompleksus, kuros centrālais atoms izmanto ārējā enerģētiskā līmeņa  $s$  un  $p$  un

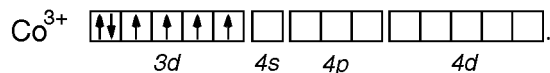
*Tie ligandi, kuru elektriskais lauks ir spēcīgs, ir spējīgi "iespiest" centrālā jona elektronus mazākā orbitāļu skaitā, veidojot Hunda likumam neatbilstošu centrālā jona ierosinātu stāvokli.*

<sup>1</sup> Nosaukums radies tādēļ, ka liganda elektriskā lauka stiprumu var novērtēt, izmantojot kompleksu jonu gaismas absorbciju, un šajā nolūka ir jāuzņem kompleksā savienojuma absorbcijas spektrs.



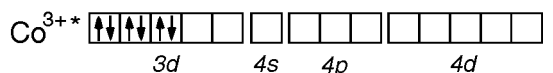


priekšpēdējā enerģētiskā līmeņa  $d$  orbitāles, sauc **par iekšējo orbitāļu kompleksiem** jeb **maza spina kompleksiem**. Iekšējo orbitāļu komplekss ir, piemēram, kompleksais jons  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ , kurā Pt atoms izmanto  $6s$ ,  $6p$  (ārējais enerģijas līmenis) un  $5d$  orbitāles, sk. iepriekš. Aplūkosim cita iekšējo orbitāļu kompleksa piemēru, kurā centrālais jons ir kobalta(III) jons, bet ligandi ir amonjaka molekulas. Paša kobalta(III) jona elektronu konfigurācija ir  $\text{Co}^{3+} 3d^5 4s^0 4p^0$  jeb<sup>1</sup>



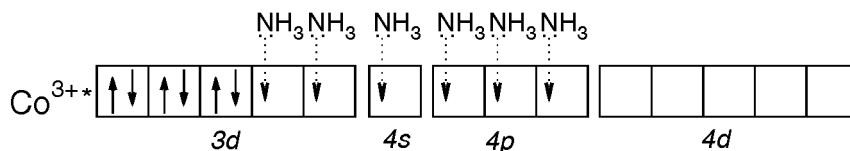
Tādus kompleksus, kuros centrālais atoms izmanto ārējā enerģijas līmeņa  $s$  un  $p$  un priekšpēdējā enerģijas līmeņa  $d$  orbitāles, sauc par iekšējo orbitāļu kompleksiem jeb maza spina kompleksiem.

Ja ligandi ir amonjaka molekulas, kurām, kā redzams no ligandu spektrokīmiskās rindas, piemīt spēcīgs elektriskais lauks, tad šis elektriskais lauks iedarbojas uz kobalta(III) jonu un kobalta jona četri nesapārotie elektroni tiek "iespiesti" divās orbitālēs, tādēļ var uzskatīt, ka komplekss veidojas no šāda  $\text{Co}^{3+}$  jona ierosinātā stāvokļa:



Veidojoties kompleksam ar amonjaka molekulām, amonjaka molekulas ievieto savus nedalītus elektronu pārus kobalta(III) jona vienā  $4s$ , trijās  $4p$  un divās  $3d$  orbitālēs, kuras hibrizējas, veidojot sešas vienādas  $d^2sp^3$  hibrīdorbitāles, kas izvietotas pa oktaedra asīm (tieši tāpat kā VIII.6. attēlā redzamajam platīna kompleksam).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleksa shematisku attēlojumu varam redzēt VIII.7. attēlā.



VIII.7. att. Iekšējo orbitāļu (maza spina) kompleksa piemērs –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  jonā ligandu nedalītie elektronu pāri ir ievietojušies centrālā jona  $s$ ,  $p$  un iekšējās  $d$  orbitālēs

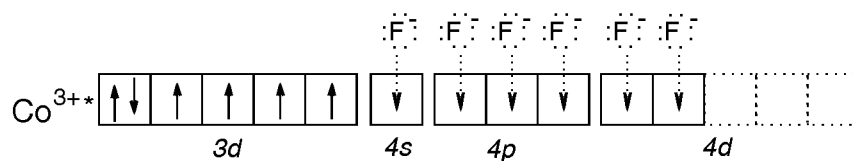
Attēlotais kompleksais jons ir iekšējo orbitāļu komplekss, jo ligandu elektronu pāri ievietojas centrālā jona iekšējās  $d$  orbitālēs, bet ārējās paliek brīvas. Šis komplekss vienlaikus ir arī maza spina komplekss, jo salīdzinājumā ar pašu  $\text{Co}^{3+}$  jonu, kuram, kā jau redzējām, pamatstāvoklī ir 4 nesapāroti elektroni (un tātad liels spins), kompleksais jons veidojas no ierosinātā stāvokļa un kompleksajā jonā nesapārotu elektronu nav.

Ja liganda elektriskais lauks ir vājš, tad tas nespēj mainīt centrālā jona elektronu konfigurāciju, t.i., nespēj "iespiest" centrālā jona elektronus mazākā orbitāļu skaitā. Tādā gadījumā veidojas ārējo orbitāļu kompleksi. Tādus kompleksus, kuros centrālais

<sup>1</sup>  $\text{Co}^{3+}$  jona elektronu konfigurācijā parādītas arī tukšās  $4d$  orbitāles – jona ārējās  $d$  orbitāles, kuras iekšējo orbitāļu kompleksā nepiedalās.

atoms izmanto ārējā enerģijas līmeņa  $s$  un  $p$  un arī ārējā enerģijas līmeņa  $d$  orbitāles, sauc par **ārējo orbitāļu kompleksiem** jeb **liela spina kompleksiem**.

Tā, piemēram, ārējo orbitāļu (liela spina) komplekss veidojas, ja kobalta(III) jonam par ligandiem kalpo fluorīdijoni  $F^-$ . Fluorīdijoni ligandu spektrokīmiskajā rindā novietoti stipri pa labi, to elektriskais lauks ir vājš, un tas nespēj izmainīt kobalta jona elektronu konfigurāciju. Kobalta jona  $3d$  orbitāles tādēļ saglabājas aizņemtas un kompleksa veidošanai tiek izmantotas  $4d$ , t.i., ārējās  $d$  orbitāles (sk. VIII.8. att.).



VIII.8. att. Ārējo orbitāļu (liela spina) kompleksa piemērs –  $[CoF_6]^{3-}$

Arī šajā gadījumā centrālā jona tukšās orbitāles hibridizējas – viena  $s$ , trīs  $p$  un divas  $d$  orbitāles veido sešas oktaedriski izvietotas  $sp^3d^2$  hibridorbitāles,<sup>1</sup> kurās ievietojas ligandu nedalītie elektronu pāri. Izveidotais  $[CoF_6]^{3-}$  kompleksais jons ir ārējo orbitāļu komplekss un vienlaikus arī liela spina komplekss. Kā redzams VIII.8. attēlā, kompleksajā jonā saglabājas četri nesapāroti elektroni.

Iekšējo un ārējo orbitāļu kompleksi stipri atšķiras pēc to stabilitātes.

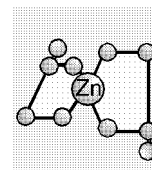
Viena un tā paša centrālā jona veidoto iekšējo un ārējo orbitāļu kompleksu stabilitāte ir atšķirīga –

*iekšējo orbitāļu (maza spina) kompleksi ir krietni stabilāki par ārējo orbitāļu (liela spina) kompleksiem.*

To, vai konkrētam kompleksveidotājam ar konkrētu ligandu veidojas iekšējo vai ārējo orbitāļu komplekss, precīzi var noskaidrot tikai eksperimentāli – no datiem par kompleksu jonu gaismas absorbciju un to stabilitāti.

Tomēr aptuveni paredzēt, kurš no kompleksu tipiem veidosies, var, izmantojot divas likumsakarības:

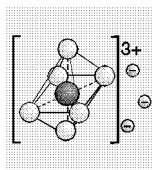
- jo spēcīgāks ir liganda elektriskais lauks (jo vairāk pa kreisi tas atrodas spektrokīmiskajā rindā), jo lielāka iespēja veidoties iekšējo orbitāļu (maza spina) kompleksam;
- jo lielāka ir centrālā jona polarizējamība (t.i., jo tālākā periodiskās sistēmas periodā tas atrodas), jo lielāka iespēja veidoties iekšējo orbitāļu (maza spina) kompleksam.



*Tādus kompleksus, kuros centrālais atoms izmanto ārējā enerģijas līmeņa  $s$  un  $p$  un arī ārējā enerģijas līmeņa  $d$  orbitāles, sauc par ārējo orbitāļu kompleksiem jeb liela spina kompleksiem.*

*Iekšējo orbitāļu (maza spina) kompleksi ir daudz stabilāki nekā ārējo orbitāļu (liela spina) kompleksi.*

<sup>1</sup> Nevis  $d^2sp^3$  kā iepriekšējā piemērā.

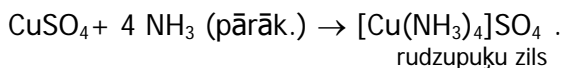


## VIII.2. KOMPLEKSO SAVIENOJUMU VEIDOŠANĀS REAKCIJAS

Šajā nodaļā aplūkosim dažus piemērus, kā uzrakstīt komplekso savienojumu veidošanās reakcijas. Kā iepriekš redzējām, centrālā jona koordinācijas skaitļa noteikšana no datiem par tā elektron-uzbūvi ne vienmēr ir vienkārša, tādēļ, rakstot kompleksveidošanās reakciju piemērus, pamatosimies uz empīrisko likumsakarību vai VIII.1. tabulā dotajiem centrālo jonu koordinācijas skaitļiem.

1.piemērs. Pielejot  $\text{CuSO}_4$  šķīdumam amonjaka šķīdumu, ir novērojama strauja krāsas maiņa no bāli zilās uz intensīvi rudzupuķu zilu.

Vispirms secināsim, kāda ir izveidotā kompleksa uzbūve. Šajā gadījumā centrālais jons varētu būt vienīgi vara jons, jo tam ir nepilnīgi aizpildīts  $d$  elektronu apakšlīmenis. Ligandi šajā gadījumā būs amonjaka molekulas, jo tām, kā zināms, piemīt nedalītie elektronu pāri.<sup>1</sup> Centrālā  $\text{Cu}^{2+}$  jona koordinācijas skaitlis ir 4, tādēļ vara jons saistīs četras amonjaka molekulas un veidosies kompleksais jons  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Kompleksā jona lādiņš, kā jau minēts, tiek atrasts algebriski, summējot vara jona lādiņu (+2) ar četru amonjaka molekulu lādiņiem (0). Pozitīva kompleksā jona lādiņa kompensēšanai ir nepieciešami negatīvi ārējās sfēras joni, par kuriem šajā gadījumā var kalpot tikai  $\text{SO}_4^{2-}$  joni – citu negatīvu jonu šķīdumā vienkārši nav. Tā visa rezultātā kompleksveidošanās reakcijas vienādojums ir uzrakstāms šādi<sup>2</sup>:

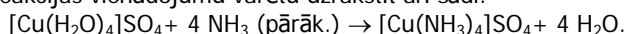


Par to, ka, vara sulfāta šķīdumam pieliekot amonjaka šķīdumu, ir notikusi ķīmiska reakcija, liecina minētā krāsas maiņa. Tomēr krāsas maiņa vien nepierāda, ka ir izveidojies kompleks savienojums. Par to var eksperimentāli pārliecināties, iegūtajam kompleksā savienojuma šķīdumam pielejot  $\text{NaOH}$  šķīdumu. Ja šķīdumā atrastos brīvi vara joni, tad vajadzētu rasties vara hidroksīda nogulsni. Pieliekot sārma šķīdumu, vara hidroksīda nogulsnes tomēr nerodas. Tas liecina, ka vara joni šķīdumā atrodas saistītā veidā – tie ir saistīti kompleksajā jonā.

Var arī eksperimentāli pārliecināties, ka kompleksa ārējās sfēras jonu (sulfātjonu) stāvoklis nav izmainījies – tie joprojām ir brīvi un var

<sup>1</sup> Ūdens šķīdumos par ligandiem vienmēr var būt arī ūdens molekulas. Šajā gadījumā amonjaka molekulas "izkonkurē" ūdens molekulas, jo amonjaka molekulām ir spēcīgāka polarizējoša iedarbība uz centrālo vara jonu – tās ligandu spektrokīmiskajā rindā atrodas pa kreisi no ūdens molekulām. Tradicionāli to, ka ūdens šķīdumos centrālie joni jau iepriekš veido hidratācijas kompleksus ar ūdens molekulām, neņem vērā.

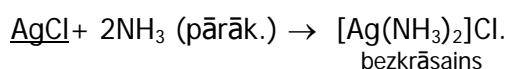
<sup>2</sup> Faktiski reakcijas vienādojumu varētu uzrakstīt arī šādi:



pedalīties sev raksturīgajās reakcijās. Tā, piemēram, pievienojot  $\text{BaCl}_2$  šķīdumu, izgulsnējas  $\text{BaSO}_4$ .

2.piemērs. Uzlejot  $\text{NH}_3$  šķīdumu sudraba hlorīda nogulsnēm, nogulsnes izzūd, jo ir izveidojies šķīstošs komplekss savienojums. Nav grūti secināt, ka centrālais jons šajā gadījumā būs sudraba jons, un tā koordinācijas skaitlis pēc empīriskās likumības ir 2. Par ligandiem principā varētu būt vai nu hlorīdjoni, vai amonjaka molekulas. Tā kā amonjaka molekulas ir "spēcīgāks" ligands nekā hlorīdjoni (sk. spektrokīmisko rindu), tad tās arī būs ligandi. Izveidotā kompleksā jona lādiņš ir +1, tādēļ ārējā sfērā jāatrodas negatīviem joniem. Vienīgie negatīvie joni šķīdumā ir hlorīdjoni, kuri tad arī būs ārējās sfēras joni.

Rezultātā kompleksveidošanās reakcijas vienādojums ir uzrakstāms šādi:



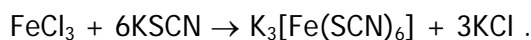
Šķīdumā atrodas brīvi hlorīdjoni, taču tie neveido nogulsnes ar sudraba joniem, jo sudraba joni ir saistīti kompleksajā jonā.

3.piemērs. Pievienojot  $\text{FeCl}_3$ , šķīdumam kālija rodanīda  $\text{KSCN}$  šķīdumu, parādās asinsarkans krāsojums – šķīdumā ir izveidojies komplekss savienojums. Šajā gadījumā centrālais jons ir  $\text{Fe}^{3+}$ , jo dzelzs atomiem ir daļēji aizpildītas *d* apakšlīmeņa orbitāles. Dzelzs(III) jona koordinācijas skaitlis pēc empīriskās likumības ir 6 ( $2 \times 3$ ).

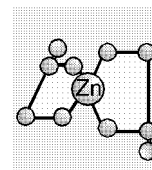
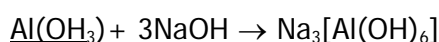
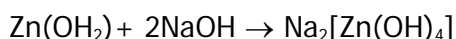
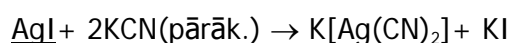
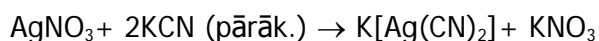
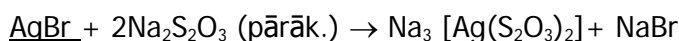
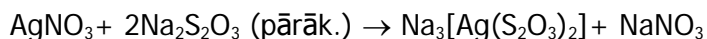
Ligandi būs rodanīdjoni  $\text{SCN}^-$  (principā varētu būt hlorīdjoni vai ūdens molekulas, taču rodanīdjonu elektriskais lauks ir spēcīgāks). Kompleksā jona formula (neparādot lādiņu) tāpat būs  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ . Šī jona kopējo lādiņu atrodam kā centrālā  $\text{Fe}^{3+}$  jona un ligandu – sešu  $\text{SCN}^-$  jonu lādiņu algebrisku summu:

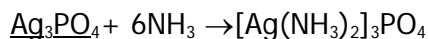
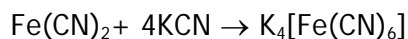
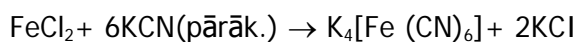
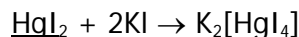
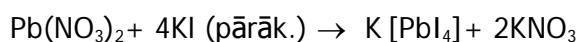
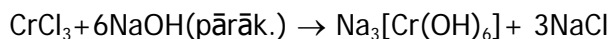
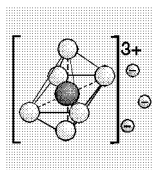
$$z = +3 + 6(-1) = -3.$$

Tā kā iekšējās sfēras lādiņš ir negatīvs, kompleksā savienojuma ārējā sfērā jāatrodas pozitīviem joniem ar kopējo lādiņu +3. Vienīgie pozitīvie joni šķīdumā ir  $\text{K}^+$  joni, tādēļ izveidotā kompleksā savienojuma formula ir  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ , un kompleksveidošanās reakcijas vienādojums ir uzrakstāms šādi:



Tālāk dotajos vienādojumos izanalizējiet kompleksveidošanās likumsakarības.





### VIII.3. KOMPLEKSO SAVIENOJUMU NOSAUKUMI

Komplekso savienojumu nosaukumā vispirms jānosauc katjons (vienalga – parasts vai komplekss) un pēc tam anjons.

Nosaucot kompleksos savienojumus, atcerēsimies, ka latviešu valodā sāļu nosaukumā vienmēr pirmo nosauc katjonu, pēc tam anjonu, piemēram, kālija hlorīds, dzīvsudraba nitrāts utt. Tieši tāpat arī komplekso savienojumu nosaukumā vispirms jānosauc katjons (vienalga – parasts vai komplekss) un pēc tam anjons.

Komplekso savienojumu iekšējās sfēras nosaukumā vispirms nosauc ligandus, sākot ar joniem un beidzot ar neitrālām molekulām, tad nosauc centrālo jonu, norādot tā oksidēšanas pakāpi.

Iekšējās sfēras nosaukumā vispirms nosauc ligandus, sākot ar joniem un beidzot ar neitrālām molekulām, tad – centrālo jonu, norādot tā oksidēšanas pakāpi.

Ligandus, kuri ir joni, nosauc, pievienojot to latīņu nosaukumiem galotni –o, piemēram:

$\text{Br}^-$  – bromo,  $\text{OH}^-$  – hidroksa,  $\text{CN}^-$  – ciano,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  – tiosulfato,  $\text{Cl}^-$  – hloro,  $\text{NO}_2^-$  – nitrito utt.

Ligandus, kuri ir neitrālas molekulas, nosauc aiz joniem šādā secībā un veidā:

$\text{NH}_3$  – amīn,  $\text{H}_2\text{O}$  – akva.

Ligandu skaitu norāda ar grieķu valodas skaitļa vārdu:

2 – di, 3 – tri, 4 – tetra, 5 – penta, 6 – hekša.

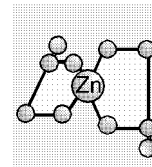
Pēc ligandiem nosauc kompleksveidotāju, uzrādot tā oksidēšanas pakāpi. Kompleksveidotāja nosaukšana ir atšķirīga atkarībā no tā, vai kompleksais jons ir katjons vai anjons.

Kompleksu katjonu gadījumā kompleksveidotāju nosauc, lietojot attiecīgā elementa nosaukumu latviešu valodā, bet kompleksu anjonu gadījumā – lietojot šī elementa nosaukumu latīņu valodā un pievienojot izskaņu –āts.<sup>1</sup>

#### Kompleksie savienojumi ar kompleksu katjonu

1. Nosauksim komplekso savienojumu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . Ja savienojums nebūtu komplekss, mēs to sauktu *vara(II) sulfāts*. Veidojot kompleksā savienojuma nosaukumu, saskaņā ar iepriekš minētajiem principiem vispirms nosauc ligandus, norādot to skaitu: *tetraamīn*. Tālāk tiek nosaukts kompleksveidotājs ar tā

<sup>1</sup> Izņēmums ir dzīvsudraba kompleksie savienojumi, kurus sauc par merkurātiem (no dzīvsudraba grieķiskā nosaukuma), kaut gan latīniski dzīvsudraba nosaukums ir *hidrargirum*.



oksidēšanas pakāpi *vara(II)*. Tagad katjons ir nosaukts un atliek nosaukt anjonu – *sulfāts*. Kompleksā savienojuma nosaukums kopumā tātad ir *tetraminvara(II) sulfāts*.

2. Nosauksim mazliet sarežģītāku kompleksu, kuram ir vairāki dažādi ligandi:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . Nosaucot iekšējo sfēru, sākam ar ligandiem, no kuriem pirmos nosauc jonus – šoreiz hlorīdjonus: *dihloro-* Tālāk jānosauc molekulāri ligandi, vispirms amonjaka molekulas: *triāmin-*, tad ūdens molekulas: *akva*.

Pēc ligandiem nosaucam kompleksveidotāju: *kobalta(III)*.<sup>1</sup> Tagad iekšējā sfēra ir nosaukta, atliek nosaukt ārējās sfēras jonus: *hlorīds*. Kompleksā savienojuma nosaukums kopumā skan šādi: *dihlorotriamīnakvakobalta(III) hlorīds*.

### Kompleksie savienojumi ar kompleksu anjonu

1. Nosauksim komplekso savienojumu  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Nosaucot jonu savienojumu, vispirms jānosauc katjons, tādēļ nosaukums sākas ar *kālija*. Iekšējās sfēras nosaukumā jāsāk ar ligandiem, kuri ir cianīdioni, tādēļ nosaukuma nākošā daļa ir *diciāno*. Tagad atliek latīniski ar izskaņu *-āts* nosaukt kompleksveidotāju – sudraba jonu, minot tā oksidēšanas pakāpi: *argentāts(I)*. Kompleksā savienojuma nosaukums kopumā ir *kālija diciānoargentāts(I)*.

2. Nosauksim komplekso savienojumu  $\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ .

Vispirms nosaucam katjonu: *nātrija*. Nosaucot iekšējo sfēru, sākam ar tiem ligandiem (norādot skaitu), kuri ir joni: *tetrahidrokso*; tad seko molekulārie ligandi: *diakva*; un nosaukumu noslēdz centrālā jona nosaukums latīniski, norādot oksidēšanas pakāpi: *alumināts(III)*. Kompleksā savienojuma nosaukums kopumā ir *nātrija tetrahidroksodiakvaalumināts(III)*.<sup>2</sup>

**Kompleksie savienojumi bez ārējās sfēras.** Nosaucot neitrālus kompleksos savienojumus, kuriem nav ārējās sfēras, nosaukuma veidošana ir gandrīz tāda pati, kā nosaucot iekšējo sfēru savienojumos ar kompleksu katjonu, ar to atšķirību, ka kompleksveidotāja nosaukums ir nominatīvā.

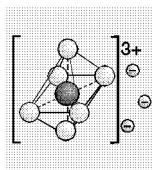
1. Nosauksim komplekso savienojumu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . No ligandiem vispirms jānosauc joni: *dihloro*; pēc tam neitrālas molekulas: *diamīn*; tad nosaucam kompleksveidotāju latviski nominatīvā *platīns(II)*. Kompleksā savienojuma kopējais nosaukums ir *tetrahlordiamīnplatīns(II)*.

2. Nosauksim komplekso savienojumu  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3\text{Br}_2]$ . No ligandiem vispirms nosaucam bromīdjonus: *dibromo*; tad amonjaka molekulas: *amīn*; tad ūdens molekulas: *triakva*. Atliek nosaukt kompleksveidotāju: *niķelis(II)*.

Kompleksa nosaukums kopumā ir *dibromoamīntriakvaniķelis(II)*.

<sup>1</sup> Kompleksveidotāja lādiņu atrod algebriski. Šoreiz ūdens un amonjaka molekulām lādiņu nav, triju (2+1) hlorīdjonu kopējais lādiņš ir -3, tādēļ, lai savienojums kopumā būtu elektriski neitrāls, kobalta lādiņam jābūt +3.

<sup>2</sup> Ja centrālajam jonam vispār var būt tikai viena oksidēšanas pakāpe kā šajā gadījumā, tad to var arī nenorādīt.



Tālāk doti vēl daži komplekso savienojumu nosaukumu veidošanas piemēri:

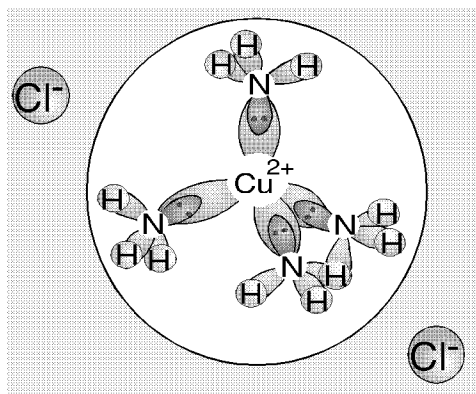
- [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl – diamīnsudraba(I) hlorīds,  
 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> – tetramīnvara(II) sulfāts,  
 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> – tribromotriamīnkobalta(III) nitrāts,  
 Na<sub>3</sub>[Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – nātrija ditiosulfatoargentāts(I),  
 K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – kālija heksacianoferāts(II),  
 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – kālija heksacianoferāts(III),  
 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Hg(SCN)<sub>4</sub>] – amonija tetrarodanomerkurāts(II),  
 K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] – kālija tetrajodomerkurāts(II),  
 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] – dihlorodiamīnplatīns(IV),  
 [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] – dinitritotetraakvakobalts(II).

#### VIII.4. KOMPLEKSO SAVIENOJUMU STABILITĀTE UN NOĀRDĪŠANA

**Iekšējā un ārējā sfēra.** No aplūkotā jau zinām, ka kompleksajos savienojumos ir divu tipu saistība:

1. Starp kompleksveidotāju un ligandiem pastāv kovalenta ķīmiskā saite, kas veidojusies pēc donora-akceptora mehānisma. Kovalentā saite ir stipra, tādēļ ligandi ar kompleksveidotāju ir saistīti spēcīgi, veidojot noturīgu komplekso jonu.
2. Starp komplekso jonu (iekšējo sfēru) un ārējās sfēras joniem pastāv jonu saite.

Tā kā starp komplekso jonu un ārējās sfēras joniem ir jonu saite, komplekso savienojumu šķīdumos (tāpat kā visu citu jonu savienojumu šķīdumos) nepastāv komplekso savienojumu molekulas – kompleksie savienojumi šķīdumos ir kompleksie joni un ārējās sfēras joni.

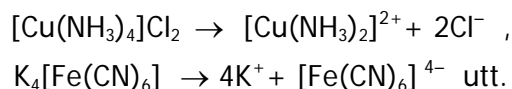


VIII.9. att. Komplekso savienojumu šķīdumos ir atsevišķi kompleksie joni un ārējās sfēras joni



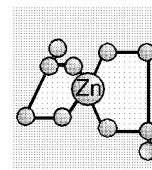
Tā, piemēram, gluži tāpat kā parastais vara(II) hlorīds  $\text{CuCl}_2$  šķīdumā ir vara jona un hlorīdjona veidā, kompleksā tetramīnvara(II) hlorīda  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  šķīdumā ir kompleksie tetramīnvara joni  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  un hlorīdjoni  $\text{Cl}^-$  (sk.VIII.9. att.).

Kompleksā jona un ārējās sfēras jonu eksistenci šķīdumā mēdz saukt arī par kompleksā savienojuma *primāro disociāciju* un attēlot ar šāda tipa vienādojumiem:



Tā kā šķīdumā kompleksā savienojuma molekulu nav, šiem vienādojumiem faktiski ir jēga tikai tad, ja uzskatām, ka to kreisajā pusē ir domāts kristālisks kompleksais savienojums, un bultiņa nozīmē tā šķīšanas procesu.<sup>1</sup> Mums par šo procesu svarīga ir šāda atziņa: komplekso savienojumu primārajai disociācijai nav nekāda sakara ar kompleksa stabilitāti, jo tā neskar pašu komplekso jonu.

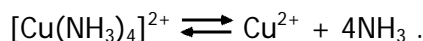
*Komplekso savienojumu primārajai disociācijai nav nekāda sakara ar kompleksa stabilitāti, jo tā neskar pašu komplekso jonu.*



#### VIII.4.1. KOMPLEKSĀ JONA LĪDZSVARS AR BRĪVIEM LIGANDIEM UN KOMPLEKSVEIDOTĀJU

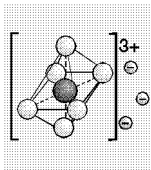
Lai gan starp kompleksveidotāju un ligandiem pastāv stipra saistība, tomēr neliela daļa komplekso jonu disociē, veidojot brīvu kompleksveidotāju un brīvus ligandus. Šo procesu mēdz saukt par kompleksā savienojuma *sekundāro disociāciju*. Tikko šķīdumā parādās brīvi ligandi un kompleksveidotājs, sākas arī pretējais process – to apvienošanās atpakaļ kompleksajā jonā. Pēc zināma laika iestājas līdzsvars – disociācijas un kompleksveidošanās ātrumi kļūst vienādi. Pēc līdzsvara iestāšanās vienlaikus ar lielu kompleksā jona koncentrāciju šķīdumā ir novērojams arī niecīgs brīva kompleksveidotāja un brīvu ligandu daudzums, kas laikā nemainās.

Tā, piemēram, tetraamīnvara(II) hlorīda šķīdumā šāds sekundārās disociācijas līdzsvars pastāv starp kompleksajiem  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  joniem, brīviem vara joniem un brīvām amonjaka molekulām:



Tāpat ka citiem ķīmiskajiem līdzsvaram, arī komplekso jonu sekundārās disociācijas līdzsvaram var uzrakstīt līdzsvara konstantes izteiksmi, kura saista kompleksā jona, brīvu ligandu un brīva kompleksveidotāja koncentrāciju līdzsvara stāvoklī.

<sup>1</sup> Šajā ziņā jautājums par komplekso savienojumu primāro disociāciju ir gluži tāds pats kā par jebkura cita jonu tipa savienojuma "disociāciju" šķīdumos. Jonu savienojumu šķīdumos molekulu nav, to patiesā "disociācijas pakāpe" ir vienāda ar 1 jeb 100%, un tādēļ arī tāda tipa vienādojumi kā, piemēram,  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  faktiski parāda tikai to, ka nātrija hlorīds šķīdumā eksistē jonu veidā.



Tā, piemēram, tikko uzrakstītajam kompleksā jona disociācijas līdzsvaram atbilstošās konstantes izteiksme ir uzrakstāma sekojoši. Tāpat kā jebkurā citā līdzsvara konstantes izteiksmē, izteiksmes labās puses skaitītājā rakstāma produktu (brīva kompleksveidotāja un brīvu ligandu) koncentrācija tādās pakāpēs, kādi ir to stehiometriskie koeficienti, bet saucējā rakstāma izejvielu – šoreiz kompleksā tetraaminvara(II) jona – koncentrācija:

$$K_{\text{nest, [Cu(NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{[Cu(NH}_3)_4]^{2+}} = 2.14 \cdot 10^{-13}.$$

*Kompleksā savienojuma sekundārās disociācijas līdzsvara konstanti sauc par kompleksā savienojuma nestabilitātes konstanti.*

*Jo lielāka ir nestabilitātes konstantes skaitliskā vērtība, jo lielāka ir brīvu ligandu un kompleksveidotāja koncentrācija, t.i., jo nestabilāks ir komplekss.*

Jo lielāka ir nestabilitātes konstantes skaitliskā vērtība, jo lielāka ir brīvu ligandu un kompleksveidotāja koncentrācija, t.i., jo nestabilāks ir komplekss. Nestabilitātes konstantes vērtību var izmantot dažādu kompleksu stabilitātes salīdzināšanai – jo stabilāks ir komplekss, jo tā  $K_{\text{nest}}$  ir mazāka.

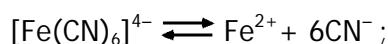
Dažkārt kompleksu savienojumu raksturošanai izmanto arī nestabilitātes konstantes apgriezto lielumu – **stabilitātes konstanti**

$$K_{\text{stab.}} = \frac{1}{K_{\text{nest.}}}$$

Tādā gadījumā, protams, sakarība ir pretēja – jo lielāka ir stabilitātes konstante, jo komplekss ir stabilāks.

Uzrakstīsim vēl divus kompleksu jonu disociācijas piemērus un to nestabilitātes konstantes izteiksmes.

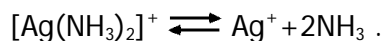
1. Kompleksā savienojuma  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  sekundārās disociācijas līdzsvars pastāv starp kompleksajiem  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  joniem, brīviem dzelzs(II) joniem un brīviem cianīdjonu:



un tā nestabilitātes konstantes izteiksme ir:

$$K_{\text{nest, [Fe(CN)}_6]^{4-}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{[Fe(CN)}_6]^{4-}} = 4 \cdot 10^{-36}.$$

2. Kompleksā savienojuma  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  sekundārās disociācijas līdzsvara vienādojums ir uzrakstāms šādi:

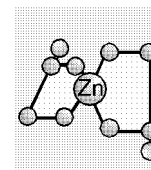


Šim līdzsvaram atbilstošā nestabilitātes konstantes izteiksme ir:

$$K_{\text{nest, [Ag(NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{[Ag(NH}_3)_2]^+}} = 9.31 \cdot 10^{-8}.$$

Zinot, ka stabilākam kompleksajam jonam atbilst mazāka nestabilitātes konstantes vērtība, jāsecina, ka no trim šajā nodaļā

pieminētajiem kompleksajiem joniem visstabilākais ir heksacianoferāta(II) jons.



#### VIII.4.2. KOMPLEKSVEIDOTĀJA UN LIGANDU KONCENTRĀCIJAS ATRAŠANA

Kā tikko uzzinājām, jo stabilāks ir kompleksais jons, jo mazāka tā nestabilitātes konstante. Bieži mācību grāmatās sastopams vispārpieņemts uzskats, ka šo apgalvojumu var izmantot arī pretējā virzienā: salīdzinot nestabilitātes konstanšu skaitliskās vērtības, var noteikt, kurš kompleksais jons ir stabilāks, kurš – mazāk stabils.

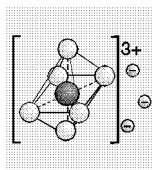
Faktiski, lai precīzi pateiktu, kurš no diviem kompleksajiem joniem ir stabilāks, kurš – mazāk stabils, ir jāaprēķina brīva kompleksveidotāja un brīvu ligandu koncentrācija šķīdumā. Stabilākais būs tas kompleksais jons, kuram (vienādos apstākļos) šķīdumā ir mazāka brīva kompleksveidotāja un ligandu koncentrācija. Šie lielumi nepieciešami arī, lai noteiktu, vai dotajos apstākļos kompleksais jons šķīdumā noārdīsies vai saglabāsies neskarts.

Pašu nestabilitātes konstanšu vērtības daļēji tomēr var izmantot par kritēriju komplekso jonu stabilitātes salīdzināšanai. No praktiskiem aprēķiniem varēsim pārliecināties, ka nestabilitātes konstanšu salīdzināšana ļauj precīzi noteikt, kurš no diviem kompleksajiem joniem ir stabilāks, tikai tajā gadījumā, ja abos jonos kompleksveidotājam ir vienāds koordinācijas skaitlis.

Tā, piemēram, ja salīdzinām kompleksos jonus  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $K_{\text{nest.}} = 2.14 \cdot 10^{-13}$ ) un  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $K_{\text{nest.}} = 3.46 \cdot 10^{-10}$ ), tad varam droši apgalvot, ka attiecīgais vara kompleksais jons ir stabiāks nekā cinka. Ja koordinācijas skaitļi atšķiras, tad faktiski jāaprēķina un jāsalīdzina brīva kompleksveidotāja un ligandu līdzsvara koncentrācija šķīdumā vienādā kompleksā jona kopējā koncentrācijā. Kā tālāk redzēsīm, vienādojums, pēc kura šīs koncentrācijas tiek atrastas, ir katram kompleksveidotāja koordinācijas skaitlim atšķirīgs. Gadījumā, ja kompleksveidotāja koordinācijas skaitlis divos kompleksajos jonos ir atšķirīgs, nestabilitātes konstantes vērtību salīdzināšana ļauj puslīdz droši noteikt, kurš komplekss stabils, ja nestabilitātes konstanšu vērtības atšķiras par daudzām kārtām. Tā, piemēram, ja salīdzinām kompleksā jona  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  nestabilitātes konstantes vērtību ( $K_{\text{nest.}} = 4 \cdot 10^{-36}$ ) ar kompleksā jona  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  nestabilitātes konstantes vērtību ( $3.46 \cdot 10^{-10}$ ), varam pietiekami droši apgalvot, ka heksacianoferāta(II) jons ir stabilāks.

Tālāk izvedīsim izteiksmi, kura dod iespēju aprēķināt brīvu ligandu un brīva kompleksveidotāja līdzsvara koncentrāciju, zinot kompleksveidotāja koordinācijas skaitli, kompleksā jona nestabilitātes konstanti un tā summāro koncentrāciju.

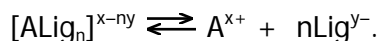
*Lai precīzi noteiktu, kurš no diviem kompleksiem ir stabilāks, jāaprēķina brīva kompleksveidotāja un ligandu koncentrācija. Nestabilitātes konstanšu salīdzināšana dod pareizu rezultātu tikai tad, ja abiem kompleksiem ir vienāds koordinācijas skaitlis.*



Ja kompleksu veido centrālais jons  $A^{x+}$  un ligandi  $Lig^{y-}$  un kompleksveidotāja koordinācijas skaitlis ir  $n$ , tad kompleksā jona formula vispārīgā veidā ir



Šāda kompleksā jona sekundārās disociācijas līdzsvaru attēlo vienādojums:



Kompleksā jona nestabilitātes konstantes vienādojums atbilstoši līdzsvara vienādojumam ir:

$$K_{nest.} = \frac{[A^{x+}] \times [Lig^{y-}]^n}{[ALig_n]^{x-ny}}.$$

Saskaņā ar kompleksā jona disociācijas vienādojumu, disociējot vienam kompleksajam jonam, rodas *viens* brīvs kompleksveidotāja jons  $A^{x+}$  un  $n$  brīvi ligandi  $Lig^{y-}$ .

Šī iemesla dēļ brīvo ligandu koncentrācija ir  $n$  reizes lielāka par brīva kompleksveidotāja koncentrāciju, t.i.,

$$[Lig^{y-}] = n \times [A^{x+}].$$

Lai vienādojumā paliktu tikai viens nezināmais – brīva kompleksveidotāja koncentrācija šķīdumā –, nestabilitātes konstantes izteiksmē liganda koncentrāciju aizstāsim ar kompleksveidotāja koncentrāciju, kas pareizināta ar koordinācijas skaitli  $n$ :

$$K_{nest.} = \frac{[A^{x+}] \times (n[A^{x+}])^n}{[ALig_n]^{x-ny}} = \frac{n^n \times [A^{x+}]^{n+1}}{[ALig_n]^{x-ny}}.$$

Ja kompleksais savienojums disociē niecīgā mērā un var uzskatīt, ka kompleksā jona līdzsvara koncentrācija  $[ALig_n]^{x-ny}$  ir praktiski vienāda ar tā kopējo koncentrāciju,<sup>1</sup> kuru apzīmēsim ar  $C$ , tad nestabilitātes konstantes izteiksme kļūst šāda:

$$K_{nest.} = \frac{n^n \times [A^{x+}]^{n+1}}{C} \text{ jeb } [A^{x+}]^{n+1} = \frac{K_{nest.} \times C}{n^n}.$$

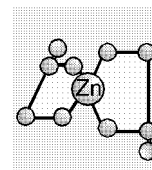
Brīva kompleksveidotāja koncentrāciju tagad var atrast, izvelkot  $(n+1)$ -ās pakāpes sakni no izteiksmes abām pusēm:

$$[A^{x+}] = \sqrt[n+1]{\frac{K_{nest.} \times C}{n^n}},$$

Kad kompleksveidotāja līdzsvara koncentrācija atrasta, tad liganda līdzsvara koncentrāciju, kā jau redzējām, atrod, kompleksveidotāja koncentrāciju pareizinot ar  $n$ .

<sup>1</sup> Ja kompleksā jona nestabilitātes konstante ir relatīvi liela un disociācijas līdzsvara izraisīto kompleksā jona koncentrācijas samazināšanos nevar uzskatīt par niecīgu, tad aprēķini kļūst visai sarežģīti.

VIII.3. tabulā parādītas konkrētas kompleksveidotāja un ligandu līdzsvara koncentrācijas atrašanas izteiksmes dažādiem kompleksveidotāja koordinācijas skaitļiem.



VIII.3. tabula. Kompleksveidotāja un ligandu līdzsvara koncentrācijas izteiksmes

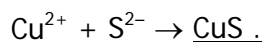
Koordinācijas skaitlis $n$	Izteiksme kompleksveidotāja līdzsvara koncentrācijas atrašanai	Izteiksme liganda līdzsvara koncentrācijas atrašanai
2	$[A^{x+}] = \sqrt[3]{\frac{K_{nest} \times C}{4}}$	$[Lig^y] = 2 \times [A^{x+}]$
4	$[A^{x+}] = \sqrt[5]{\frac{K_{nest} \times C}{256}}$	$[Lig^y] = 4 \times [A^{x+}]$
6	$[A^{x+}] = \sqrt[7]{\frac{K_{nest} \times C}{46656}}$	$[Lig^y] = 6 \times [A^{x+}]$

### VIII.4.3. KOMPLEKSO JONU NOĀRDĪŠANA

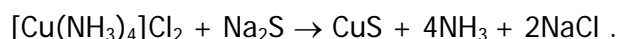
**Kompleksveidotāja saistīšana.** Kompleksveidotāju var saistīt divos veidos: vai nu pievienojot reaģentu, kas ar to veido mazšķīstošu savienojumu, vai arī pievienojot reaģentu, kas to saista jaunā kompleksā jonā.

Pievienojot reaģentu, kas saista kompleksveidotāju mazšķīstošā savienojumā, brīva kompleksveidotāja koncentrācija šķīdumā samazinās un kompleksā jona disociācijas līdzsvars nobīdās pa labi. Ja reaģents, kurš saista kompleksveidotāju, tiek pievienots tādā daudzumā, ka tas spēj saistīt nogulsnēs visu kompleksveidotāja daudzumu, komplekss noārdās pilnībā.

Tā, piemēram, ja šķīdumam, kas satur tetraamīnvara(II) jonus, pievieno  $Na_2S$  šķīdumu, tad sulfīdijoni saista  $Cu^{2+}$  jonus, veidojot praktiski nešķīstošo  $CuS$ :

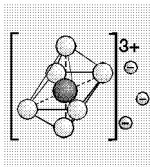


Rezultātā tetraamīnvara(II) jona disociācijas līdzsvars nobīdās pilnībā pa labi – komplekss tiek noārdīts. Ja kompleksais savienojums ir bijis tetraamīnvara(II) hlorīds, tad tā noārdīšanas reakcijas vienādojumu varam uzrakstīt šādi:

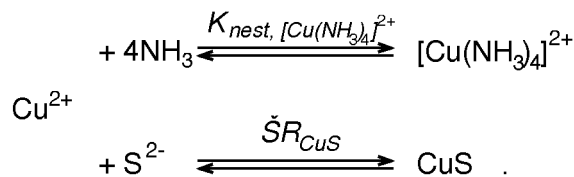


Tikko minētajā piemērā, pievienojot kompleksā savienojuma šķīdumam jonus, kas veido nogulsnes ar kompleksveidotāju, kompleksais jons patiešām noārdās. Tomēr ne katrs jons, kurš ar kompleksveidotāju veido mazšķīstošu savienojumu, spēj kompleksu noārdīt. Analizēsim tikko minēto piemēru sīkāk. Kad šķīdumā parādās sulfīdijoni, vara jons nonāk "izvēles" priekšā: tas var vai nu saistīties atpakaļ ar četrām amonjaka molekulām un

*Kompleksos jonus var noārdīt, saistot vai nu kompleksveidotāju, vai ligandus mazšķīstošā vai mazdisociētā savienojumā.*



izveidot atpakaļ komplekso jonu, vai arī saistīties ar sulfidjonu, veidojot vara sulfīda nogulsnes:



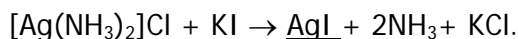
Faktiski reakcijai ar vara jonu konkurē amonjaka molekulas (ligandi) un sulfidjoni. Kuru ceļu "izvēlies" vara jons? Atbilde ir atkarīga no tā, kura no abām konkurējošajām daļiņām to saista stiprāk. Līdzsvaru starp komplekso jonu un tā sastāvdaļām raksturo kompleksa nestabilitātes konstante – jo tā mazāka, jo stiprāk vara jons saistīts kompleksā. Vara sulfīda nogulšņu veidošanos un šķīšanas līdzsvaru savukārt raksturo CuS šķīšanas līdzsvara konstante – šķīdības reizinājums: jo tas mazāks, jo stiprāk vara joni saistīti nogulsnēs. Vara joni "izvēlas" pāriet nogulsnēs tādēļ, ka  $K_{\text{nest}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-13}$ , bet  $\text{ŠR}_{\text{CuS}} = 6 \cdot 10^{-31}$ , t.i., nogulšņu šķīdības reizinājums ir par daudzām kārtām mazāks nekā kompleksa nestabilitātes konstante, tādēļ nogulsnes saista vara jonu daudz stiprāk nekā kompleksu.

Lai komplekso jonu noārdītu, kompleksā jona  $K_{\text{nest}}$  ir jābūt ievērojami lielākai par sagaidāmo nogulšņu  $\text{ŠR}$ :

$$K_{\text{nest}} \gg \text{ŠR}.$$

Lai varētu precīzi noteikt, vai radīsies nogulsnes un noārdīsies komplekss, jāaprēķina kompleksveidotāja līdzsvara koncentrācija šķīdumā, tā jāpareizina ar pieliktā nogulšņu pretjona koncentrāciju un jāpārlicinās, vai reizinājums pārsniedz nogulšņu  $\text{ŠR}$ .

Vēl viens piemērs, kur kompleksais jons noārdās, saistot kompleksveidotāju nogulsnēs, ir diamīnsudraba(I) kompleksā jona noārdīšana, pievienojot diamīnsudraba(I) hlorīda šķīdumam jodīdjonu saturošu šķīdumu. Šajā gadījumā kompleksā jona nestabilitātes konstantes vērtība ir  $K_{\text{nest}, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]} = 9 \cdot 10^{-8}$ , bet iespējamo nogulšņu – AgI šķīdības reizinājuma vērtība ir  $\text{ŠR}_{\text{AgI}} = 1,1 \cdot 10^{-16}$ . Tā kā  $1,1 \cdot 10^{-16} \ll 9 \cdot 10^{-8}$ , Ag<sup>+</sup> joni tiek daudz spēcīgāk saistīti nogulsnēs nekā kompleksā un notiek kompleksā jona noārdīšanās:



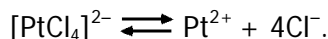
Tagad aplūkosim šādu piemēru. Šķīdums satur komplekso savienojumu  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Noskaidrosim, vai kompleksais heksacianoferāta(II) jons noārdīsies, ja kompleksā savienojuma šķīdumam pievienosim Na<sub>2</sub>S šķīdumu. Sagaidāmās nogulsnes varētu būt praktiski nešķīstošais dzelzs(II) sulfīds FeS, kura šķīdības reizinājums ir  $\text{ŠR}_{\text{FeS}} = 5 \cdot 10^{-18}$ . Savukārt heksacianoferāta(II) jona nestabilitātes konstantes lielums ir  $K_{\text{nest}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 4 \cdot 10^{-36}$ . Kā redzams, šajā gadījumā

$$K_{\text{nest}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \ll \text{ŠR}_{\text{FeS}},$$

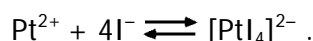
tādēļ dzelzs(II) joni ir daudz spēcīgāk saistīti kompleksā nekā nogulsnēs un komplekso jonu šādā veidā noārdīt nevarēs.

Ir arī cita iespēja iesaistīt kompleksveidotāju alternatīvā līdzsvarā – tam var "piedāvāt" citu ligandu.

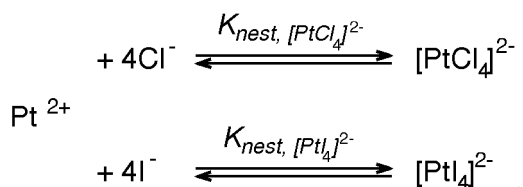
Piemēram, kompleksā savienojuma  $K_2[PtCl_4]$  šķīdumā jau eksistē kompleksā jona disociācijas līdzsvars



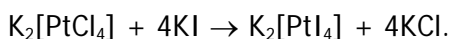
Ja šķīdumam pievienosim KI šķīdumu, kompleksa centrālais  $Pt^{2+}$  jons tiks iesaistīts vēl otrā kompleksa veidošanā. Tā disociācijas līdzsvars ir:



Platīna(II) jona iesaistīšanos vienlaikus divos līdzsvaros varam parādīt arī kopējā shēmā:



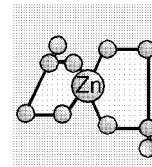
Konkurencē par platīna jonu "uzvar" tas ligands, kurš ar šo jonu veido stiprāku kompleksu. Šajā gadījumā  $K_{nest, [PtCl_4]^{2-}} = 2.5 \cdot 10^{-17}$ , bet  $K_{nest, [PtI_4]^{2-}} = 2.5 \cdot 10^{-30}$ . Kā redzams, platīna jons daudz stiprāk saistās kompleksā ar jodīdjoniem nekā ar hlorīdjoniem, tādēļ, pievienojot KI šķīdumu, kompleksais  $[PtCl_4]^{2-}$  jons noārdīsies, bet tā vietā radīsies  $[PtI_4]^{2-}$  jons:



Lai ļoti aptuveni paredzētu, vai komplekss noārdīsies, pievienojot šķīdumam citu ligandu, var izmantot arī ligandu spektrokīmisko rindu. Ja ligandi šajā rindā atrodas tālu cits no cita, tad ligands, kura elektriskais lauks ir spēcīgāks (un kurš spektrokīmiskajā rindā atrodas vairāk pa kreisi), izspiedīs no kompleksa to ligandu, kurš spektrokīmiskajā rindā atrodas pa labi.

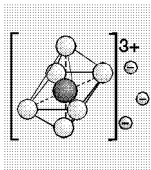
**Kompleksā jona noārdīšana, saistot ligandu.** Iepriekš redzējām, ka ir iespējams "iejaukties" kompleksā jona disociācijas līdzsvarā, pievienojot reaģentu, kurš saista kompleksa centrālo jonu. Ja attiecīgais reaģents saista kompleksa centrālo jonu spēcīgāk, nekā tas ir saistīts kompleksajā jonā, tad kompleksā jona disociācijas līdzsvars nobīdās uz disociācijas pusi un komplekss noārdās. Līdzīgi ir iespējams noārdīt komplekso jonu, ja šķīdumam pievieno tādu reaģentu, kurš saista ligandu.

Vispārēja paņēmiena, kā saistīt jebkuru ligandu, nav. Dažos gadījumos ir iespējams komplekso jonu noārdīt, saistot ligandu nogulsnēs, citos – saistot ligandu mazdisociētā savienojumā. Katrā konkrētajā gadījumā, izvēloties reaģentu liganda saistīšanai, tāpat jāsaprot, kāds ir otrais līdzsvars, kurā pievienotais reaģents



*Lai ļoti aptuveni paredzētu, vai komplekss noārdīsies, pievienojot šķīdumam citu ligandu, var izmantot ligandu spektrokīmisko rindu.*

*Vispārēja paņēmiena, kā saistīt jebkuru ligandu, nav.*



*Jebkuru amīnkompleksu un jebkuru hidroksokompleksu var noārdīt, pievienojot skābi.*

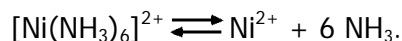
iesaistīs ligandu, un kuru ceļu "izvēlēsies" ligands – palikt kompleksā jona sastāvā vai saistīties ar pievienoto reaģentu.

Varam tomēr minēt divus būtiskus gadījumus, kad kompleksi noārdās, saistot ligandu:

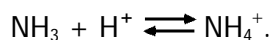
*jebkuru amīnkompleksu un jebkuru hidroksokompleksu var noārdīt, pievienojot skābi.*

Abos gadījumos  $H^+$  joni saista ligandus – attiecīgi amonjaka molekulas vai hidroksīdjonus.

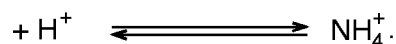
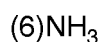
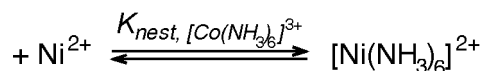
Izvēlēsimies par piemēru komplekso savienojumu  $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_3$ . Kompleksā jona disociācijas līdzsvars ir



Pievienojot skābi, amonjaka molekulām rodas iespēja veidot amonija jonus



Tagad par ligandiem – amonjaka molekulām – konkurē kompleksveidotājs  $Ni^{2+}$  jons un ūdeņraža joni. Amonjaka molekulas var "izvēlēties" – palikt kompleksā vai veidot mazdisociēto amonija jonu:

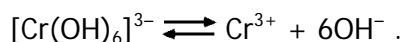


Kā jau minēts, amonija jons ir ļoti stabils, tādēļ visi amino-kompleksi skābju klātbūtnē noārdās. Šajā gadījumā, ja pievienojam, piemēram, sālsskābes šķīdumu, noārdīšanas reakcijas vienādojums ir šāds:

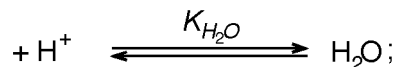
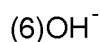
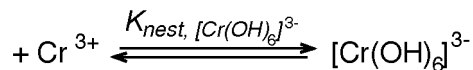


Uzrakstīsim piemēru hidroksokompleksa noārdīšanai, saistot ligandus – hidroksīdjonus – ar skābi.

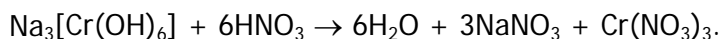
Kompleksā savienojuma  $Na_3[Cr(OH)_6]$  šķīdumā starp komplekso jonu un tā sastāvdaļām pastāv līdzsvars:



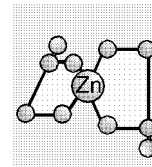
Ja šķīdumam pievieno, piemēram, slāpekļskābi, hidroksīdjonu tiek iesaistīti vēl otrā līdzsvarā; tagad tie var "izvēlēties" – saistīties ar hroma joniem, veidojot atpakaļ kompleksu vai saistīties ar ūdeņraža joniem, veidojot mazdisociētu savienojumu – ūdeni, kurā hidroksīdjonu ir saistīti stiprāk nekā kompleksajā jonā:



tādēļ komplekss noārdās saskaņā ar reakcijas vienādojumu:





VIII.5. KOMPLEKSO SAVIENOJUMU GALVENĀS  
KLASES

Parasti kompleksos savienojumus klasificē atkarībā no ligandu dabas, tomēr atsevišķos gadījumos klasifikācijas pamatā var būt arī ārējās sfēras joni.

**Akvokompleksi.** Akvokompleksi ir tie kompleksie savienojumi, kuros par ligandiem kalpo ūdens molekulas.

Visi metālu joni ūdens šķīdums atrodas akvokompleksu veidā. Ūdens molekulas nav pārāk spēcīgi ligandi, tādēļ stiprāki ligandi, t.i., tie, kas spektrokīmiskajā rindā atrodas pa kreisi no ūdens molekulām, tās viegli izspiež no kompleksajiem joniem. Šī iemesla dēļ akvokompleksu veidošanās bieži tiek ignorēta, rakstot reakciju vienādojumus. Tā, piemēram, reakciju vienādojumos parasti rakstīsim NaCl, nevis  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ , nevis  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  utt.

*Visi metālu joni ūdens šķīdumā atrodas akvokompleksu veidā. Pieraksta īsuma labad to parasti neņem vērā.*

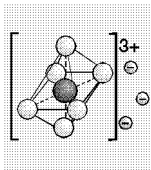
Spektrokīmiskā rinda gan ļauj tikai orientēties ligandu īpašībās un pēc tās viennozīmīgus secinājumus var izdarīt tikai tad, ja divi salīdzināmie ligandi šajā rindā atrodas tālu viens no otra. Tomēr tas fakts, ka ūdens ligandu spektrokīmiskajā rindā atrodas pirms halogenīdjoniem, izskaidro, kādēļ ūdens šķīdumos tikai paši spēcīgākie kompleksveidotāji (piemēram, platīna grupas metāli) veido kompleksus ar halogenīdjonu piedalīšanos, bet pārējie kompleksveidotāji ūdens šķīdumos galvenokārt atrodas akvokompleksu veidā.

Sārnu un sārmzemju metālu joni (izņemot  $\text{Li}^+$ , ap kuru mazā izmēra dēļ ir spēcīgs elektriskais lauks un kurš tādēļ ir spēcīgs kompleksveidotājs) neveido stiprus akvokompleksus.

Noturīgākus akvokompleksus veido tie metālu joni, kuriem ir daļēji aizpildīts  $d$  elektronu apakšlīmenis (Fe, Co, Ni, Pt u.c.). Pārejas metālu akvokompleksi bieži ir atbildīgi par šķīduma krāsu. Tā, piemēram,  $\text{Cu}^{2+}$  jons ir bezkrāsains (bezūdens vara sāļi nav krāsaini), bet vara(II) sulfāta šķīdums ir zils, jo kompleksajam  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  jonam piemīt zila krāsa. Līdzīgi hroma(III) sāļu šķīdumu zilpelēkā krāsa ir raksturīga kompleksajam  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  jonam, nevis pašam  $\text{Cr}^{3+}$  jonam.<sup>1</sup>

**Akvokompleksi un kristālhidrāti.** Kā zināms, daļa sāļu no ūdens šķīdumiem kristalizējas kopā ar noteiktu ūdens molekulu skaitu, veidojot **kristālhidrātus**. Kristālhidrātu formulās ūdens molekulu skaits ir vienāds vai lielāks ar ūdens molekulu skaitu akvokompleksā, ko veido attiecīgā sāls katjons. Ja kristālhidrātā ūdens molekulu skaits ir lielāks nekā attiecīgā metāla jona

<sup>1</sup> Vara(II) hlorīda šķīduma krāsa nav zila, bet gan zaļa, jo tajā vara jons veido kompleksu jonu, kurā vienu vai divas vietas koordinācijas sfērā aizņem hlorīdijoni. Tā paša iemesla dēļ arī hroma(III) jonus saturošu šķīdumu krāsa var būt zaļgana, nevis zilpelēka, ja ir klāt hlorīdijoni.



Ja kāda sāls kristālhidrātā ūdens molekulu skaits ir lielāks nekā attiecīgā metāla jona akvokompleksā, tas nozīmē, ka pārējās ūdens molekulas kristālhidrātā ir saistītas ar anjonu.

Amīnkompleksi nav sevišķi noturīgi, un tos visus var noārdīt, pievienojot skābi.

Acidokompleksos kompleksais jons vienmēr ir lādēts negatīvi.

Hidroksokompleksi veidojas, amfotēru metālu joniem saistoties ar hidroksīdjoniem.

akvokompleksā, tas nozīmē, ka pārējās ūdens molekulas kristālhidrātā ir saistītas ar anjonu. Tā, piemēram, vara sulfāta gadījumā šķīdumā pastāv akvokomplekss  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , bet vara(II) sulfāts no ūdens šķīdumiem kristalizējas ar 5 ūdens molekulām, veidojot kristālhidrātu  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , kurā piektā ūdens molekula hidratē sulfātjonu. Šī izesla dēļ kristālhidrāta formulu varētu pierakstīt arī šādi:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Līdzīgi kristālhidrātā  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sešas ūdens molekulas veido kompleksu ar dzelzs jonu un viena hidratē sulfātjonu  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Hroma(III) hlorīda gadījumā savukārt ūdens molekulu skaits kristālhidrātā  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  un akvokompleksā  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (šķīdumā) ir vienāds. Tas nozīmē, ka, hroma hlorīdam kristalizējoties no šķīduma, hlorīdjons nehidratējas, bet hroma jona akvokomplekss saglabājas.

**Amīnkompleksi.** Amīnkompleksi jeb amonjakāti ir tie kompleksie savienojumi, kuros ligandi ir amonjaka  $\text{NH}_3$  molekulas, piemēram, diamīnsudraba(I) hlorīds  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , tetramīnvara(II) sulfāts  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , tetramīncinka(II) hlorīds  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  utt. Tā kā amonjaka molekulām nav lādiņa, bet centrālā jona lādiņš ir pozitīvs, amīnkompleksu gadījumā kompleksais jons vienmēr ir lādēts pozitīvi.

Amīnkompleksi nav sevišķi noturīgi – to nestabilitātes konstantes parasti ir relatīvi lielas salīdzinājumā ar citiem tā paša kompleksveidotāja veidotajiem kompleksajiem joniem, tomēr amīnkompleksi ir būtiski stabilāki par akvokompleksiem. Kā jau iepriekš redzējām, visus amīnkompleksus var noārdīt, pievienojot skābi un tādējādi saistot ligandus – amonjaka molekulas amonija jonā.

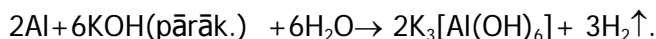
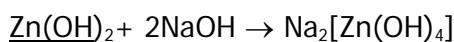
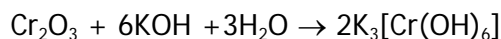
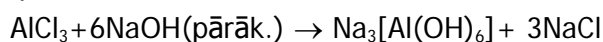
**Acidokompleksi.** Acidokompleksos ligandi ir skābju atlikumu joni. Tā kā skābju atlikumu joni ir negatīvi lādēti un to skaits vienmēr ir lielāks par centrālā jona lādiņu (parasti divas reizes lielāks – empīriskā likumā), acidokompleksos kompleksais jons vienmēr ir lādēts *negatīvi*.

Acidokompleksi ir visplašāk izplatītā komplekso savienojumu grupa. Tipiski acidokompleksu piemēri ir tādi kompleksie savienojumi kā nātrija ditiosulfātoargentāts(I)  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ , kālija heksaciānoferāts(II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , kālija tetrajodomerkurāts(II)  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  un citi. To stabilitāte var būt visai dažāda, jo dažādi skābju atlikumu joni ligandu spektroskopiskajā rindā ir atrodami visai atšķirīgās pozīcijās. Acidokompleksu noārdīšanai nav universālas metodes – katrā konkrētajā gadījumā jāskatās, ar kādiem reaģentiem iespējams saistīt ligandu, ar kādiem – kompleksveidotāju.

**Hidroksokompleksi.** Hidroksokompleksos ligandi ir  $\text{OH}^-$  joni. Arī hidroksokompleksos, tāpat kā acidokompleksos, kompleksais jons vienmēr ir negatīvi lādēts.

Hidroksokompleksi ir, piemēram, kālija tetrahidroksocinkāts(II)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ , kālija heksahidroksalumināts(III)  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  u.c.

Hidroksokompleksi veidojas, amfotēru metālu joniem saistoties ar hidroksīdjoniem. Parasti tas notiek, ja amfotēru metālu sāļi, hidroksīdi, oksīdi vai pats amfotērais metāls reaģē ar sārma pārākumu, piemēram:



Kā jau minēts, jebkuru hidroksokompleksu var noārdīt, pievienojot skābi.

**Jauktie kompleksi.** Jauktajos kompleksajos savienojumos viena un tā paša centrālā jona koordinācijas sfērā atrodas dažādi ligandi. Jaukto komplekso savienojumu piemēri ir dihlortetraakvahroma(III) hlorīds  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , dinitrītotetraminkobalta(III) nitrāts  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  u.c. Jaukta tipa kompleksos savienojumus var iegūt, ņemot dažādus ligandus un kompleksveidotāju noteiktās molu skaita attiecībās.

Tādi jauktie kompleksi kā  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , kuros viens no ligandiem ir ūdens molekulas, var rasties, ūdens molekulām pakāpeniski aizstājot otru ligandu centrālā jona koordinācijas sfērā.

**Kompleksās skābes un kompleksās bāzes.** Kompleksās skābes un kompleksās bāzes ir divas komplekso savienojumu grupas, kuras klasificē nevis pēc ligandiem, bet pēc ārējās sfēras joniem.

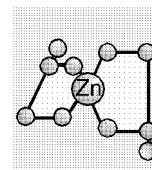
**Kompleksās skābes.** Kompleksajās skābēs ārējās sfēras joni ir ūdeņraža joni, ligandi ir skābju atlikumi. Kā komplekso skābju piemērus varam minēt heksahloroplatīna(IV) skābi  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , tetrahlorozelta(III) skābi  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ , heksacianodzelzs(III) skābi  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  utt.

Lai ārējā sfērā varētu atrasties ūdeņraža joni, kompleksajam jonam jābūt negatīvi lādētam. Tas savukārt ir iespējams, ja ligandi ir negatīvi lādēti. Šī iemesla dēļ kompleksās skābes vienlaikus pieder pie acidokompleksu grupas. Atcerēsimies, ka kompleksajos savienojumos starp ligandu un ārējās sfēras joniem pastāv jonu saite, tādēļ šķīdumos ārējās sfēras joni eksistē atsevišķi no kompleksajiem joniem. Tas nozīmē, ka komplekso skābju šķīdumos ūdeņraža joni eksistē atsevišķi no kompleksajiem joniem, tādēļ *visas kompleksās skābes ir samērā stipras skābes.*

**Kompleksās bāzes.** Kompleksajās bāzēs ārējās sfēras joni ir hidroksīdioni. Kompleksās bāzes ir, piemēram, heksamīniņķeļa(II) hidroksīds  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ , tetramīnvara(II) hidroksīds  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  u.c. Lai ārējā sfērā atrastos negatīvie hidroksīdioni, pašam kompleksajam jonam jābūt pozitīvi lādētam.

Tā kā centrālā jona koordinācijas skaitlis vienmēr ir lielāks par tā lādiņu, kompleksais jons var būt pozitīvs tikai tad, ja ligandi ir neitrālas molekulas. Šī iemesla dēļ kompleksajās bāzēs par ligandiem parasti kalpo amonjaka molekulas.

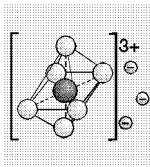
Līdzīgi kā komplekso skābju gadījumā, arī kompleksajās bāzēs starp komplekso jonu un hidroksīdjoniem pastāv jonu saite. Šī



*Jauktos kompleksos savienojumos var iegūt, ņemot dažādus ligandus un kompleksveidotāju noteiktās molu skaita attiecībās.*

*Kompleksās skābes ir samērā stipras skābes, jo starp komplekso jonu un ūdeņraža joniem ārējā sfērā pastāv jonu saite.*

*Kompleksās bāzes vienmēr ir stiprākas nekā to pašu metālu hidroksīdi.*



iemesla dēļ kompleksās bāzes vienmēr ir stiprākas nekā to pašu metālu hidroksīdi. Tā, piemēram,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  ir stiprāka bāze nekā  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  utt.

### VIII.6. CIKLISKIE KOMPLEKSIE SAVIENOJUMI

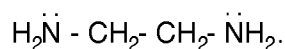
**Helāti.** Cikliskie kompleksie savienojumi ir īpaša komplekso savienojumu grupa. Līdz šim aplūkotajās komplekso savienojumu grupās ligandi ir monodentāti – visi nedalītie elektronu pāri tajos atrodas pie viena un tā paša atoma, un tādēļ saistībai ar centrālo jonu tie var izmantot tikai vienu no saviem nedalītajiem elektronu pāriem. Rezultātā monodentātie ligandi aizņem katrs vienu vietu centrālā atoma koordinācijas sfērā.

Cikliskajos kompleksos jeb helātos ligandi ir polidentāti – tādi, kas aizņem divas vai vairākas vietas centrālā jona koordinācijas sfērā.

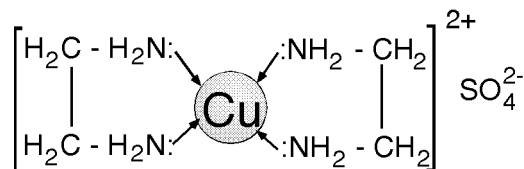
*Polidentātajos ligandos divi vai vairāki nedalītie elektronu pāri atrodas pie dažādiem atomiem, kuri turklāt ir telpiski atdalīti cits no cita.*

*Ligands var aizņemt vairākas vietas centrālā jona koordinācijas sfērā, ja tam divi vai vairāki nedalītie elektronu pāri atrodas pie dažādiem cits no cita telpiski atdalītiem atomiem.*

Šī iemesla dēļ liganda molekula var izveidot tādu telpisko konfigurāciju, ka centrālā jona tukšajās orbitālēs tiek ievietoti vairāki liganda nedalītie pāri. Tā, piemēram, visvienkāršākais polidentātais ligands ir etilēndiamīns – etāna atvasinājums, kurā ir divas aminogrupas – pa vienai pie katra no oglekļa atomiem:



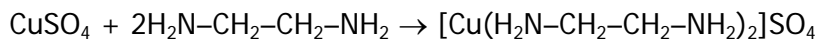
Etilēndiamīna molekulā ir divi telpiski atdalīti nedalītie elektronu pāri – katrs pie sava slāpekļa atoma. Notiekot rotācijai ap oglekļa atomu izveidotajām  $\sigma$  saitēm, molekula izliecas tā, ka abi nedalītie elektronu pāri var tikt ievietoti centrālā jona tukšajās orbitālēs. Attēlosim komplekso savienojumu, kāds izveidojas, vara jonam saistoties ar etilēndiamīnu. Vara(II) jonam ir četras tukšas orbitāles. Viena etilēndiamīna molekula spēj aizņemt divas no tām, tādēļ vara jonam pavisam piesaistīsies divas etilēndiamīna molekulas, iesaistot vara jonu vienlaikus divos pieclocekļu ciklos (sk. VIII.10. att.).



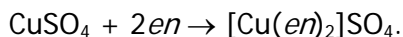
VIII.10. att. Vienkāršākais helāts – vara(II) jonu kompleks ar etilēndiamīnu

Attēlojot helāta tipa komplekso savienojumu uzbūvi, ir pieņemts donorakceptora mijiedarbībā radušos saiti apzīmēt ar bultiņām, bet parastās kovalentās saites – ar svītriņām. Tā kā etilēndiamīna molekulām lādiņa nav, kompleksā jona lādiņš ir tāds pats kā vara jona lādiņš, t.i., +2, un to kompensē negatīvi joni ar kopējo lādiņu

–2, piemēram, sulfātjons. Mūsu piemērā minētā kompleksa veidošanās reakcijas vienādojumu varam uzrakstīt šādi:



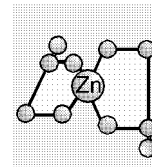
jeb, saīsināti apzīmējot etilēndiamīna molekulu ar apzīmējumu *en* (šādu apzīmējumu ir pieņemts lietot ķīmijas literatūrā),



Sakarā ar to, ka helātos centrālais jons ir iesaistīts uzreiz vairākās cikliskās struktūrās, helāti ir stabilāki nekā kompleksie savienojumi ar monodentātiem ligandiem, turklāt, jo vairāk ciklisko grupējumu veidojas, jo kompleksais savienojums ir stabilāks.

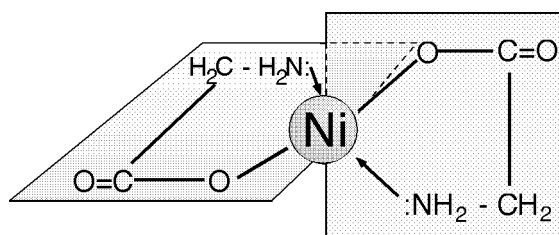
**Iekšēji kompleksie savienojumi.** Par iekšēji kompleksajiem savienojumiem sauc helātu apakšgrupu, kurā viens un tas pats ligands ir saistīts ar centrālo atomu gan ar parastajām kovalentajām saitēm, gan arī ar saitēm pēc donoraakceptora mehānisma.

Šādi savienojumi var veidoties, ja liganda molekulā ir gan nedalīti elektronu pāri, gan arī grupas ar skābām īpašībām, kurās ūdeņraža jonu var aizstāt ar metāla jonu (tādas kā –OH, –SH, –COOH). Iekšēji kompleksie savienojumi ir bioloģiski ļoti svarīga savienojumu grupa, jo tikko minētajām prasībām pret ligandu atbilst gan aminoskābes, gan olbaltumvielas. Šī iemesla dēļ praktiski visi metālu joni dzīvajos organismos atrodas iekšēji komplekso savienojumu veidā.



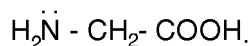
*Helātos centrālais jons ir iesaistīts uzreiz vairākās cikliskās struktūrās, tādēļ helāti ir stabilāki nekā kompleksie savienojumi ar monodentātiem ligandiem.*

*Iekšēji kompleksie savienojumi ir helātu apakšgrupa, kurā ligands ir saistīts ar centrālo atomu gan ar parastajām kovalentajām saitēm, gan arī ar saitēm pēc donoraakceptora mehānisma.*



VIII.11. att. Niķeļa jona iekšēji kompleksais savienojums ar aminoetiķskābi

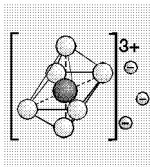
Visvienkāršākais ligands, kas var veidot iekšēji komplekso savienojumu, ir aminoetiķskābe:



Attēlosim aminoetiķskābes kompleksu ar niķeļa joniem. Kompleksa centrā atrodas niķeļa jons. Niķeļa(II) jonam piesaistās divi aminoetiķskābes atlikumi. Katrā no tiem niķeļa jons aizstāj ūdeņraža jonu, izveidojot parastu saiti ar karboksilgrupu (–COO<sup>–</sup>). Aminogrupas slāpekļa atoms savukārt ievieto niķeļa jona tukšajā orbitālē savu nedalīto elektronu pāri. Kā redzam VIII.11. attēlā, katrs no aminoetiķskābes atlikumiem saistās ar centrālo jonu ar vienu parasto un vienu donoraakceptora saiti.

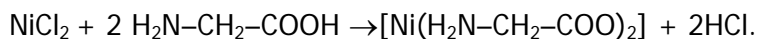
Abi cikli, kas ietver centrālo jonu, faktiski ir novietoti dažādās plaknēs, tādēļ iekšēji kompleksie savienojumi ir īpaši stabili.

Tā kā niķeļa(II) jona lādiņš ir +2, bet katra aminoetiķskābes atlikuma lādiņš ir –1, kompleksajam jonam lādiņa vispār nav, t.i.,



tam nav nepieciešama ārējā sfēra. Tieši šī iemesla dēļ arī radies nosaukums "iekšēji kompleksie savienojumi". Sakarā ar to, ka iekšēji kompleksajiem savienojumiem nav nepieciešama ārējā sfēra, tie ir vēl stabilāki par citiem helātiem.

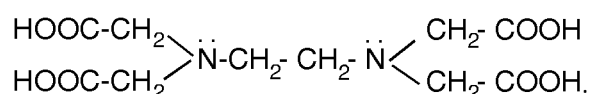
Piemērā minētā kompleksa veidošanās reakcijas vienādojumu varam uzrakstīt šādi:



Daudzos gadījumos, no bezkrāsaina liganda un bezkrāsaina vai vāji krāsaina centrālā jona veidojoties iekšēji kompleksajiem savienojumiem, parādās spilgts krāsojums. Šī iemesla dēļ ligandus, kas ar noteiktiem metāla joniem veido iekšēji kompleksos savienojumus, plaši lieto analītiskajā ķīmijā – gan attiecīgo metāla jonu pierādīšanai, gan arī to kvantitatīvai analīzei ar optiskām metodēm.

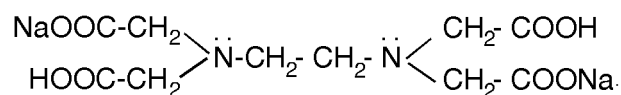
Iepazīsimies ar ligandu, kuram ir ļoti plašs lietojums gan ķīmijā, gan arī sadzīvē un kurš ar metālu joniem veido iekšēji kompleksos savienojumus. Šim ligandam ir vairāki plaši sastopami nosaukumi – *kompleksons (III)*, *trilons B*, *EDTA–etilēndiamīntetraetiķskābes dinātrijs sāls*.

Vispirms iepazīsimies ar paša liganda uzbūvi. Tā struktūru varam pakāpeniski loģiski iedomāties šādi. Ja mums pazīstamajā etilēndiamīnā visus tos ūdeņraža atomus, kuri ir saistīti ar slāpekļa atomiem (tādi ir četri), aizvieto ar etiķskābes radikāļiem  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , tad iegūst pašu etilēndiamīntetraetiķskābi (arī *kompleksonu II*):



Etilēndiamīntetraetiķskābe ir heksadentāts ligands: tā spēj ar centrālo jonu veidot divas saites pēc donorakceptora mehānisma (izmantojot slāpekļa atomu nedalītos elektronu pārus) un četras parastās ķīmiskās saites (centrālajam jonam aizstājot ūdeņraža jonus četrās  $-\text{COOH}$  grupās).

Ja ligands ir heksadentāts, tad radušos kompleksu jonu uzbūve ir pārāk sarežģīta, un tādēļ etilēndiamīntetraetiķskābes molekulā divus no četriem kustīgajiem  $-\text{COOH}$  grupu ūdeņraža joniem aizstāj ar nātrijs joniem, iegūstot etilēndiamīntetraetiķskābes dinātrijs sāli – *kompleksonu III*:



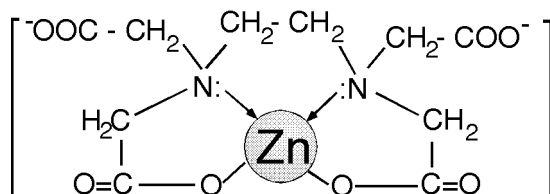
*Ligandiem, kas spēj veidot iekšēji kompleksos savienojumus, ir plašas lietošanas iespējas.*

Reaģējot ar metāla joniem, kompleksons III veido iekšējo kompleksu savienojumu, ko sauc par kompleksonātu (sk. VIII.12. att.).

Kompleksonam III ir visai plaša lietošanas sfēra. Analītiskajā ķīmijā kompleksona III šķīdumu izmanto par titrantu tilpumanalīzes metodē – kompleksometrijā.

Kompleksonometriskajā titrēšanā nosakāmais metāla jons ar kompleksonu III veido bezkrāsainu kompleksonātu. Ekvivalences punkta noteikšanai izmanto speciālus *metālindikators*, kuri ar

nosakāmā metāla jonu veido krāsainus mazāk stabilus kompleksus. Šo metodi var izmantot Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Zn un citu metālu jonu kvantitatīvai noteikšanai.



VIII.12. att. Kompleksa III komplekss ar cinka jonu

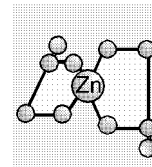
Tehnikā kompleksam III arī ir vesela virkne lietošanas iespēju. Tas tiek plaši lietots krāsu fotogrāfijā kā piedeva attīstītājiem. Šādas piedevas nolūks ir saistīt šķīdumā esošos metālu jonus kompleksajos savienojumos, lai tie netraucētu attīstīšanas procesam. To var izmantot automobiļu dzesēšanas sistēmu attīrīšanai no katlakmens, var lietot kā piedevu ūdenim centrālā apkures sistēmā, lai jau iepriekš novērstu katlakmens veidošanos.

Zobārstniecībā kompleksu III var lietot zobu emaljas kodināšanai pirms tās apstrādes ar šķīdumiem, kas atjauno veselās emaljas ķīmisko sastāvu.

**Helātu tipa savienojumi dzīvajos organismos.** Dzīvo organismu uzbūvē ietilpstošo aminoskābju un olbaltumvielu uzbūvē ir gan aminogrupas, gan karboksilgrupas, tādēļ visas aminoskābes un olbaltumvielas var būt ligandi iekšēji kompleksajos savienojumos. Šī iemesla dēļ praktiski visi metālu joni, kuri atrodas dzīvajos organismos, ir saistīti iekšēji komplekso savienojumu veidā. Metālu joni, saistoties ar olbaltumvielām kompleksajos savienojumos, piešķir šīm olbaltumvielām noteiktu telpisko konfigurāciju. Šis apstāklis ir ļoti svarīgs daudzu biokatalizatoru – fermentu – uzbūvē. Daļai fermentu (metālfermenti) katalītiska aktivitāte piemīt tikai tad, kad metāla jons ir tiem piešķīris atbilstošu telpisko konfigurāciju.

Helātu tipa kompleksie savienojumi ir tādi bioloģiski svarīgi savienojumi kā *hlorofils*, kurā centrālais jons ir magnija jons, *hemoglobīns*, kura centrālais jons ir dzelzs(II) jons, un *hemocianīns*, kura struktūra ir līdzīga hemoglobīna struktūrai, bet centrālais jons tajā ir vara(II) jons. Hlorofils saista skābekli augos, hemoglobīns – dzīvnieku organismā, bet hemocianīns – zemāko vēžveidīgo dzīvnieku organismā.

Ar komplekso savienojumu veidošanas spēju saistīts daudzu smago metālu jonu toksiskums. Tādi metālu kā svina, kadmija, dzīvsudraba, vara un citu smago metālu joni, nokļūstot dzīvajos organismos, iejaucas organisma fermentu sistēmās, izveidojot "nepareizus" kompleksos savienojumus un tādējādi iznīcinot metālfermentu katalītisko aktivitāti. Lai šo metālu jonus izvadītu no organisma, var izmantot t.s. *helātu terapiju* – ievadīt organismā nekaitīgus ligandus, kuriem ir liela spēja saistīties ar attiecīgo smagā metāla jonu, veidojot šķīstošu komplekso savienojumu.



*Visas aminoskābes un olbaltumvielas var būt ligandi iekšēji kompleksajos savienojumos, tādēļ praktiski visi metālu joni, kuri atrodas dzīvajos organismos, ir saistīti iekšēji komplekso savienojumu veidā.*

## JAUTĀJUMI UZDEVUMI

- Kas ir kompleksie savienojumi? Uzrakstiet kompleksu savienojumu piemērus.
- Paskaidrojiet, ko nozīmē sekojoši jēdzieni: "kompleksais jons", "kompleksā savienojuma iekšējā un ārējā sfēra", "kompleksa centrālais jons", "ligands".
- Kāda tipa saites saista a) centrālo jonu ar ligandiem, b) kompleksu jonu ar ārējās sfēras joniem?
- Kādiem nosacījumiem jāatbilst jonam, lai tas varētu būt par kompleksa centrālo jonu? Kādi joni ir tipiski kompleksveidotāji (t.i., kalpo par centrālajiem joniem)? Nosauciet tādus jonus, kuri ir tipiski kompleksveidotāji.
- Kādiem nosacījumiem jāatbilst daļiņai, lai tā varētu būt par ligandu? Kādas daļiņas ir vistipiskākie ligandi? Nosauciet neitrālas molekulas un jonus, kas ir tipiski ligandi.
- Kāds ir kompleksa iekšējās sfēras lādiņš, centrālā jona lādiņš un centrālā jona koordinācijas skaitlis sekojošos kompleksajos savienojumos:
  - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;
  - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ;
  - $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ?
- Kā noteikt, cik ligandu var saistīt konkrēts centrālais jons?
- \*Pierādiet ar piemēriem, kā centrālā jona koordinācijas skaitli var atrast no tā elektronuzbūves.
- \*Parādiet gadījumus, kad izveidosies a) tetraedrisks, b) oktaedrisks, c) plakans kvadrātveida kompleksais jons.
- \*Ko raksturo ligandu spektroskopiskā rinda? Kā to var izmantot, lai novērtētu, kuri ligandi ir spējīgi cits citu aizstāt centrālā jona koordinācijas sfērā?
- \*Ar ko atšķiras ārējo orbitāļu (liela spina) un iekšējo orbitāļu (maza spina) kompleksi? Kuri no tiem ir stabilāki?
- Uzrakstiet sekojošus kompleksveidošanās reakciju vienādojumus:
 
$$\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (pārāk.)} \rightarrow;$$

$$\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow;$$

$$\text{AgNO}_3 + \text{KCN} \text{ (pārāk.)} \rightarrow;$$

$$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{KOH} \rightarrow;$$

$$\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH} \text{ (pārāk.)} \rightarrow;$$

$$\text{CrCl}_3 + \text{NaOH} \text{ (pārāk.)} \rightarrow;$$

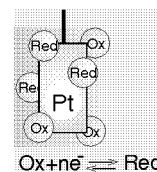
$$\text{PbCl}_2 + \text{KI} \text{ (pārāk.)} \rightarrow;$$

$$\text{FeCl}_3 + \text{KCN} \text{ (pārāk.)} \rightarrow;$$

$$\text{NiCl}_2 + \text{KSCN} \rightarrow;$$

$$\text{CoCl}_3 + \text{KCl} \rightarrow.$$
- Kā veido kompleksu savienojumu nosaukumus, ja kompleksais jons ir a) katjons, b) anjons, c) ja kompleksajam savienojumam nav ārējās sfēras?
- Izveidojiet 6. jautājumā doto kompleksu savienojumu nosaukumus.
- Nosauciet sekojošus kompleksus savienojumus:
  - $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ;
  - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Br}_3]\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_3[\text{HgI}_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; c)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .
- Kādu daļiņu veida kompleksie savienojumi pastāv šķīdumos?
- Kādu līdzsvaru sauc par kompleksu savienojumu sekundāro disociāciju?
- Kas ir kompleksā jona nestabilitātes konstante? Uzrakstiet sekundārās disociācijas vienādojumus un nestabilitātes konstantes izteiksmes 6. un 15. jautājumā dotajiem kompleksajiem savienojumiem.
- Kā, izmantojot kompleksu jonu nestabilitātes konstantes, var salīdzināt dažādu kompleksu jonu stabilitāti?
- \*Kā, izmantojot kompleksu jonu nestabilitātes konstantes, var precīzi aprēķināt brīva kompleksveidotāja un liganda koncentrāciju?
- Kā notiek kompleksu savienojumu noārdīšana? Kādi ir galvenie kompleksu noārdīšanas paņēmieni?
- Izmantojot reālus piemērus, aprakstiet kompleksu jonu noārdīšanu, a) saistot kompleksveidotāju nogulsnēs; b) saistot kompleksveidotāju jaunā kompleksā; c) saistot ligandu.
- Pēc kādām pazīmēm klasificē kompleksos savienojumus?
- Raksturojiet sekojošas kompleksu savienojumu klases: a) akvokompleksus; b) amīnkompleksus, c) acidokompleksus; d) hidroksokompleksus; e) jauktos kompleksus, f) kompleksās skābes un bāzes.
- Miniet dažādu kompleksu savienojumu klašu piemērus.
- \*Ko nozīmē jēdziens "polidentāti ligandi"? Kādiem nosacījumiem jāatbilst liganda uzbūvei, lai tas varētu ieņemt vairākas vietas centrālā jona koordinācijas sfērā?
- \*Kas ir helāti? Miniet piemērus un uzzīmējiet konkrētu helātu telpiskās uzbūves shēmas.
- \*Ar ko iekšēji kompleksie savienojumi atšķiras no pārējiem helātiem? Kādi ligandi spēj veidot iekšēji kompleksus savienojumus?
- \*Miniet iekšēji kompleksu savienojumu piemērus un uzzīmējiet to telpiskās uzbūves shematisku attēlojumu.





## IX. ELEKTROĶĪMISKIE PROCESI UN REDOKSPROCESI

### IX.1. ELEKTRODI UN TO POTENCIĀLS

#### Elektrods un galvaniskais elements

Par **elektrodu** sauc elektrolīta šķīdumā iegremdētu metālu.

Metāla kristālrežģis sastāv no pozitīviem metāla joniem. Šajā jonu kristālrežģī brīvi pārvietojas metālu valences (galveno apakšgrupu metāliem – ārējā elektronu enerģijas līmeņa) elektroni, kas ir visiem metāla joniem kopīgi, – tā saucamā elektronu gāze. Šādas uzbūves dēļ šķīdumā iegremdēts metāls var izšķīdušās vielas daļiņām atdot vai no tām pieņemt elektronus, tādējādi iegūstot elektrisku lādiņu un potenciālu. Potenciāla rašanās notiek arī tad, ja paša metāla joni no metāla virsmas pāriet šķīdumā vai no šķīduma izgulsnējas uz virsmas. Potenciāla rašanās mehānismu katram konkrētam elektrodu tipam aplūkosim atsevišķi.

Atsevišķa elektroda potenciāla lielumu eksperimentāli izmērīt nav iespējams – pieslēdzot mērinstrumentu atsevišķam elektrodam, elektriskā ķēde nebūs noslēgta un mērinstruments neko neuzrādīs (sk. IX.1. att. a).

Lai elektriskā ķēde būtu noslēgta, šķīdumā jāiegremdē vēl viens elektrods un tas jāpieslēdz otrai mērinstrumenta spaiļei. Šādi esam ieguvuši **galvanisko elementu**. Galvaniskais elements sastāv no diviem šķīdumā iegremdētiem elektrodēm, kas savā starpā savienoti ar metāla vadu (IX.1.att. b).

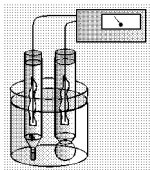
Mērinstruments, kas pieslēgts starp abiem galvanisko elementu veidojošajiem elektrodēm neuzrādīs atsevišķa elektroda potenciālu, bet gan galvaniskā elementa *elektrodzinējspēku* (EDS):

$$E = |E_1 - E_2|,$$

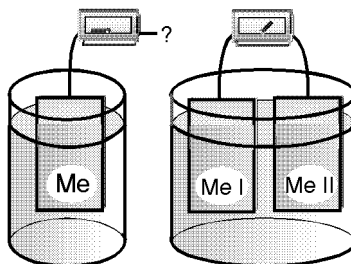
kur  $E$  – galvaniskā elementa elektrodzinējspēks;  
 $E_1, E_2$  – atsevišķo elektrodu potenciāli, V.

Ja kāda elektroda potenciāla absolūtais lielums būtu zināms, tad, slēdzot šo elektrodu galvaniskajā elementā ar jebkuru citu elektrodu, varētu no EDS mērījuma uzzināt arī šā pētāmā elektroda potenciāla absolūto lielumu. Potenciāla absolūtais lielums izklāstīto apsvērumu dēļ nav zināms nevienam elektrodam, tādēļ,

*Atsevišķa elektroda potenciāla lielumu nav iespējams eksperimentāli izmērīt – pieslēdzot mērinstrumentu atsevišķam elektrodam, elektriskā ķēde nav noslēgta.*



lai varētu savā starpā salīdzināt dažādu elektrodu potenciālus, tos mēra relatīvi – attiecībā pret ūdeņraža standartelektrodu, kura potenciālu nosacīti pieņem par nulli.<sup>1</sup>



IX.1. att. Atsevišķs elektrods (a) un galvaniskais elements (b)

Lai varētu savā starpā salīdzināt dažādu elektrodu potenciālus, tos mēra relatīvi – attiecībā pret ūdeņraža standartelektrodu.

Elektroda potenciālu aprēķina, izmantojot **Nernsta vienādojumu**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln K,$$

kur  $E$  – elektroda potenciāls, V,  
 $E^0$  – elektroda standartpotenciāls;  
 $R$  – universālā gāzu konstante, J/mol·K,  
 $F$  – Faradeja skaitlis, C/mol,  
 $n$  – elektroķīmiskajā reakcijā piedalošos elektronu skaits,  
 $K$  – uz elektroda notiekošās pusreakcijas līdzsvara konstante,  
 $T$  – temperatūra, K.

Ja Nernsta vienādojuma izteiksmē pāriet no naturālā logaritma uz decimālo un ievieto skaitlisko konstanšu vērtības, tad standartapstākļiem (25 °C) vienādojums iegūst šādu formu:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg K.$$

Apskatot konkrētu elektrodu, vispirms jāuzraksta uz elektroda virsmas notiekošās reakcijas vienādojums un tam atbilstošā līdzsvara konstantes izteiksme, kuru ievietojot vispārīgajā Nernsta vienādojuma formā tad arī iegūst vienādojumu konkrēta elektroda potenciāla aprēķināšanai.

Nernsta vienādojumā ietilpstošais elektroda standartpotenciāls  $E^0$  ir tā potenciāls attiecībā pret ūdeņraža normālelektrodu, ja visu uz elektroda virsmas notiekošajā elektroķīmiskajā reakcijā piedalošos vielu koncentrācija ir vienāda ar 1 mol/l.<sup>2</sup>

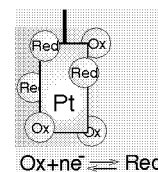
Pēc lietošanas veida elektrodus iedala indikatorelektrodos un salīdzināšanas elektrodos jeb normālelektrodos.

<sup>1</sup> Līdzīgi fizikā par nulli pieņem Zemes potenciālu.

<sup>2</sup> Atcerēsimies, ka līdzsvara konstantes izteiksme ir reakcijas produktu koncentrāciju attiecība pret izejvielu koncentrācijām. Ja visu vielu koncentrācijas ir 1 mol/l, tad zemlogaritma izteiksmes vērtība ir 1, bet  $\lg 1 = 0$ , tādēļ šajos apstākļos  $E = E^0$ .

**Indikatorelektrodi** ir elektrodi, kuru potenciāls ir atkarīgs no tā šķīduma īpašībām, kurā tie iegremdēti (parasti no kādas vielas vai jona koncentrācijas šķīdumā). Šādus elektrodus var lietot, lai pēc to potenciāla spriestu par attiecīgās vielas (jona) koncentrāciju.

**Normālelektrodi** (salīdzināšanas elektrodi) ir tādi elektrodi, kuru potenciāls ir konstants. Normālelektrodu uzbūvē parasti ietilpst savs iekšējs šķīdums, kuram nav tiešas saskares ar pētāmo šķīdumu. Šis apstāklis tad arī nodrošina normālelektrodu potenciāla neatkarību no pētāmā šķīduma īpašībām. Šos elektrodus slēdz glavaniskajos elementos ar indikatorelektrodiem, lai attiecībā pret tiem varētu mērīt indikatorelektrodu potenciālus.

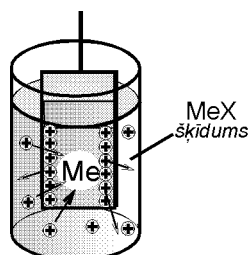


*Indikatorelektrodu potenciāls ir atkarīgs no pētāmā šķīduma īpašībām, bet normālelektrodu potenciāls ir konstants.*

### IX.1.1. PIRMĀ VEIDA ELEKTRODS

*Par pirmā veida elektrodu sauc metālu, kurš iegremdēts savu jonu šķīdumā.*

Pirmā veida elektrodi ir, piemēram, Cu plāksnīte  $\text{CuSO}_4$  šķīdumā, Zn plāksnīte  $\text{ZnCl}_2$  šķīdumā, Ag plāksnīte  $\text{AgNO}_3$  šķīdumā utt. Pirmā veida elektrodus mēdz apzīmēt šādi  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$  utt., ar vertikālu svītrīņu parādot robežvirsmu starp cieto fāzi (metālu) un šķīdumu (sk.IX.2. att.).



IX.2. att. Pirmā veida elektrods

Elektroda potenciāls pirmā veida elektrodā veidojas šādi. Uz metāla plāksnītes virsmas vienlaicīgi notiek divi pretēji procesi.

1. Metāla joni, kas atrodas metāla virsmas ārējā slānī, polāro ūdens molekulu iedarbībā var hidratēties un pāriet šķīdumā:



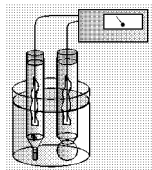
Šiem joniem atbilstošie elektroni paliek metāla plāksnītē, tādēļ šāda procesa rezultātā plāksnīte iegūst negatīvu lādiņu un potenciālu.

2. Metāla joni, kuri sāls sastāvā atrodas šķīdumā, savukārt no šķīduma var tuvioties plāksnītes virsmai, kur tie saņem elektronus, un tad metāla veidā izgulsnējas uz plāksnītes virsmas:



Tā kā otrā procesa rezultātā metāla plāksnītei pievienojas pozitīvi lādētas daļiņas (metāla joni), šis process piešķir plāksnītei pozitīvu lādiņu.

*Pirmā veida elektrodā iestājas līdzsvars starp metāla jonu pāreju no metāla plāksnītes šķīdumā un atpakaļ.*



Pirmā veida elektroda potenciāls ir atkarīgs no metāla jonu koncentrācijas šķīdumā.

Iegremdējot metālu šķīdumā, vienlaicīgi sākas abi procesi un pēc kāda laika starp tiem iestājas līdzsvars. Līdzsvara stāvoklis ir atkarīgs gan no metāla aktivitātes, gan no tā jonu koncentrācijas šķīdumā.

Pirmā veida elektrodos abus uz elektroda notiekošos procesus apvieno vienādojums:



Šim reakcijas vienādojumam atbilst līdzsvara konstantes izteiksme

$$K = [\text{Me}^{n+}]$$

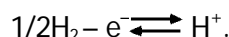
(cietu vielu koncentrāciju konstantes izteiksmē neraksta). Ievietojot līdzsvara konstantes izteiksmi Nernsta vienādojuma vispārīgajā formā, iegūstam pirmā veida elektroda potenciāla izteiksmi:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}].$$

Piemēram,  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  elektroda potenciāla izteiksme ir

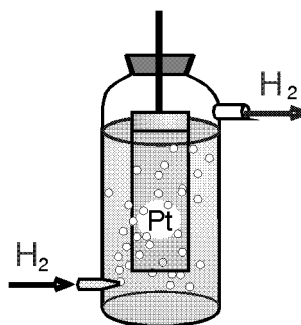
$$E = E_{\text{Ag}^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ag}^{n+}].$$

**Ūdeņraža elektrods.** Ūdeņraža elektrods sastāv no platīna plāksnītes, kas iegremdēta  $\text{H}^+$  jonu saturošā (parasti  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) šķīdumā, kuram cauri burbuļo gāzveida  $\text{H}_2$  (sk.IX.3.att). Platīna virsma ir speciāli apstrādāta un viegli piesātinās ar ūdeņradi. Ar ūdeņradi piesātinātajai platīna plāksnītei elektroķīmiski ir tādas īpašības kā plāksnītei, kas veidota no gāzveida ūdeņraža. Šī iemesla dēļ ūdeņraža elektrods nosacīti pieskaitāms pie pirmā veida elektrodziem. Ūdeņraža elektroda elektroķīmiskā reakcija ir šāda:



Platīna plāksnītei, kuras virsma ir piesātināta ar ūdeņradi, elektroķīmiski ir tādas pašas īpašības kā gāzveida ūdeņraža plāksnītei.

t.i., ūdeņradis, kas atrodas platīna virsmā, var atstāt uz platīna plāksnītes savus elektronus un ūdeņraža jonu veidā pāriet šķīdumā (tiešais process), vai arī ūdeņraža joni no šķīduma, pienākot pie Pt plāksnītes virsmas, iegūst no tās elektronus un ūdeņraža molekulu veidā piesaistās Pt virsmai.



IX.3. att. Ūdeņraža elektrods

Uzrakstīsim reakcijas līdzsvara konstantes izteiksmi:

$$K = \frac{[H^+]}{p_{H_2}^{1/2}} = \frac{[H^+]}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

kur  $[H^+]$  – ūdeņraža jonu koncentrācija šķīdumā,  
 $p_{H_2}$  – ūdeņraža parciālais spiediens (gāzveida vielām koncentrāciju aizstāj ar spiedienu).

Ievietojot izteiksmi vispārīgajā Nernsta vienādojumā, iegūstam:

$$E = E_{H_2}^0 + 0.059 \lg \frac{[H^{n+}]}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

Ūdeņraža parciālo spiedienu parasti izvēlas 1 atm lielu, tad, ievērojot, ka  $E_{H_2}^0 = 0$ , potenciāla izteiksmi var vienkāršot:

$$E_{H_2}^0 = 0.059 \cdot \lg[H^{n+}] = -0,059\text{pH}.$$

No šīs izteiksmes redzams, ka ūdeņraža elektrodu var lietot par indikatorelektrodu šķīduma pH noteikšanai. Ielejot ūdeņraža elektroda traukā pētāmo šķīdumu ar nezināmu pH vērtību un burbuļojot tam cauri ūdeņradi ar parciālo spiedienu 1 atm, ūdeņraža elektroda potenciāls ir atkarīgs tikai no pētāmā šķīduma pH. Mūsu dienās praktiskai pH mērīšanai ūdeņraža elektrodu lieto reti, jo tā ekspluatācija sagādā vairākas neērtības:

- nepieciešama speciāla Pt virsmas apstrāde,
- elektrodam nepieciešamais gāzveida  $H_2$  ir speciāli jāattīra,
- jālieto palīgierīces konstanta  $H_2$  spiediena uzturēšanai,
- elektroda uzbūve nosaka to, ka tas praktiski nav pārvietojams.

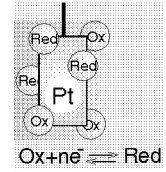
**Ūdeņraža standartelektrods.** Ja ūdeņraža elektrodā lietojam 1 n  $H_2SO_4$  šķīdumu, ūdeņraža jonu koncentrācija tajā būs 1 mol/l. Uzturot tajā spiedienu 1 atm, elektroda potenciāls būs vienāds ar nulli:

$$E_{H_2}^{stand} = 0 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{1} = 0 + 0 = 0.$$

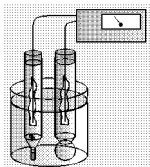
Šādu ūdeņraža elektrodu sauc par *ūdeņraža standartelektrodu*. Slēdzot ūdeņraža standartelektrodu glavaniskajā elementā ar pētāmo elektrodu, kura potenciāls ir nezināms ( $E_x$ ), galvaniskā elementa EDS būs vienāds ar pētāmā elektroda potenciālu:

$$E = |E_x - E_{H_2}^{stand}| = |E_x - 0| = E_x.$$

Mūsdienās iepriekšminēto apsvērumu dēļ ūdeņraža standartelektrodu lieto reti. Praksē par salīdzināšanas elektrodiem lieto virkni citu (sudraba hlorīda, kalomela, dzīvsudraba oksīda Hg/HgO) elektrodu, kuru potenciāli ir konstanti un precīzi zināmi attiecībā pret ūdeņraža standartelektrodu.



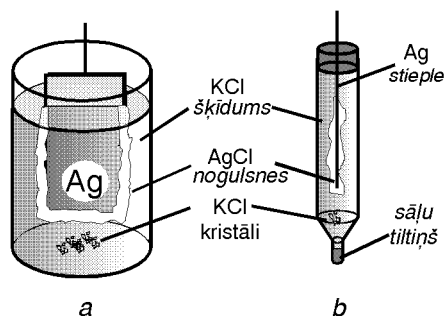
*Visu elektrodu potenciāli tiek attiecināti pret ūdeņraža standartelektrodu, lai gan praksē par salīdzināšanas elektrodiem izmanto citus, lietošanā ērtākus elektrodus.*



## IX.1.2. OTRĀ VEIDA ELEKTRODS

*Otrā veida elektrods ir elektrods, kas sastāv no metāla, šā metāla nešķīstoša savienojuma un šķīduma kas satur nogulsnēs ietilpstošos pretējas zīmes jonus.*

Tipisks otrā veida elektroda piemērs ir sudraba hlorīda elektrods, kas sastāv no sudraba plāksnītes vai stieples, sudraba hlorīda nogulsnēm un šķīduma, kurš satur  $\text{Cl}^-$  jonus (parasti KCl šķīduma). Šādu elektrodu pieraksta sekojoši:  $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$ , (sk.IX.4.att.).

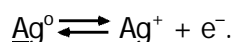


IX.4. att. Sudraba hlorīda elektrods: a – shēma, b – rūpnieciski izgatavojamo sudraba hlorīda elektrodu uzbūve

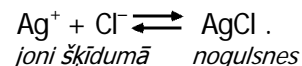
*Otrā veida elektrodā metāla joni ir iesaistīti vienlaicīgi divos – elektroda un šķīšanas – līdzsvaros.*

Var uzskatīt, ka elektroda potenciāla rašanās mehānisms ir tāds pats kā pirmā veida elektrodam.

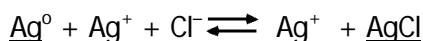
Elektriskā lādiņa (un līdz ar to potenciāla) rašanās uz sudraba plāksnītes notiek, iestājoties līdzsvaram starp procesu, kurā sudraba atomi atstāj savus elektronus uz sudraba plāksnītes virsmas un sudraba jonu veidā pāriet no elektroda virsmas šķīdumā, un pretējo procesu, kurā sudraba joni pienāk pie plāksnītes virsmas, saņem no tās elektronus un tad sudraba atomu veidā izgulsnējas uz elektroda virsmas:



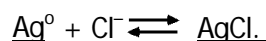
Tā kā šķīdumā atrodas KCl, tur ir daudz  $\text{Cl}^-$  jonu. Šī iemesla dēļ sudraba joni tūlīt iesaistās jaunā līdzsvarā – mazšķīstošā savienojuma AgCl šķīšanas – izgulsnēšanās līdzsvarā:



Apvienojot (vienkārši matemātiski summējot) abus (elektroda un šķīšanas) līdzsvarus, iegūst sudraba hlorīda elektroda elektroķīmiskā līdzsvara vienādojumu:



jeb pēc vienkāršošanas



Šā vienādojuma līdzsvara konstantes izteiksme ir

$$K = \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

(jo cieto vielu koncentrāciju līdzsvara konstantes izteiksmē neraksta). Ievietojot līdzsvara konstantes izteiksmi Nernsta vienādojumā, iegūstam AgCl elektroda potenciāla vienādojumu:

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 + \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = E_{\text{AgCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg[\text{Cl}^-].$$

Tā kā  $\text{Cl}^-$  jonu koncentrācija ir vienāda ar KCl koncentrāciju, vienādojumu var pierakstīt arī šādi:<sup>1</sup>

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg C_{\text{KCl}}.$$

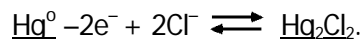
**AgCl elektrods kā salīdzināšanas elektrods.** AgCl elektrods ir mūsdienās visbiežāk lietotais salīdzināšanas elektrods. Izgatavojot AgCl salīdzināšanas elektrodus rūpnieciski, visas elektroda sastāvdaļas tiek ievietotas stikla caurulītē, kuras apakšējā galā ir izveidots t.s. *sāļu tiltiņš* (sk. IX.4. att. b).

Šajā gadījumā sāļu tiltiņš ir poraina materiāla starpsiena, caur kuru sudraba hlorīda elektroda iekšējais šķīdums saskaras ar pētāmo šķīdumu, kurā sudraba hlorīda elektrods ir iegremdēts (sk., piemēram, X.9. att, kurā AgCl elektrods tiek izmantots par salīdzināšanas elektrodu pH mērījumos).

Sāļu tiltiņš nodrošina elektrisku kontaktu starp pētāmo šķīdumu un AgCl elektroda iekšējo šķīdumu, vienlaicīgi neļaujot tiem sajaukties.<sup>2</sup> Līdz ar to AgCl elektroda potenciāls ir atkarīgs tikai no  $\text{Cl}^-$  jonu koncentrācijas savā iekšējā šķīdumā, bet ne no pētāmā šķīduma īpašībām.

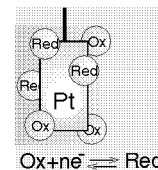
Visbiežāk sudraba hlorīda elektrodā izmanto piesātinātu KCl šķīdumu ar neredzamu KCl nogulsni. Tā rezultātā  $\text{Cl}^-$  jonu koncentrācija AgCl elektroda iekšējā šķīdumā nemainās un elektroda potenciāls ir konstants.

Bieži par salīdzināšanas elektrodu tiek lietots arī cits otrā veida elektrods – kalomela ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) elektrods  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , KCl, kura elektroķīmiskā reakcija ir



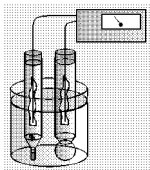
<sup>1</sup> Jāņem vērā, ka  $E_{\text{AgCl}}^0$  ir tieši *sudraba hlorīda* elektroda standartpotenciāls (25°C temperatūrā vienāds ar 0,222 V) un skaitliski atšķiras no  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  I veida elektroda standartpotenciāla  $E_{\text{Ag}}^0$  (+0,799 V 25 °C), jo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrodam ir cits elektroķīmiskās reakcijas vienādojums.

<sup>2</sup> Sāļu tiltiņam starp salīdzināšanas elektrodu un pētāmo šķīdumu faktiski ir vēl viena svarīga funkcija – tas novērš t.s. difūzijas potenciāla rašanos. Šķīdumos, kā zināms, elektrisko strāvu pārnes joni. Ja katjona un anjona kustīgums ir atšķirīgs, tad kustīgākie no joniem pārvietojas ātrāk, bet mazkustīgākie atpaliek. Tā rezultātā šķīdumā izveidojas pozitīvāk un negatīvāk uzlādēti slāņi, starp kuriem veidojas nekontrolējama potenciālu starpība, kuru sauc par difūzijas potenciālu. Sāļu tiltiņos parasti izmanto kālija hlorīdu, jo  $\text{K}^+$  un  $\text{Cl}^-$  jonu kustīgums ir vienāds, un tādēļ difūzijas potenciāls nerodas.



*Sudraba hlorīda elektroda potenciāls ir atkarīgs tikai no hlorīdjonu koncentrācijas elektroda iekšējā šķīdumā.*

*Sāļu tiltiņu izmanto, lai nodrošinātu kontaktu starp diviem elektrodēm, kuri atrodas katrs savā šķīdumā. Sāļu tiltiņš novērš nekontrolējamu potenciālu starpības rašanos abu šķīdumu kontakta vietā.*



Ja viena un tā paša elektrolīta dažādas koncentrācijas šķīdumus atdala ar membrānu, kura laiž cauri tikai vienas zīmes jonus, rodas membrānas potenciāls.

### IX.1.3. MEMBRĀNAS POTENCIĀLS. STIKLA ELEKTRODS

Membrānas potenciāls rodas, ja divus šķīdumus, kas satur vienu un to pašu elektrolītu dažādā koncentrācijā, atdala ar membrānu, kura laiž cauri tikai vienas zīmes jonus.

Pieņemsim, ka membrāna laiž cauri tikai katjonus,<sup>1</sup> un izsekosim potenciāla rašanās mehānismam. Koncentrāciju atšķirības dēļ sāksies katjonu difūzija no koncentrētākā šķīduma cauri membrānai uz atšķaidītāko. Tā kā anjoni nevar difundēt kopā ar katjoniem – tos nēlaiž cauri membrānai, atšķaidītākajā šķīdumā radīsies pozitīvo lādiņu pārsvars, bet koncentrētākajā – negatīvo lādiņu pārsvars, līdz ar to radot potenciālu starpību starp abām membrānas pusēm (sk.X.5. att.).

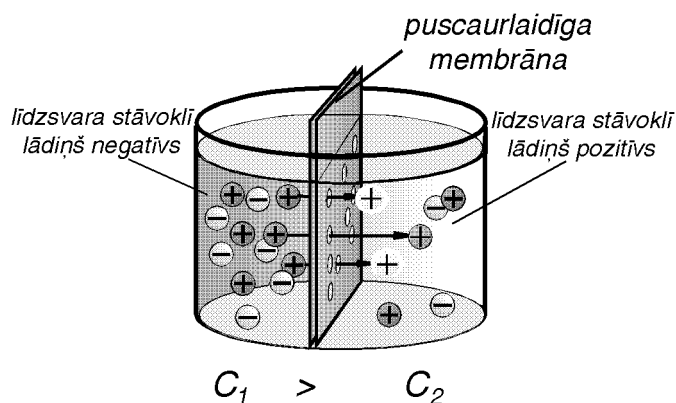
Pozitīvo jonu pāreja no koncentrētākā šķīduma uz atšķaidītāko nevar turpināties bezgalīgi, jo tos pievelk atpakaļ koncentrētākā šķīduma negatīvais lādiņš. Šī iemesla dēļ pēc neliela katjonu daudzuma pārejas uz atšķaidītāko šķīdumu iestājas līdzsvars – cik pozitīvo jonu laika vienībā difūzijas ceļā pāriet no koncentrētākā šķīduma uz atšķaidītāko, tikpat elektrostatiskās pievilkšanas dēļ pāriet pretējā virzienā.

Par **membrānas potenciālu** sauc potenciālu starpību starp membrānas pusēm līdzsvara stāvoklī.

Membrānas potenciālu aprēķina no izteiksmes:

$$E_{\text{membr}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

kur  $n$  – difunējošā jona lādiņš,  
 $C_1$  un  $C_2$  – šķīdumu koncentrācija ( $C_2 > C_1$ ).



IX.5. att. Membrānas potenciāla rašanās

Membrānas potenciālam ir liela nozīme dzīvajos organismos. Bioloģiskās membrānas bieži ir lādētas, turklāt to lādiņa zīme var mainīties, t.i., bioloģiskās membrānas atkarībā no apstākļiem var

<sup>1</sup> To, kuras zīmes jonus membrāna laiž cauri un kuras zīmes jonus tā aiztur, nosaka pašas membrānas lādiņš. Ja pašai membrānai ir neliels pozitīvs lādiņš, tad tā pievelk negatīvos jonus, tādēļ negatīvie joni tai cauri izklūt nevar un membrāna laiž cauri tikai pozitīvos jonus. Ja pašas membrānas lādiņš ir negatīvs, tad savukārt tiek aizturēti pozitīvie joni, bet negatīvie brīvi izklūst cauri membrānai.

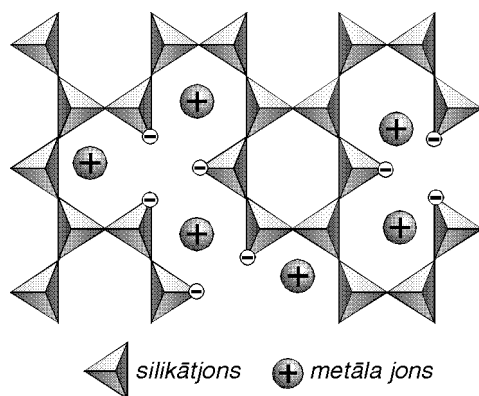


būt caurlaidīgas gan pret pozitīvajiem, gan negatīvajiem joniem. Visi biopotenciāli pēc savas būtības ir membrānu potenciāli.

**Stikla elektrods.** Stikla elektrods ir mūsu dienās visbiežāk lietotais elektrods šķīduma pH mērīšanai. Tas principā ir pieskaitāms membrānu elektrodiem, tomēr tā potenciāls rodas atšķirīgi no iepriekš aprakstītā.

Stikla sastāvā kā anjoni ietilpst silikātjoni. No katjoniem parastā stikla sastāvā galvenokārt ietilpst  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  un citi. Silikātjoni, kuru forma ir tetraedriskā,<sup>1</sup> veido stikla struktūras skeletu, bet metālu joni aizpilda tukšumus šī skeleta iekšienē (sk. IX.6. att.).

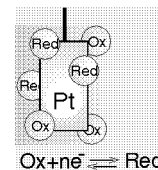
Tā rezultātā metālu joni (it īpaši vienvērtīgie) ir daudz kustīgāki nekā silikātjoni. Stiklam atrodoties šķīdumā, vienvērtīgie metālu joni  $\text{Na}^+$  un  $\text{K}^+$  var apmainīties ar joniem no šķīduma. Izturot plānu stikla membrānu šķīdumā ar lielu  $\text{H}^+$  jonu koncentrāciju (piemēram, lielas koncentrācijas HCl šķīdumā), stikla virsmā esošie sārnu metālu katjoni apmainās ar  $\text{H}^+$  joniem no šķīduma. Tā rezultātā stikla virsma piesātinās ar ūdeņraža joniem.



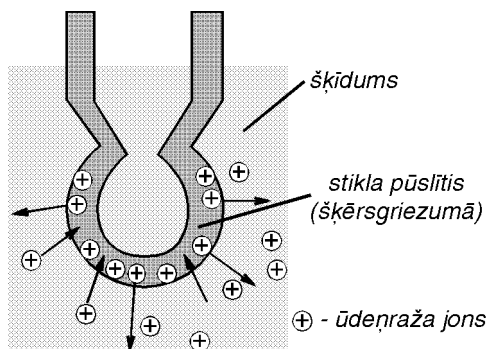
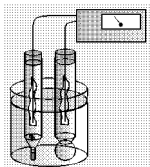
IX.6. att. Stikla uzbūve (silikātjonu skelets un metālu joni tā tukšumos)

Ja šādi apstrādātu stikla membrānu iegremdē pētāmajā šķīdumā, kura pH ir jānosaka, (sk. IX.7. att.) sākas  $\text{H}^+$  jonu pāreja no stikla virsmas šķīdumā. Silikātjonu atrašanās no stikla virsmas nenotiek, jo tie veido stikla karkasu. Savukārt šķīdumā esošie  $\text{H}^+$  joni var pāriet no šķīduma stikla virsmā. Pēc kāda laika starp abiem pretējiem procesiem iestājas līdzsvars. Līdzsvara stāvoklī parasti šķīdums ir uzlādējies pozitīvi, bet stikla virsma negatīvi ( $\text{H}^+$  jonu koncentrācija pētāmajā šķīdumā parasti ir mazāka nekā tajā, kurā stikla elektrods tika izturēts). Stikla virsmas pozitīvā lādiņa (un līdz ar to arī potenciāla) lielums ir atkarīgs no  $\text{H}^+$  jonu koncentrācijas pētāmajā šķīdumā – jo tā ir mazāka, jo vairāk  $\text{H}^+$  jonu līdzsvara stāvoklī būs atstājuši stikla virsmu un jo negatīvāks būs stikla virsmas potenciāls.

<sup>1</sup> Metasilikātjona  $\text{SiO}_3^{2-}$  uzbūve nav tetraedriskā, taču, veidojoties silikātu polimērajām struktūrām stiklā, katru silīcija atomu aptver četri skābekļa atomi, kas izvietoti tetraedra virsotnēs. Tie skābekļa atomi, kuri atrodas atsevišķo tetraedru saskares punktos, ir kopīgi diviem silīcija atomiem (un šo skābekļa atomu negatīvo lādiņu kompensē silīcija atomu pozitīvais lādiņš), bet tiem, kuri atrodas tetraedru brīvajās virsotnēs (un tādēļ ir saistīti tikai ar vienu Si atomu), ir lādiņš  $-1$ , kuru kompensē struktūras tukšumos atrodošies metālu joni.



*Stiklam atrodoties šķīdumā, tā virsmā esošie sārnu metālu katjoni apmainās ar  $\text{H}^+$  joniem no šķīduma, un stikla virsma piesātinās ar ūdeņraža joniem, tādēļ stikla virsma iegūst potenciālu, kura lielums ir atkarīgs no šķīduma pH.*



IX.7. att. Potenciāla rašanās uz stikla elektroda virsmas

Tātad

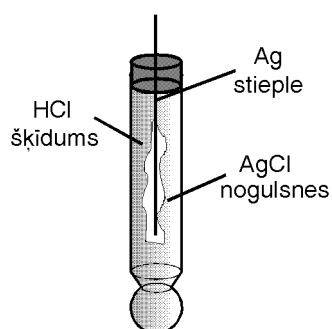
*ar ūdeņraža joniem iepriekš piesātināta stikla elektroda virsma pētāmajā šķīdumā iegūst lādiņu un potenciālu, kurš ir atkarīgs no ūdeņraža jonu koncentrācijas pētāmajā šķīdumā.*

Praktiski lietojamu stikla elektrodu uzbūve parādīta IX.8. attēlā. Stikla caurulītes galā ir izveidots plāna stikla pūslītis, kas kalpo par stikla membrānu. Kā redzējām, stikla membrānas ārējā virsma pētāmajā šķīdumā iegūst potenciālu, kas ir atkarīgs no pētāmā šķīduma pH. Tātad, lai spriestu par pētāmā šķīduma pH, jāizmēra stikla elektroda ārējās virsmas potenciāls. Tā kā stikls ir izolators, pieslēgties stikla elektroda ārējai virsmai nav nemaz tik vienkārši. Lai realizētu elektrisku kontaktu ar stikla elektroda ārējo virsmu, stikla elektrodā ielej zināmas koncentrācijas HCl šķīdumu, iegremdē tajā sudraba stieplīti, kas pārklāta ar AgCl nogulsniem.

Tagad stikla elektroda iekšpusē rodas vēl divi potenciāli:

- starp stikla membrānas iekšējo virsmu un elektroda iekšējo šķīdumu,
- starp iekšējo šķīdumu un sudraba stieplīti.

*Lai realizētu kontaktu ar stikla ārējo virsmu, stikla elektroda iekšienē būtībā ir izveidots sudraba hlorīda elektrods.*



IX.8. att. Praktiski lietojama stikla elektroda uzbūve

Stikla iekšējās virsmas potenciāls veidojas līdzīgi kā stikla ārējās virsmas potenciāls.

Stikla iekšējās virsmas potenciāls ir nemainīgs lielums, jo stikla iekšējā virsma visu laiku atrodas kontaktā ar vienu un to pašu elektroda iekšējo šķīdumu.

Paanalizēsim potenciālu starp sudraba stiepli un stikla elektroda iekšējo šķīdumu. Tā kā stieples materiāls ir sudrabs, elektroda iekšienē atrodas AgCl nogulsnes un šķīdumā ir Cl<sup>-</sup> joni (no HCl), tātad stikla elektroda iekšienē ir izveidojies AgCl elektrods:  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Cl}^-$ , kura potenciāls nemainīgā Cl<sup>-</sup> jonu koncentrācijā arī ir konstants.

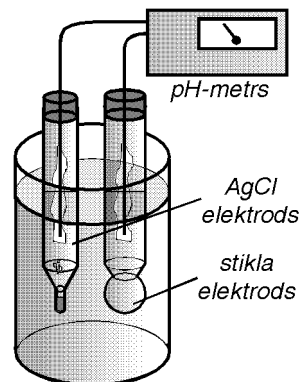
Kopējais stikla elektroda potenciāls sastāv no šādām daļām:

- elektroda iekšpusē izveidotā AgCl elektroda potenciāla,
- stikla iekšējās virsmas potenciāla un
- stikla ārējās virsmas potenciāla:

$$E_{\text{stikla el.}} = E_{\text{AgCl}} + E_{\text{stikla iekš.}} + E_{\text{stikla ār.}} \cdot f(\text{pH})$$

Kā redzam, pirmie divi potenciāli ir konstanti, trešais ir atkarīgs no pētāmā šķīduma pH, tādēļ arī stikla elektroda potenciāls kopumā ir atkarīgs tikai no tā šķīduma pH, kurā stikla elektrods ir iegremdēts.

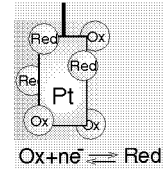
**Šķīduma pH mērīšana ar stikla elektrodu.** pH praktiskai mērīšanai pētāmajā šķīdumā, kura pH nav zināms, iegremdē stikla elektrodu un salīdzināšanas elektrodu – parasti AgCl elektrodu.



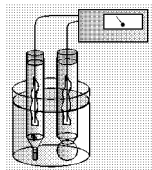
IX.9. att. pH mērīšana ar stikla elektrodu

Izveidojušos galvanisko elementu pieslēdz pH-metra spailēm (sk.IX.9. att.). pH-metra galvenā daļa ir līdzsprieguma pastiprinātājs, ar kura palīdzību potenciālu starpību (EDS) pastiprina un pārvērš pH vienībās. pH mērīšanai ar stikla elektrodu ir vairākas būtiskas priekšrocības salīdzinājumā ar citām pH noteikšanas metodēm:

- stikla elektrods ir lietojams visā nepieciešamajā pH intervālā (no pH=0 līdz pH= 14),
- mērījumi ir ļoti precīzi (līdz 0,001 pH vienībai),
- mērījumi nav atkarīgi no oksidētāju, reducētāju un olbaltumvielu klātbūtnes šķīdumā,
- pieslēdzot pH-metru pašrakstītājam, var nepārtraukti kontrolēt pH maiņu pētāmajā sistēmā.

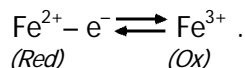


*Stikla elektroda potenciālu veido trīs atsevišķi potenciāli, tomēr stikla elektroda potenciāls kopumā ir atkarīgs tikai no pētāmā šķīduma pH.*



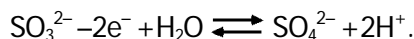
## IX.1.4. REDOKSELEKTRODS UN REDOKSPOTENCIĀLS

**Redokssistēma un tās formas.** Redokssistēmu veido vienas divas formas, kuras pāriet viena otrā, pievienojot vai atdodot elektronus. Tā, piemēram, redokssistēmu veido  $\text{Fe}^{3+}$  un  $\text{Fe}^{2+}$  joni:



Pievienojot vai atdodot elektronus, mainās elementu oksidēšanas pakāpes redokssistēmas formās. To redokssistēmas formu, kura pāriet otrā, atdodot elektronus, sauc par redokssistēmas *reducēto formu*, bet to, kura pāriet otrā, elektronus pievienojot, – par *oksidēto formu*. Piemēram, redokssistēmas  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  oksidētā forma ir  $\text{Fe}^{3+}$ , bet reducētā –  $\text{Fe}^{2+}$  jons.

Redokssistēmas formu savstarpējā pārejā var piedalīties arī  $\text{H}^+$  joni un ūdens molekulas, piemēram, redokssistēmā  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ :



Sulfāta – sulfīta redokssistēmā oksidēšanas pakāpe mainās sēra atomam –  $\text{SO}_3^{2-}$  jonā tā ir +4, bet  $\text{SO}_4^{2-}$  jonā +6, t.i., reducētajā formā ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) sēra oksidēšanas pakāpe ir zemāka, bet oksidētajā formā ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) – augstāka.

Vispārīgas redokssistēmas formu savstarpējo pāreju apraksta vienādojums:



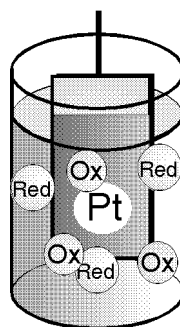
kur Ox, Red – ir attiecīgi sistēmas oksidētā un reducētā forma,

$a, b, c$  – vienādojuma koeficienti,

$n$  – elektronu skaits, kas piedalās reakcijā.

**Redokselektrods.** Redokselektrods rodas, ja redokssistēmas šķīdumā iegremdē indifferenta<sup>1</sup> metāla, piemēram, platīna plāksnīti. Redokselektroda saīsināts pieraksts ir Pt | Ox, Red.

Platīna joni no plāksnītes šķīdumā nepāriet. Redokselektrodā Pt plāksnīte kalpo par elektronu pārnēsēju no reducētās formas uz oksidēto (sk. IX.10. att.).



IX.10. att. Redokselektroda shēma

Redokselektroda potenciāla (īsāk – redokspotenciāla) rašanos varam iedomāties sekojoši. Reducētā forma, pienākot pie Pt

<sup>1</sup> T.i., tāda metāla, kas ar šķīdumu nereaģē.

plāksnītes virsmas, atdod elektronus, pārvēršoties oksidētajā formā. Šīs reakcijas rezultātā Pt plāksnīte saņem papildu elektronus, iegūstot negatīvu lādiņu (un potenciālu). Oksidētā forma turpretim, nonākot pie Pt virsmas izrauj no tās elektronus un pārvēršas reducētajā formā, t.i., Ox forma piešķir platīna virsmai pozitīvu lādiņu (potenciālu).

Kā redzams no tikko teiktā, abu formu darbība ir pretēja, tādēļ potenciāls, kurš galu galā izveidojas uz Pt virsmas, ir atkarīgs no abu formu "stipruma". Ja redokssistēmas oksidētā forma ir spēcīgs oksidētājs, tad pārsvarā būs process, kurā elektroni no platīna virsmas tiek izrauti, un potenciāls uz šīs virsmas būs pozitīvs. Savukārt, ja redokssistēmas reducētā forma ir spēcīgs reducētājs, tad pārsvarā būs process, kurā elektroni tiek atdoti platīna virsmai, tādēļ uz šīs virsmas izveidosies negatīvs potenciāls.

Tikko izklāstīto apsvērumu dēļ konkrētas sistēmas redokspotenciāls var tikt izmantots, lai spriestu par tajā ietilpstošo formu "stiprumu". Ja, piemēram, zinām, ka redokssistēmas  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  redoksstandartpotenciāls ir +1.51 V, t.i., stipri pozitīvs, varam secināt, ka  $\text{MnO}_4^-$  jons acīmredzot ir stiprs oksidētājs, bet  $\text{Mn}^{2+}$  jons ir ārkārtīgi vājš reducētājs.

**Redokselektroda potenciāla izteiksme.** Nernsta vienādojums redokselektrodam jāraksta atbilstoši redokssistēmas formu savstarpējās pārejas līdzsvara konstantei. Vispārīgas redokssistēmas līdzsvara konstantes izteiksme ir uzrakstāma šādi:<sup>1</sup>

$$K = \frac{[\text{Ox}]^c [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^a}$$

Nernsta vienādojums redokselektrodam vispārīgā veidā ir šāds:

$$E_{\text{redoks}} = E_{\text{redoks}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]^c [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^a}$$

Šo vienādojumu sauc arī par *Petersa vienādojumu*.

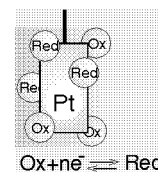
Ievietojot vispārīgajā Nernsta vienādojumā konkrētas redokssistēmas abu formu koncentrāciju, koeficientus un elektronu skaitu, kas piedalās līdzsvarā, iegūst potenciāla izteiksmi konkrētai redokssistēmai.

Uzrakstīsim potenciāla izteiksmes abām aplūkotajām redokssistēmām ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  un  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). Sulfāta – sulfīta redokssistēmai līdzsvara konstantes izteiksme ir

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]}$$

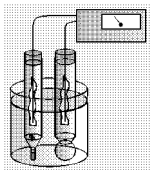
un tai atbilstošais Nernsta vienādojums izskatās šādi:

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]}$$



*Platīna plāksnīte redokssistēmas šķīdumā pieņem redokssistēmas potenciālu.*

<sup>1</sup> Līdzsvara konstantes izteiksmē netiek rakstīta ūdens molekulu koncentrācija, jo atšķaidītos ūdens šķīdumos, kā zināms, tā ir konstanta un tādēļ tiek ietverta līdzsvara konstantes skaitliskajā vērtībā.



Abu dzelzs jonu veidotās redokssistēmas līdzsvara konstantes izteiksme ir:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Kā redzams, līdzsvara konstantes izteiksmē neietilpst  $\text{H}^+$  jonu koncentrācija, tādēļ tā neparādās arī šīs sistēmas potenciāla izteiksmē:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

*Redokselektroda potenciāls ir atkarīgs no oksidētās un reducētās formas koncentrāciju attiecības un no ūdeņraža jonu koncentrācijas, ja tie piedalās redokssistēmas formu savstarpējā pārejā.*

Tām redokssistēmām, kuru elektroķīmiskajos līdzsvaros piedalās  $\text{H}^+$  vai  $\text{OH}^-$  joni, redokspotenciāla lielums ir atkarīgs no vides. Kā redzam, sulfāta – sulfīta redokssistēmas potenciāls pieaug, palielinoties ūdeņraža jonu koncentrācijai. Pieaugot redokspotenciālam, vienlaicīgi pieaug arī šīs sistēmas oksidējošās īpašības, t.i., ļoti skābā vidē kļūst grūtāk oksidēt sulfītjonu par sulfātjonu, toties sulfātjons kļūst stiprāks oksidētājs.<sup>1</sup>

Dzelzs jonu veidotajā redokssistēmā ūdeņraža joni elektroķīmiskajā līdzsvarā nepiedalās, tādēļ arī šīs sistēmas potenciāls nav atkarīgs no vides skābuma. Īstiem vārdiem sakot, gan  $\text{Fe}^{3+}$  jona oksidējošās īpašības, gan  $\text{Fe}^{2+}$  jona reducējošās īpašības skābā, neitrālā un sārmainā vidē ir vienādas.

**Redokssistēmas standartpotenciāls.** Redokssistēmas standartpotenciāls ir tās potenciāls apstākļos, kad visu elektroķīmiskajā līdzsvarā piedalīto vielu, t.i., Ox un Red formu un  $\text{H}^+$  jonu (ja tie piedalās līdzsvarā) koncentrācija ir 1 mol/l.

*Redokssistēmas standartpotenciāla lielumu nosaka tikai oksidētās un reducētās formas īpašības.*

Tāpat redokssistēmas standartpotenciāls ir tās potenciāls noteiktos, standartizētos apstākļos. Tā kā standartpotenciāls tiek mērīts noteiktās redokssistēmas formu koncentrācijās (1 mol/l) un vienmēr vienādā vides skābumā ( $[\text{H}^+] = 1$  jeb  $\text{pH} = 0$ ), standartpotenciāla zīmi un skaitlisko vērtību nosaka tikai Ox un Red formu īpašības. Šī iemesla dēļ, salīdzinot dažādu oksidētāju vai reducētāju "stiprumu", parasti lieto redokssistēmas standartpotenciālu, kurš dotai redokssistēmai ir noteikts lielums, nevis pašu sistēmas redokspotenciālu, kas mainās atkarībā no vides skābuma un redokssistēmas formu koncentrācijas.

Ja sistēmas Ox forma ir stiprs oksidētājs, pārsvarā būs process, kas piešķir elektrodam pozitīvu lādiņu, tādēļ, jo stiprāks oksidētājs ir sistēmas Ox forma, jo pozitīvāks ir sistēmas standartpotenciāls.

Ja sistēmas Red forma ir stiprs reducētājs, pārsvarā būs process, kas piešķir elektrodam negatīvu lādiņu. Jo stiprāks reducētājs ir sistēmas Red forma, jo negatīvāks ir sistēmas standartpotenciāls.

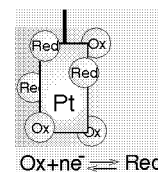
Dažu pazīstamāko redokssistēmu standartpotenciāli ir doti IX.1. tabulā. Izmantojot datus, kas atrodami tabulā, varam novērtēt, kurš no diviem oksidētājiem vai reducētājiem ir stiprāks. Tā, piemēram, ja salīdzinām divus pazīstamākos stipros oksidētājus permanganātjonu  $\text{MnO}_4^-$  un dihromātjonu  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , varam redzēt, ka permanganātjons tomēr ir stiprāks oksidētājs – tā standart-

<sup>1</sup> Tieši šī iemesla dēļ koncentrēta sērskābe reaģē ar metāliem, izdalot  $\text{SO}_2$ , nevis ūdeņradi, kamēr atšķaidītā sērskābē, kurā ūdeņraža jonu koncentrācija ir mazāka, sulfātjona oksidējošās īpašības vēl neparādās.

potenciāls skābā vidē ir 1.51 V, kamēr dihromātjona standartpotenciāls ir 1.33 V.

IX.1. tabula. Dažu redokssistēmu standartpotenciāli

	Oksidētā forma	<i>n</i>	Reducētā forma	$E^{\circ}$ (V)
<b>N</b>	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	2	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0.01
<b>Br</b>	$\text{Br}_2$	2	$2\text{Br}^-$	+0.96
<b>Bi</b>	$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+$	2	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.80
<b>H</b>	$2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2$	<b>0.00</b>
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1.78
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{O}_2$	+0.68
<b>Mn</b> (H <sup>+</sup> ) (H <sub>2</sub> O) (OH <sup>-</sup> )	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
	$\text{MnO}_4^-$	1	$\text{MnO}_4^{2-}$	+0.56
<b>Pb</b>	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.80
<b>S</b>	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	2	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0.20
	$\text{S}$	2	$\text{S}^{2-}$	-0.48
	$\text{S} + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{S}$	+0.17
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	2	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.10
<b>Fe</b>	$\text{Fe}^{3+}$	1	$\text{Fe}^{2+}$	+0.77
<b>I</b>	$\text{I}_2$	2	$2\text{I}^-$	+0.54
<b>F</b>	$\text{F}_2$	2	$2\text{F}^-$	+2.87
<b>Cl</b>	$\text{Cl}_2$	2	$2\text{Cl}^-$	+1.36
<b>Cr</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.13



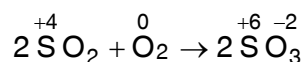
Jo stiprāks oksidētājs ir sistēmas Ox forma, jo pozitīvāks ir sistēmas standartpotenciāls. Jo stiprāks reducētājs ir sistēmas Red forma, jo negatīvāks ir sistēmas standartpotenciāls.

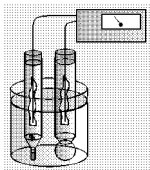
Salīdzināsim sulfītjonu  $\text{SO}_3^{2-}$  un sulfidjonu  $\text{S}^{2-}$  kā reducētājus. Stiprākajam reducētājam (skatoties tabulā, jāievēro, ka reducētāji jāmeklē kā redokssistēmu reducētās formas, t.i., tabulas labajā pusē) atbilst negatīvāka (mazāka) potenciāla vērtība. Kā redzam, sulfīta jonam ( $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  pārejai) standartpotenciāls ir  $-0,20$  V, bet sulfidjonam ( $\text{S}^{2-}/\text{S}$ ) standartpotenciāls ir  $-0.48$  V, tādēļ  $\text{S}^{2-}$  jons ir daudz spēcīgāks reducētājs par sulfītjonu  $\text{SO}_3^{2-}$ .

## IX.2. OKSIDĒŠANĀS-REDUCĒŠANĀS REAKCIJAS

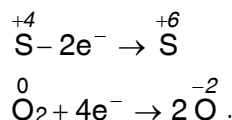
**Oksidēšanās un reducēšanās.** Apgūstot oksidēšanās-reducēšanās reakcijas, ieteicams vispirms rūpīgi pārdomāt un izprast vairākas definīcijas, lai tālāk nerastos neskaidrības.

Pirms iepazīstamies ar pašām definīcijām, uzrakstīsim ļoti vienkāršu oksidēšanās-reducēšanās reakcijas piemēru – sēra(VI) oksīda veidošanos no sēra(IV) oksīda un skābekļa:





Oksidēšanās ir elektronu atdošana, bet reducēšanās ir elektronu pievienošana.



Kā redzam, šajā reakcijā sēra atoms atdod 2 elektronus, pats pārejot no oksidēšanas pakāpes +4 uz oksidēšanas pakāpi +6. Savukārt skābekļa molekula pievieno 4 elektronus – un katrs no skābekļa atomiem pāriet no oksidēšanas pakāpes 0 uz oksidēšanas pakāpi –2. Šo piemēru tālāk izmantosim, lai labāk izprastu katru no sekojošajām definīcijām.

*Par oksidēšanos sauc elektronu atdošanu.* Mūsu piemērā elektronus atdod sērs, tātad šajā reakcijā sērs oksidējas. Atdodot elektronus, sērs pāriet no oksidēšanas pakāpes +4 uz lielāku oksidēšanas pakāpi +6. Varam papildināt oksidēšanās definīciju:

*vielai oksidējoties, ķīmiskais elements, kura atomi atdod elektronus, iegūst lielāku oksidēšanas pakāpi.*

*Par reducēšanos sauc elektronu pievienošanos.* Aplūkotajā piemērā elektronus pievieno skābeklis, tātad šajā reakcijā skābeklis reducējas, samazinot savu oksidēšanas pakāpi no 0 uz –2. Vielai reducējoties, elements, kura atomi pievieno elektronus, iegūst mazāku oksidēšanas pakāpi.

**Oksidētājs un reducētājs.** *Oksidētājs ir viela, kas pievieno elektronus.* Aplūkotajā piemērā oksidētājs ir skābeklis, kurš pievieno sēra atdotos elektronus, t.i., būdams oksidētājs, skābeklis oksidē sēru. Kā redzējām, pats skābeklis, pievienojot elektronus, pazemina savu oksidēšanas pakāpi no 0 līdz –2, t.i., reducējas.

*Reducētājs ir viela, kas atdod elektronus.* Mūsu piemērā reducētājs ir sērs, kurš savus elektronus atdod skābeklim. Atdodot elektronus, sēra oksidēšanas pakāpe paaugstinās no +4 līdz +6, t.i., sērs oksidējas.

Kā redzam,

*oksidēšanās–reducēšanās reakcijās oksidētājs pievieno elektronus un pats reducējas, bet reducētājs atdod elektronus un pats oksidējas.*

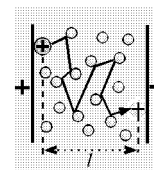
Ja vienā un tajā pašā šķīdumā nonāk divas dažādas redokssistēmas, tad starp tām norisināsies oksidēšanās–reducēšanās reakcija, kurā vienas redokssistēmas reducētā forma atdos elektronus (un pati vienlaicīgi oksidēsies par atbilstošu oksidēto formu), bet otras redokssistēmas oksidētā forma šos elektronus pieņems (un pati reducēsies par atbilstošu reducēto formu).

### IX.2.1. OKSIDĒŠANĀS–REDUCĒŠANĀS REAKCIJU VIRZIENS

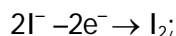
Pats būtiskākais, ko varam uzzināt, izmantojot redokssistēmu standartpotenciālus, ir oksidēšanās–reducēšanās reakcijas virziens.

Oksidēšanās–reducēšanās reakcijās oksidētājs pievieno elektronus un pats reducējas, bet reducētājs atdod elektronus un pats oksidējas.

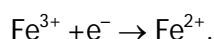




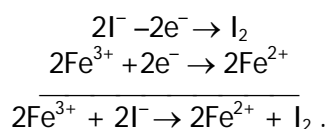
Pieņemsim, ka šķīdumā vienlaicīgi nonāk  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (standartpotenciāls  $+0.77\text{ V}$ ; sk. tabulā) un  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  (standartpotenciāls  $+0.54\text{ V}$ ) redokssistēmas. Salīdzinot abu redokssistēmu standartpotenciālus, varam redzēt, ka šajā gadījumā  $\text{Fe}^{3+}$  ir stiprāks oksidētājs nekā  $\text{I}_2$ , un tādēļ notiks oksidēšanās–reducēšanās reakcija: jodīdijoni (joda redokssistēmas Red forma – stiprākais no abiem reducētājiem) atdos elektronus:



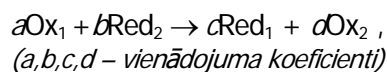
bet  $\text{Fe}^{3+}$  joni (dzelzs redokssistēmas Ox forma – stiprākais no abiem oksidētājiem) tos pievienos:



Tā kā elektroni šajā reakcijā nerodas no jauna un arī neizzūd, pieņemto un atdoto elektronu skaitam jābūt vienādam, tādēļ otrais vienādojums jāpareizina ar 2. Redoksreakcijas galīgo vienādojumu (jonu formā) iegūst, saskaitot abus vienādojumus:



Saskaitot abus vienādojumus, pieņemto un atdoto elektronu skaits saīsinās un elektroni vienādojumā vairs neparādās. Redoksreakcijas vienādojumu vispārīgā veidā var pierakstīt šādi:

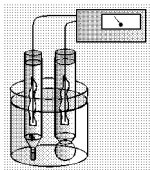


t.i., tās redokssistēmas oksidētā forma, kura ir stiprāks oksidētājs, pievieno elektronus un pāriet savā reducētajā formā, bet tās redokssistēmas reducētā forma, kura ir stiprāks reducētājs, atdod elektronus un pārvēršas savā oksidētajā formā.

Līdzīgā veidā var pārliecināties par jebkuras oksidēšanās–reducēšanās reakcijas iespējamību vai neiespējamību.

1. piemērs. Pārbaudīsim, vai permanganātijons skābā vidē var oksidēt sulfītjonu par sulfātjonu. Permanganātijons skābā vidē veido redokssistēmu  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , kuras standartpotenciāls ir  $+1.51\text{ V}$ . Sulfītijons  $\text{SO}_3^{2-}$  ir sulfāta/sulfīta redokssistēmas  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  reducētā forma. Šīs redokssistēmas standartpotenciāls ir  $+0.20\text{ V}$ . Kā redzam,  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  standartpotenciāls ir lielāks nekā  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  redokssistēmas standartpotenciāls, tādēļ jāsecina, ka permanganātijons tiešām var oksidēt sulfītjonu par sulfātjonu.

2. piemērs. Pārbaudīsim, vai permanganātijons var oksidēt svina jonu par svina(IV) oksīdu  $\text{PbO}_2$ . Salīdzinot  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  standartpotenciālu  $+1,51\text{ V}$  ar  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$  standartpotenciālu  $+1,80\text{ V}$ , redzam, ka permanganāta sistēmas standartpotenciāls ir mazāks, tādēļ jāsecina, ka permanganātijons nevar oksidēt  $\text{Pb}^{2+}$  jonus par svina (IV) oksīdu, toties  $\text{PbO}_2$  var tikt izmantots  $\text{Mn}^{2+}$  oksidēšanai par permanganātijonu.



Oksidēšanās–reducēšanās reakcija notiek starp tās redokssistēmas oksidēto formu, kuras redokspotenciāls ir lielāks, un tās redokssistēmas reducēto formu, kuras redokspotenciāls ir mazāks.

No piemēriem varam secināt, ka

*oksidēšanās–reducēšanās reakcija notiek starp tās redokssistēmas oksidēto formu, kuras redokspotenciāls ir lielāks, un tās redokssistēmas reducēto formu, kuras redokspotenciāls ir mazāks.*

Bieži pietiek salīdzināt tikai abu redokssistēmu standartpotenciālus, kā tas tika darīts iepriekš apskatītajos piemēros. Ja abu redokssistēmu standartpotenciāli ir samērā tuvi, tad reakcijas virziena pareizai noteikšanai jāuzraksta abu redokssistēmu potenciāla izteiksmes (Nernsta vienādojumi) un jāaprēķina katras redokssistēmas potenciāls konkrētajos apstākļos, ņemot vērā ne tikai standartpotenciālus, bet arī reāli paredzamos reakcijas apstākļus – oksidēto un reducēto formu koncentrāciju un  $H^+$  jonu koncentrāciju šķīdumā.

Tā, piemēram, kad jānosaka redoksreakcijas virziens starp dihromāta redokssistēmu  $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$  ( $E^0 = +1,33$  V) un hlora – hlorīdiona  $Cl_2/2Cl^-$  ( $E^0 = +1,36$  V) redokssistēmu, kuru standartpotenciāli ir tuvi, tad tikai standartpotenciālu salīdzināšana var novest pie nepareiziem rezultātiem. Dihromāta redokssistēmas potenciāls ir ļoti atkarīgs no vides skābuma:

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} .$$

(Ievērojiet, ka ūdeņraža jonu koncentrācija šīs redokssistēmas Nernsta vienādojumā ir ņemta 14. pakāpē.)

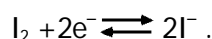
Savukārt hlora–hlorīdiona redokssistēmas potenciāls vispār nav atkarīgs no ūdeņraža jonu koncentrācijas šķīdumā:

$$E_{Cl_2/2Cl^-} = E_{Cl_2/2Cl^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} .$$

Aprēķinot abu sistēmu redokspotenciālus pēc Nernsta vienādojuma, izrādās, ka skābā vidē dihromāta redokssistēmas potenciāls ir lielāks, tādēļ dihromātjons skābā vidē spēj oksidēt hlorīdjonu par brīvu hloru. Bāziskā vidē savukārt lielāks ir hlora redokssistēmas potenciāls, tādēļ bāziskā vidē hloru var izmantot, lai oksidētu hroma (III) savienojumus līdz hroma (VI) savienojumiem.

### IX.2.2. SVARĪGĀKIE OKSIDĒTĀJI

**Halogēni.** Vieni no svarīgākajiem oksidētājiem ir visi halogēni, kuri veido halogēnu/halogenīdjonu redokssistēmas: tādas kā  $Cl_2/2Cl^-$  ( $E^0 = 1,36$  V),  $Br_2/2Br^-$  ( $E^0 = 0,96$  V),  $I_2/2I^-$  ( $E^0 = 0,54$  V). Šo redokssistēmu formu savstarpējās pārejas ir uzrakstāmas visai vienkārši, jo tajās nepiedalās ne ūdeņraža joni, ne ūdens molekulas, piemēram,

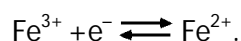


Brīvi halogēni spēj oksidēt visu to redokssistēmu reducētās formas, kuru standartpotenciāli ir mazāki par attiecīgā halogēna standartpotenciālu, (sk. IX.1.tab.).

Savukārt to redokssistēmu oksidētās formas, kuru standartpotenciāli ir lielāki nekā halogēnu redokssistēmu standartpotenciāli, spēj oksidēt halogenīdjonus par brīvu halogēnu.

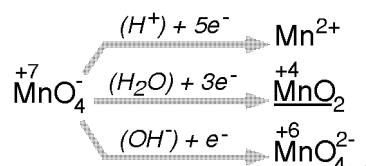
*Brīvs fluors*  $F_2$  ir pats stiprākais zināmais oksidētājs, tādēļ fluorīdiona oksidēšana līdz brīvam fluoram ir iespējama tikai elektrolīzē.

**Dzelzs (III) jons.** Diezgan spēcīgs oksidētājs ir  $Fe^{3+}$  jons ( $E^0 = +0.77$  V), kura pusreakcijas vienādojums ir:

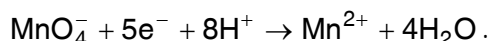


Tas spēj oksidēt visus stipros un vidēji stipros reducētājus, ieskaitot jodīdjonu. Savukārt, oksidēt  $Fe^{2+}$  par  $Fe^{3+}$  spēj tikai stipri oksidētāji, kuriem  $E^0 > +0.77$  V. Tieši šī iemesla dēļ dzelzs reakcijās ar skābēm (izņemot slāpekļskābi, kurā oksidētājs vairs nav  $H^+$  jons, bet gan nitrātjons) oksidējas tikai līdz oksidēšanas pakāpei +2.

**Permanganāts jons.** Permanganāts jons  $MnO_4^-$  ir viens no visplašāk izmantotajiem oksidētājiem. Atkarībā no vides  $MnO_4^-$  veido trīs dažādas redokssistēmas:



*Skābā vidē* permanganāts jons veido redokssistēmu  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ , kurā mangāns pāriet no oksidēšanas pakāpes +7 uz oksidēšanas pakāpi +2:

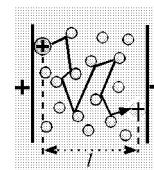


t.i., mangāns no  $MnO_4^-$  jona pārvēršas  $Mn^{2+}$ . Lai mangāna atoms atbrīvotos no četriem skābekļa atomiem, tiek izmantoti astoņi ūdeņraža joni, saistot šos četrus skābekļa atomus četrās ūdens molekulās. Permanganāta – mangāna(II) redokssistēmai atbilstošais Nernsta vienādojums ir:

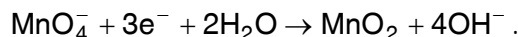
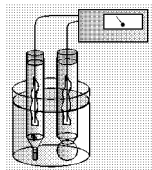
$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Kā redzams, permanganāta oksidējošās īpašības strauji pieaug, palielinoties vides skābumam (jo ūdeņraža jonu koncentrācija tiek ņemta astotajā pakāpē). Savukārt, vides skābumam samazinoties, arī permanganāta redokssistēmas potenciāls strauji samazinās. Kā izrādās, samazinoties vides skābumam, samazinās ne tikai redokssistēmas potenciāls, bet arī mangāna(VII) spēja pievienot elektronus.

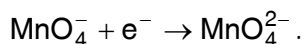
*Neitrālā vidē* tāpēc mangāns(VII) pievieno vairs tikai 3 elektronus, pārvēršoties mangāna(IV) oksīdā  $MnO_2$ :



*Redokssistēmas formu savstarpējās pārejas vienādojumus mēdz saukt arī par pusreakcijām (jo oksidēšanās–reducēšanās reakcijā pavisam piedalās divu redokssistēmu formas).*



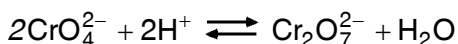
*Bāziskā vidē* mangāna (VII) spēja pievienot elektronus samazinās vēl vairāk. Rezultātā bāziskā vidē permanganāts vairs spēj pievienot tikai vienu elektronu, veidojoties mangānāts  $\text{MnO}_4^{2-}$ , kurā mangāna oksidēšanas pakāpe ir +6:



**Dihromāts.** Dihromāts  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (parasti kālija dihromāta  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  veidā) ir otrs tipiskākais praksē lietojamais stiprais oksidētājs, kurš darbojas skābā vidē. Hroma oksidēšanas pakāpe dihromāta jonā ir +6.

*Hroma redokssistēmas potenciāls ir ļoti stipri atkarīgs no vides skābuma, tādēļ skābā vidē dihromāts ir viens no spēcīgākajiem oksidētājiem, bet bāziskā vidē viegli oksidēt hroma(III) savienojumus līdz hroma(VI) savienojumiem.*

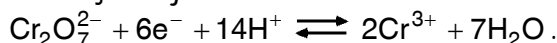
Lai pareizi izprastu dihromāta oksidēšanas–reducēšanas reakcijas, iepazīsimies tuvāk ar hroma(VI) savienojumiem raksturīgo līdzsvaru. "Normālais" hroma(VI) savienojums ir kālija hromāts  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , kura uzbūve ir analoga kālija sulfāta  $\text{K}_2\text{SO}_4$  uzbūvei. Skābā vidē no diviem hromāta joniem atšķējas viena ūdens molekula un rodas dihromāts:



*(šī nav oksidēšanas–reducēšanas reakcija!).*

Savukārt bāziskā vidē, kur ūdeņraža jonu koncentrācija ir maza, līdzsvars nobīdās pa kreisi – atpakaļ uz hromāta joniem. Kā redzams, dihromāts nav nekāds īpašs hroma savienojums, bet gan hroma(VI) savienojumi skābā vidē eksistē dihromāta, bet bāziskā – hromāta jonu veidā.

Dihromātam reaģējot kā oksidētājam, abu hroma atomu oksidēšanas pakāpe mainās no +6 uz +3, tādēļ tiek pievienoti pavisam 6 elektroni, bet, lai atbrīvotos no 7 skābekļa atomiem, tiek izlietoti 14 ūdeņraža joni:

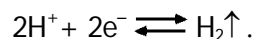


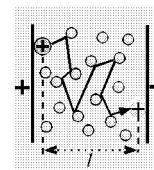
Šādi pusreakcijai atbilstošais Nernsta vienādojums ir sekojošs:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

Dihromātam oksidējošās spējas ir vēl vairāk atkarīgas no vides skābuma nekā permanganātam (vienādojumā ūdeņraža jonu koncentrācija tiek ņemta 14. pakāpē). Tieši šī iemesla dēļ hroma (VI) savienojumi skābā vidē ir ļoti spēcīgi oksidētāji, taču bāziskā vidē viegli realizēt pretējo, t.i., hroma (III) savienojumu oksidēšanu par hroma(VI) savienojumiem – to var veikt pat ar tāda vidēji stipra oksidētāja kā ūdeņraža peroksīda palīdzību.

**Ūdeņraža jons.** Ūdeņraža jons piedalās ūdeņraža redokssistēmā  $\text{H}_2/2\text{H}^+$ , kuras standartpotenciāls pēc starptautiska pieņēmuma ir 0,00 V. Šis redokssistēmas pusreakcijas vienādojums ir:





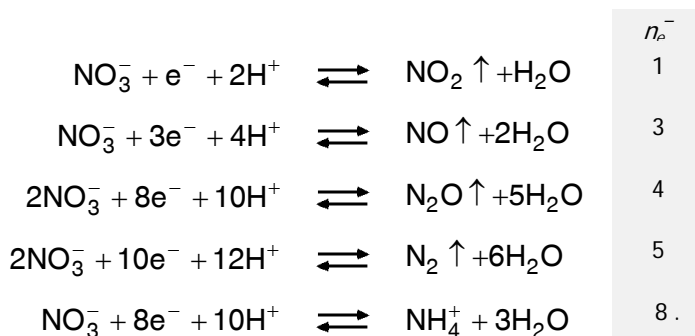
Lai gan ūdeņraža redokssistēmas standartpotenciāls ir neliels, ar to pietiek, lai varētu oksidēt to redokssistēmu reducētās formas, kuru standartpotenciāli ir stipri negatīvi. Tieši tādēļ metāli, reaģējot ar skābēm, izdala ūdeņradi – metāla reakcija ar skābi faktiski ir oksidēšanās–reducēšanās reakcija, kurā ūdeņraža joni oksidē metālu līdz metāla joniem, paši reducēdamies līdz brīvam ūdeņradim. Nav grūti arī saprast, kādēļ tie metāli, kuru standartpotenciāli ir pozitīvi, nereaģē ar skābēm (izņemot slāpekļskābi un koncentrētu sērskābi, kurās oksidētājs vairs nav ūdeņraža jons bet gan skābes atlikuma jons) – ūdeņraža joni nespēj šos metālus oksidēt.

**Nitrāts jons un slāpekļskābe.** Nitrātsjonā  $\text{NO}_3^-$  slāpekļa atoma oksidēšanas pakāpe ir +5. Slāpekļskābei reaģējot ar reducētājiem, var veidoties virkne dažādu redokssistēmu. Lai orientētos slāpekļskābes reakcijās, atzīmēsim, ka,

*jo atšķaidītāka ir slāpekļskābe un jo stiprāks ir reducētājs, ar kuru tā reaģē, jo vairāk elektronu pievienos nitrāts jons.<sup>1</sup>*

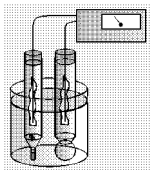
Galējie gadījumi ir šādi: koncentrētai slāpekļskābei reaģējot ar vājiem reducētājiem, piemēram, ar neaktīviem metāliem (Cu vai Ag), kuru standartpotenciāli ir pozitīvi, nitrāts jons pievieno tikai vienu elektronu, pārvēršoties slāpekļa (IV) oksīdā  $\text{NO}_2$ . Savukārt, ļoti atšķaidītai slāpekļskābei reaģējot ar stipriem reducētājiem, piemēram, ar aktīviem metāliem, nitrāts jons pievieno astoņus elektronus, pārvēršoties amonjakā (precīzāk, amonija jonā), kurā slāpekļa oksidēšanas pakāpe ir –3.

Tālāk doti nitrātsjona iespējamo pusreakciju vienādojumi ( $n_e^-$  – pievienoto elektronu skaits uz vienu slāpekļa atomu):

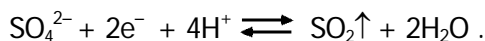


Slāpekļskābei darbojoties kā oksidētājam, visbiežāk tomēr rodas  $\text{NO}_2$  vai  $\text{NO}$ . Jāievēro arī, ka bieži vienlaicīgi rodas vairāki iespējamie nitrātsjona reducēšanās produkti.

<sup>1</sup> Šo likumsakarību var vienkārši loģiski pamatot – ja skābes koncentrācija ir liela, t.i., par reducētāja atdotajiem elektroniem konkurē daudzi nitrātsjoni, bet reducētājs ir vājš, t.i., tas grūti atdod elektronus, tad katrs nitrātsjons saņems minimālo elektronu skaitu. Ja savukārt skābes koncentrācija ir maza, t.i., ir maz nitrātsjonu, kam pieņemt elektronus, bet reducētājs ir stiprs – viegli atdod elektronus, tad katrs nitrātsjons saņem maksimālu elektronu skaitu.



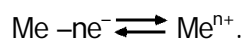
**Sulfātjons un sērskābe.** Sulfātjons piedalās sēra(VI)/ sēra(IV) redokssistēmās, kurās reducētās formas var būt vai nu sulfītjons  $\text{SO}_3^{2-}$ , vai sēra(IV) oksīds  $\text{SO}_2$ . Sulfātjonam darbojoties kā oksidētājam, reducētā forma ir sēra(IV) oksīds  $\text{SO}_2$ :<sup>1</sup>



Šī pusreakcija ir izmantojama, rakstot reakciju vienādojumus, kurās par oksidētāju kalpo koncentrēta sērskābe.

### IX.2.3. SVARĪGĀKIE REDUCĒTĀJI

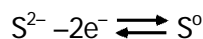
**Metāli.** Spēcīgi reducētāji ir lielākā daļa metālu – visi tie, kur standartpotenciāli ir negatīvi. Metālu redokssistēmu pusreakcijas attēlo vispārīgs vienādojums



**Halogenīdjoni.** Oksidēšanās–reducēšanās reakcijās, kurās piedalās stiprie oksidētāji, samērā bieži par reducētājiem kalpo halogenīdjoni (izņemot fluorīdjonu), kuri gan nebūt nav stiprākie reducētāji. Halogenīdjonu oksidēšanas produkti ir brīvi halogēni.

**Dzelzs(II) jons.** Arī  $\text{Fe}^{2+}$  jons ir bieži lietots reducētājs, kurš, tāpat kā halogenīdjoni, dzelzs redokssistēmas lielā standartpotenciāla dēļ reagē tikai ar stiprajiem oksidētājiem.

**Sulfīdjons.** Sulfīdjons ir stiprs reducētājs – tā veidotajām redokssistēmām standartpotenciāls ir negatīvs, tādēļ praktiski visi pazīstamie oksidētāji spēj oksidēt sulfīdjonu līdz brīvam sēram, bet stiprie oksidētāji (permanganāts, dihromāts un slāpekļskābe) – pat līdz sulfātjonam. Reakcijās ar vājiem un vidēji stipriem oksidētājiem sulfīdiona pusreakcijas vienādojums ir



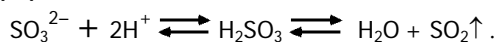
vai



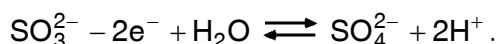
Skābā vidē sulfīdjoni saistās ar ūdeņraža joniem, veidojot praktiski nedisociēto sērūdeņradi, tādēļ skābā vidē redoksreakcijas norisinās saskaņā ar pēdējo pusreakciju. Atšķirīgi ir arī abām pusreakcijām atbilstošie standartpotenciāli.

**Sulfītjons.** Sulfītjons  $\text{SO}_3^{2-}$  ir bieži izmantots reducētājs<sup>2</sup>. Tas ir sulfāta/sulfīta redokssistēmas ( $E^0 = +0.20 \text{ V}$ ) reducētā forma, un tam atbilstošās pusreakcijas vienādojums skābā vidē ir:

<sup>1</sup> Abu minēto redokssistēmu standartpotenciāli ir nelieli, tādēļ sulfātjons nav stiprs oksidētājs un tā oksidējošās spējas reāli izpaužas tikai ļoti skābā vidē. Skābā vidē savukārt sulfītjons saistīsies ar ūdeņraža joniem, veidojot sērskābi, bet tā sadalās par sēra(IV) oksīdu un ūdeni:

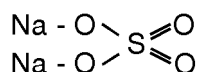


<sup>2</sup> Nākamajā paragrāfā tiks aplūkotas vielas, kas atkarībā no apstākļiem var darboties gan kā oksidētāji, gan kā reducētāji. Faktiski pie tām pieder arī sulfītjons,

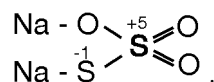


**Tiosulfātjons (nātrija tiosulfāts).** Nātrija tiosulfāts  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  principā ir visai specifisks reducētājs, tomēr tas mūsu kursā ir jāaplūko sakarā ar tā plašo lietojumu gan kvantitatīvajā analizē oksidētāju noteikšanai, gan arī fotogrāfijā kā fiksāžas galvenā sastāvdaļa.

Nātrija tiosulfāta formula var šķīst mulsinoša, taču to var izprast visai vienkārši, attēlojot tā formulu grafiski. Par pamatu ņemam nātrija sulfāta  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  uzbūvi:

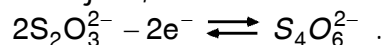


un aizstājam tajā vienu no skābekļa atomiem ar sēra atomu, iegūstot sekojošu struktūru



Nātrija tiosulfātā centrālā sēra atoma oksidēšanas pakāpe ir +5 (saskaitiet saites starp šo sēra atomu un skābekļa atomiem – tās ir piecas), bet tā sēra atoma oksidēšanas pakāpe, kurš aizstāj skābekļa atomu, ir –1 (tas ir saņēmis 1 elektronu no nātrija atoma, bet saite starp diviem sēra atomiem nemaina oksidēšanas pakāpi nevienam no tiem, jo elektronu pāris, kas realizē šo saiti, atrodas tieši vidū starp abiem atomiem)<sup>1</sup>.

Tiosulfātjona pusreakcijas vienādojums, oksidējot to ar vājiem un vidēji stipriem oksidētājiem, ir:



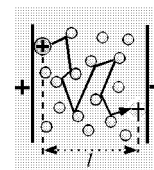
*tetrationāta jons*

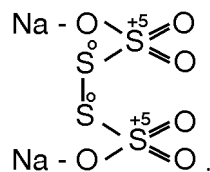
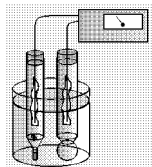
Izveidojušos jonu  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  sauc par tetrationāta jonu. Kā redzam formulas grafiskajā attēlojumā, tetrationāta jonā ietilpst četrus sēra atomus saturoša sēra atomu ķēdīte. Abiem šīs ķēdītes galējiem sēra atomiem oksidēšanas pakāpe ir tāda pati, kāda tā bija tiosulfāta jonā, t.i., +4, bet abiem vidējiem sēra atomiem tā ir 0, jo katrs no tiem ir izveidojis saites tikai ar sēra atomiem, taču saite starp viena un tā paša elementa atomiem nepiešķir oksidēšanas pakāpi nevienam no tiem:

---

jo atsevišķos gadījumos tas spēj izpaust savas oksidējošās īpašības, piemēram, reaģējot ar sulfidjonu skābā vidē. Reakcijas rezultātā gan sulfidjona sēra atoms, kura sākotnējā oksidēšanas pakāpe ir +4, gan sulfidjona sēra atoms, kura sākotnējā oksidēšanas pakāpe ir –2, nonāk līdz vienāda oksidēšanas pakāpei 0, t.i., līdz brīvam sēram:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Pēc citiem priekšstatiem, izejot no tā, ka šķīdumā nātrija tiosulfāts atrodas jonu veidā, sēra atomu oksidēšanas pakāpes ir attiecīgi +4 un 0, taču strīds par to, kuras oksidēšanas pakāpes pareizākas, nemaina tiosulfātjona pusreakcijas vienādojumu, jo abos gadījumos sēra atomu oksidēšanas pakāpju summa ir vienāda ar +4.





#### IX.2.4. VIELAS, KAS SPĒJ REAĢĒT GAN KĀ OKSIDĒTĀJI, GAN KĀ REDUCĒTĀJI

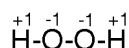
Viena un tā pati viela atkarībā no apstākļiem var būt gan oksidētājs, gan reducētājs, ja elementam, kurš maina oksidēšanas pakāpi, ir iespējamās vairāk nekā divas oksidēšanas pakāpes un konkrētajā vielā tas neatrodas ne pašā augstākajā, ne pašā zemākajā iespējamajā oksidēšanas pakāpē.

Tā, piemēram, sulfītijs, kurš parasti reaģē kā reducētājs, atsevišķos gadījumos var kļūt oksidētājs. Tas iespējams tādēļ, ka  $\text{SO}_3^{2-}$  jonā sēra oksidēšanas pakāpe ir +4, kas atrodas starp divām citām sēram iespējamām oksidēšanas pakāpēm +6 un 0.

Mangāna(IV) oksīdu pazīstam kā permanganātijona reducēto formu neitrālā vidē, taču mangānam ir iespējama arī oksidēšanas pakāpe +2, tādēļ  $\text{MnO}_2$  var reaģēt arī kā oksidētājs.<sup>1</sup>

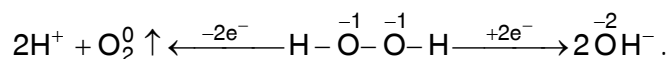
Sīkāk aplūkosim divas plaši lietojamas vielas, kas atkarībā no vides var tikt izmantotas gan kā oksidētāji, gan kā reducētāji: ūdeņraža peroksīds  $\text{H}_2\text{O}_2$  un nitrītsjons  $\text{NO}_2^-$ .

**Ūdeņraža peroksīds.** Ūdeņraža peroksīdā skābekļa atomu oksidēšanas pakāpe ir -1, jo katrs no skābekļa atomiem ir novirzījis uz savu pusi to elektronu pāri, kurš tam ir kopīgs ar ūdeņraža atomu, tādējādi iegūstot negatīvu oksidēšanas pakāpi, taču tas elektronu pāris, kurš saista abus skābekļa atomus, atrodas tieši vidū starp abiem vienādajiem atomiem un nepiešķir oksidēšanas pakāpi nevienam no tiem, sk. struktūru:



Oksidēšanas pakāpe -1 skābeklim nav stabila – tā atrodas starp divām nesalīdzināmi stabilākām skābekļa oksidēšanas pakāpēm 0 un -2. Rezultātā ūdeņraža peroksīds var reaģēt:

- kā *oksidētājs*, pievienojot 2 elektronus, abiem skābekļa atomiem pārejot oksidēšanas pakāpē -2 un atkarībā no vides veidojot ūdeni vai hidroksīdjonus ;
- kā *reducētājs*, atdodot 2 elektronus un veidojot brīvu skābekli:

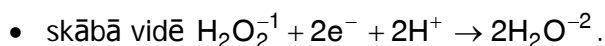


Ūdeņraža peroksīda *kā oksidētāja* pusreakciju vienādojumi ir šādi:

- neitrālā un bāziskā vidē  $\text{H}_2\text{O}_2^{-1} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$  ;

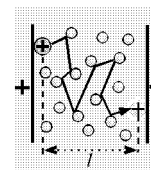
<sup>1</sup> Piemēram, viena no iespējamām hlora iegūšanas metodēm laboratorijā ir HCl oksidēšana ar  $\text{MnO}_2$ .



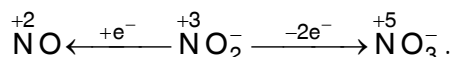


Ūdeņraža peroksīda kā *reducētāja* pusreakciju vienādojumi ir šādi:

- skābā un neitrālā vidē  $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^0 \uparrow + 2\text{H}^+$ ;
- bāziskā vidē  $\text{H}_2\text{O}_2^{-1} - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^0 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Nitrītjons.** Nitrītjonā  $\text{NO}_2^-$  slāpekļa atoma oksidēšanas pakāpe ir +3. Tā atrodas starp divām citām iespējamām slāpekļa oksidēšanas pakāpēm: +2 un +5<sup>1</sup>



tādēļ nitrītjons ar stipriem oksidētājiem var reaģēt kā reducētājs, atdodot divus elektronus un pārvēršoties nitrātjonā, bet ar stipriem reducētājiem var reaģēt kā oksidētājs, pievienojot vienu elektronu un pārvēršoties slāpekļa(II) oksīdā NO.

Nitrītjonam kā *reducētājam* pusreakciju vienādojumi ir šādi:

- skābā un neitrālā vidē  $\text{NO}_2^- - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ ;
- bāziskā vidē  $\text{NO}_2^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ;

bet kā *oksidētājam* – šādi:

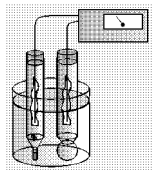
- skābā vidē  $\text{NO}_2^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ;
- bāziskā un neitrālā vidē  $\text{NO}_2^- + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \uparrow + 2\text{OH}^-$ .

#### IX.2.5. OKSIDĒŠANĀS–REDUCĒŠANĀS REAKCIJU VIENĀDOJUMU SASTĀDĪŠANA

Oksidēšanās–reducēšanās reakciju vienādojumu sastādīšanā un to vienādošanā varam izšķirt vairākus soļus:

- salīdzinot reakcijā piedalošos redokssistēmu potenciālus, pārlicināties, vai reakcija vispār ir iespējama (kurā virzienā tā notiks);
- uzrakstīt pusreakcijas oksidētājam un reducētājam;
- atrast abām pusreakcijām tādus koeficientus, lai pieņemto un atdoto elektronu skaits būtu vienāds;
- abas pusreakcijas pareizināt ar atrastajiem koeficientiem un saskaitīt tās kopā;
- saīsināt summāro vienādojumu, tādējādi iegūstot oksidēšanās–reducēšanās reakcijas vienādojumu jonu formā;
- kombinējot reakcijas rezultātā radušos jonus ar tiem izejvielu joniem, kuri reakcijā nav pārveidojušies, uzrakstīt galīgo reakcijas vienādojumu.

<sup>1</sup> Starp oksidēšanas pakāpēm +3 un +5 slāpeklim ir iespējama arī oksidēšanas pakāpe +4 (piemēram, slāpekļa oksīdā  $\text{NO}_2$ ). Tomēr praktiski visi oksidētāji, kas spējīgi oksidēt slāpekli no oksidēšanas pakāpes +3 līdz +4, ir spējīgi to oksidēt arī līdz +5.



Ja uzdevumā nav konkrēti norādīts, kāda skābe tiek lietota kā vide, bet tikai teikts "skābā vidē", tad visdrošāk par vidi izvēlēties sērskābi. No citām stiprajām skābēm slāpekļskābe pati ir oksidētāja un tādēļ var izraisīt gluži citas reakcijas, nekā paredzēts, sāļsskābe ar stiprajiem oksidētājiem reaģē kā reducētājs, izdalot hloru, bet fosforskābe ar daudziem metālu joniem veido nogulsnes.

Reakcijas virziens jānosaka tajos gadījumos, ja abas reakcijas izejvielas ir tādas, kas spēj reaģēt gan kā oksidētājs, gan kā reducētājs.

Izvēlēsimies konkrētu oksidēšanās–reducēšanās reakcijas piemēru un izsekosim tā vienādošanai.

*Reakcija starp kālija permanganātu un nātrija sulfītu skābā vidē.*

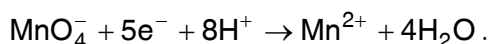


Salīdzinot reakcijā piedalošos redokssistēmu potenciālus, pārlicināsimies, vai oksidēšanās–reducēšanās reakcija starp izvēlētajām izejvielām ir iespējama un kurā virzienā tā notiks.

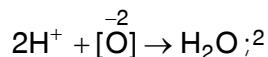
Konkrētajā piemērā jāsalīdzina  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  redokssistēmas standartpotenciāls (+1,51 V; jo vide ir skāba un skābā vidē permanganātjons reducējas līdz mangāna(II) jonam) ar  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  redokssistēmas standartpotenciālu (+0,20 V; jo sulfītjons var oksidēties līdz sulfātjonam). Kā redzams, permanganātjons tiešām spēj oksidēt sulfītjonu līdz sulfātjonam, un reakcija ir iespējama.

Jautājums par reakcijas virzienu šajā piemērā ir bezjēdzīgs – pat ja kādai no tām redokssistēmām kurās sulfītjons ir oksidētā forma (piemēram,  $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}^0$ ), potenciāls būtu lielāks nekā permanganāta redokssistēmai, permanganātjons nav tālāk oksidējams – mangānam tajā jau ir maksimālā iespējamā oksidēšanas pakāpe +7.<sup>1</sup>

Uzrakstīsim pusreakciju vienādojumus oksidētājam un reducētājam. Oksidētāja – permanganātjona pusreakcijas vienādojums skābā vidē ir



Permanganātjonā mangāna atoma oksidēšanas pakāpe ir +7, mangāna(II) jonā – +2, tādēļ pāreja no vienas formas uz otru var notikt, pievienojot  $7-2=5$  elektronus. Permanganātjonā ir 4 skābekļa atomi oksidēšanas pakāpē –2, no kuriem jāatbrīvojas. Katru no tiem skābā vidē var saistīt, izmantojot divus ūdeņraža jonus:



tādēļ kopumā tiek izlietoti 8 ūdeņraža joni, un rodas 4 ūdens molekulas.

Pievērsīsim uzmanību tam, ka pusreakcijas abās pusēs pozitīvo un negatīvo lādiņu summai ir jābūt vienāgai (elektriskais lādiņš taču reakcijas rezultāta nerodas no jauna un arī neizzūd). Šajā gadījumā kreisajā pusē lādiņu summu veido permanganātjona lādiņš –1, piecu elektronu kopējais lādiņš –5 un astoņu ūdeņraža

<sup>1</sup> Reakcijas virziens jānosaka tajos gadījumos, ja abas reakcijas izejvielas ir tādas, kas spēj reaģēt gan kā oksidētājs, gan kā reducētājs. Tā, piemēram, ja par reakcijas izejvielām izvēlamies  $\text{H}_2\text{O}_2$  un  $\text{KNO}_2$  skābā vidē, bez potenciālu salīdzināšanas nekādi nevarēsīm noteikt, kura no izejvielām oksidēs otru, t.i., vai reakcijas produkti būs skābeklis un slāpekļa (II) oksīds (ja stiprāks oksidētājs izrādītos nitritjons), vai arī tiks iegūts nitrātjons un ūdeņraža peroksīds pārvērtīsies par ūdeni (ja stiprāks izrādītos ūdeņraža peroksīds).

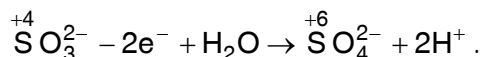
<sup>2</sup> Simbols  $[\overset{-2}{\text{O}}]$  šeit apzīmē kādā ķīmiskā savienojumā saistītu skābekļa atomu oksidēšanas pakāpē –2 .

jonu kopējais lādiņš +8, t.i.,

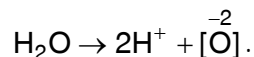
$$-1 + 5(-1) + 8(+1) = +2.$$

Pusreakcijas labajā pusē lādiņš ir tikai mangāna(II) jonam, un tas ir +2. Lādiņu vienādība pusreakcijas vienādojuma abās pusēs ir pirmais, kā pārbaudīt vienādojuma sastādīšanas pareizību.

Reducētāja – sulfīta jona – pusreakcija skābā vidē ir:



Kā redzam, sēra atoma oksidēšanas pakāpe kreisajā pusē ir +4, bet labajā – +6, tādēļ sēra atoms zaudē 2 elektronus. Kreisajā pusē sēra atoms ir saistīts ar trim skābekļa atomiem, veidojot sulfīta jonu, bet labajā – ar četriem skābekļa atomiem, veidojot sulfāta jonu. Trūkstošais skābekļa atoms tiek ņemts no ūdens molekulas, rodas diviem ūdeņraža joniem:



Pārlicināsimies par lādiņu summas vienādību abās vienādojuma pusēs. Kreisajā pusē sulfīta jona lādiņš ir –2 un tiek zaudēti 2 elektroni, tādēļ to lādiņam priekšā rakstāma mīnusa zīme, un kreisās puses summārais lādiņš ir nulle:

$$-2 - 2(-1) = -2 + 2 = 0.$$

Labajā pusē sulfāta jona lādiņš ir –2, divu ūdeņraža jonu kopējais lādiņš ir +2, tātad arī labajā pusē lādiņu summa ir nulle:

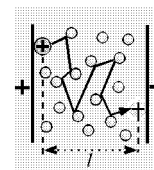
$$-2 + 2(+1) = 0.$$

Atradīsim koeficientus abām pusreakcijām.

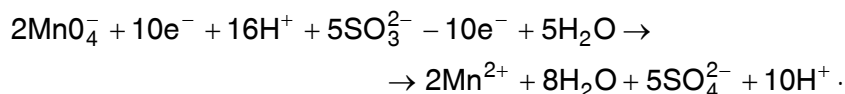
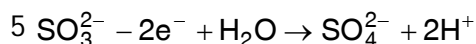
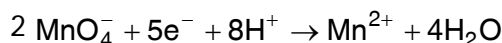
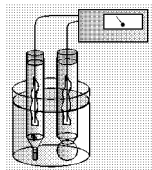
Ka zinām, oksidēšanās–reducēšanās reakcijas noris ar elektronu pievienošanu un atdošanu. Tā kā šajās reakcijās netiek izmantots ārējs elektriskā lādiņa avots, jāsecina, ka oksidētājs var pievienot tikai tik elektronu, cik to atdod reducētājs, un otrādi – reducētājs nevar atdot vairāk elektronu, nekā oksidētājs tos var pievienot (pretējā gadījumā notiktu elektrisko lādiņu uzkrāšanās). Līdz ar to oksidēšanās–reducēšanās reakciju vienādošana pamatojas uz tādu koeficientu atrašanu abos vienādojumos, lai rezultātā pievienoto un atdoto elektronu skaits būtu vienāds.

Mūsu piemērā permanganāta jona pusreakcijā tiek pievienoti 5 elektroni, bet sulfāta jona pusreakcijā tiek atdoti 2 elektroni. Tā kā skaitļi 2 un 5 ir pirmskaitļi, mazākais skaitlis, kas dalīsies gan ar 2, gan ar 5, ir skaitlis 10:  $5 \times 2 = 10$ . Tātad jāizvēlas tādi koeficienti, lai tiktu gan pievienoti, gan atdoti 10 elektroni. Nav grūti aprēķināt, ka, lai tā notiktu, permanganāta jona pusreakcijas vienādojums jāreizina ar 2, bet sulfīta jona pusreakcijas vienādojums – ar 5.

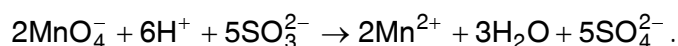
Pareizināsim abus vienādojumus ar atrastajiem koeficientiem un saskaitīsim tos kopā:



*Lādiņu vienādība pusreakcijas vienādojuma abās pusēs ir pirmais, par ko jāpārlicinās, pārbaudot vienādojuma sastādīšanas pareizību.*



Tagad varam iegūtājā vienādojumā savilkt līdzīgos locekļus, tādējādi iegūstot oksidēšanās–reducēšanās reakcijas vienādojumu jonu formā. Tad, kad viss iespējamais ir apvienots, iegūtais vienādojums ir šāds:



Izteiksme ir attiecīgās oksidēšanās–reducēšanās reakcijas vienādojums jonu formā.

Uzrakstīsim reakcijas pilno vienādojumu.<sup>1</sup> Kad reakcijas vienādojums jonu formā ir uzrakstīts, varam viegli pielikt koeficientus pilnā reakcijas vienādojuma kreisajai pusei. Kā redzam no jonu vienādojuma, permanganātjonam atbilst koeficients 2. Tāds pats koeficients 2, protams, ir arī kālija permanganātam galīgajā vienādojumā. Sulfītjonam esam atraduši koeficientu 5, tātad arī nātrija sulfīta koeficients ir 5. Jonu vienādojuma kreisajā pusē redzam 6 ūdeņraža jonus, kurus var ņemt tikai no sērskābes, kura izejvielās dota kā vide. Lai iegūtu 6 ūdeņraža jonus, sērskābei jāizmanto koeficients 3. Līdz ar to galīgā vienādojuma kreisā puse ir gatava:

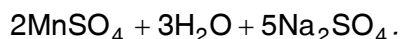


Pievērsīsimies vienādojuma labajai pusei. No jonu vienādojuma redzams, ka veidojas mangāna(II) joni, kuru pozitīvā lādiņa kompensācijai tagad nepieciešami negatīvi joni. Par šādiem negatīvajiem joniem var būt sulfātjoni, jo mūsu rīcībā ir sērskābe, kas ņemta kā vide. Šī iemesla dēļ kā pirmo reakcijas produktu varam rakstīt mangāna(II) sulfātu, tam izmantojot koeficientu 2 (tāpat kā mangāna joniem jonu vienādojumā). Nākamais produkts ir ūdens molekulas, kuras ar koeficientu 3 pārrakstām arī pilnajā vienādojumā. Jonu vienādojumā kā pēdējo reakcijas produktu redzam sulfātjonus ar koeficientu 5. Šie 5 sulfātjoni ir radušies, oksidējoties 5 sulfītjoniem, kuri izejvielās doti nātrija sulfīta veidā. Acīmredzot radušies sulfātjoni ar tiem pašiem nātrija joniem veidos nātrija sulfātu, kuram koeficients būs 5. Līdz ar to vienādojuma labajā pusē noteikti jābūt šādām vielām ar šādiem koeficientiem:

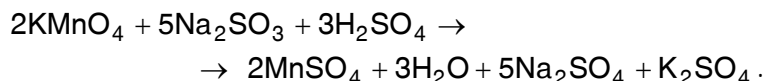
---

<sup>1</sup> Oksidēšanās–reducēšanās reakcijas būtību parāda vienādojuma jonu forma (konkrētajā piemērā no jonu formas redzam gan to, ka permanganātjons oksidē sulfītjonu līdz sulfātjonam, pats pārvēršoties savā reducētajā formā – mangāna(II) jonā, turklāt reakcijā tiek izmantoti ūdeņraža joni un rodas ūdens molekulas, gan arī oksidētāja un reducētāja kvantitatīvās attiecības).

Vairāku valstu mācību grāmatās vienādojumu galīgajā veidā vispār neraksta (kā redzēsim nākamajos piemēros, tā viennozīmība dažkārt ir apšaubāma).



Atliek pārbaudīt, vai visi joni, kas sastopami vienādojama kreisajā pusē, ir atrodami arī labajā. Pārbaudot redzam, ka labajā pusē līdz šim nav kālija jonu (tie nepiedalās oksidēšanās–reducēšanās procesā un tādēļ neparādījās jonu vienādojumā). Arī kālija joni savienojuma veidā var tikt saistīti tikai ar sulfātjonu – citu negatīvu jonu taču mūsu rīcībā nav. Rezultātā vienādojuma labajā pusē parādās kālija sulfāts un vienādojuma galīgā forma ir:



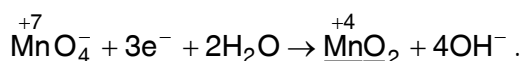
Beidzot reakcijas vienādojuma sastādīšanu, obligāti jāpārlicinās, ka tas novienādots pareizi. Šajā nolūkā būtu jāskaita katra elementa atomu skaits reakcijas vienādojuma kreisajā un labajā pusē. Tas ir diezgan darbietilpīgi, tādēļ var izmantot šādu vienkāršotu paņēmienu: ja oksidēšanās–reducēšanās reakcijas vienādojuma abās pusēs sakrīt gan ūdeņraža gan skābekļa atomu skaits, tad sakrīt arī visu pārējo elementu atomu skaits un vienādojums uzrakstīts pareizi.

*Reakcija starp kālija permanganātu un nātrija sulfītu neitrālā vidē:*

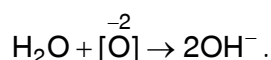


Salīdzinot  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  redokssistēmas (mangāna(IV) oksīds ir permanganātjona reducēšanās produkts neitrāla vidē) standartpotenciālu (+0,60 V) ar sulfīta/sulfāta redokssistēmas standartpotenciālu (+0,20 V), redzam, ka permanganātjons spēj oksidēt sulfītjonu par sulfātjonu arī neitrālā vidē, t.i., reakcija ir iespējama.

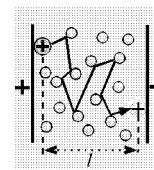
Uzrakstīsim pusreakciju vienādojumus oksidētājam un reducētājam. Permanganātjona pusreakcijas vienādojums neitrālā vidē ir:

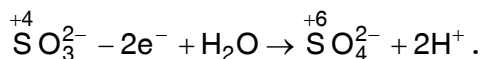
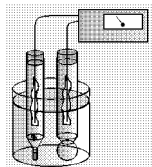


Kā redzam, mangāns maina oksidēšanas pakāpi no +7 uz +4, tādēļ tam jāpievieno 3 elektroni. Salīdzinot permanganātjonu ar mangāna(IV) oksīdu, redzam, ka permanganātjonā mangāna atoms ir saistīts ar četriem skābekļa atomiem oksidēšanas pakāpē –2, bet mangāna(IV) oksīdā – ar diviem. Lai atbrīvotos no liekajiem skābekļa atomiem, skābā vidē varējām izmantot ūdeņraža jonus, taču neitrālā vidē to praktiski nav. Šī iemesla dēļ neitrālā vidē varam izmantot ūdens molekulas – no viena saistīta skābekļa atoma un ūdens molekulas veidojas divi hidroksīdjoni:



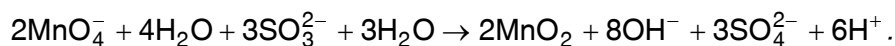
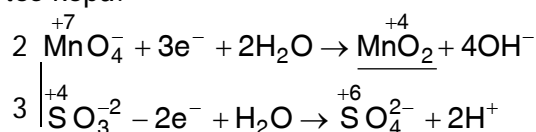
Reducētāja – sulfītjona – pusreakcijas vienādojums neitrālā vidē ir tāds pats kā skābā vidē:



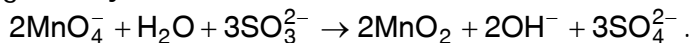


Atradīsim koeficientus abiem vienādojumiem, lai pievienoto un atdoto elektronu skaits būtu vienāds. Permanganāts pievieno 3 elektronus, sulfīts atdod divus. Tā kā skaitļi 2 un 3 ir pirmskaitļi, pieņemto un atdoto elektronu skaits jāizvēlas 6:  $2 \times 3 = 6$ . Līdz ar to permanganāta pusreakcijas vienādojumam jāizvēlas koeficients 2, bet sulfīta pusreakcijas vienādojumam – koeficients 3.

Pareizināsim abus vienādojumus ar atrastajiem koeficientiem un saskaitīsim tos kopā:

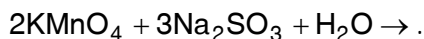


Pēc līdzīgo locekļu savilkšanas:

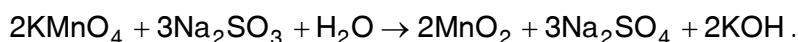


Esam ieguvuši reakcijas vienādojumu jonu formā.

Uzrakstīsim galīgo reakcijas vienādojumu. Vienādojuma kreisajā pusē varam bez grūtībām jonu vietā uzrakstīt vielu formulas – kālija permanganāta formulu ar koeficientu 2, nātrija sulfīta formulu ar koeficientu 3 un ūdens formulu, t.i., vienādojuma kreisā pusē kļūst:

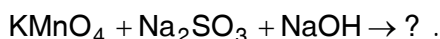


Vienādojuma labajā pusē vispirms varam no jonu vienādojuma pārrakstīt mangāna(IV) oksīda formulu ar koeficientu 2. Sulfātjoni, kas parādās jonu vienādojuma labajā pusē, ir radušies, oksidējoties sulfītjoniem, kuri savukārt pirms reakcijas bija nātrija sulfīta veidā. Šī iemesla dēļ galīgā vienādojuma labajā pusē varam rakstīt nātrija sulfāta formulu ar koeficientu 3. Jonu vienādojuma labajā pusē atliek neizmantoti divi hidroksīdjoni. Apskatot pilnā vienādojuma kreiso pusi, redzam, ka tajā ir divi kālija joni (kālija permanganāta sastāvā), kuri labajā pusē līdz šim nav parādījušies. Apvienojot kālija jonus un hidroksīdjonus, vienādojuma labajā pusē parādās kālija hidroksīda formula ar koeficientu 2, un līdz ar to pilnais reakcijas vienādojums ir šāds:<sup>1</sup>

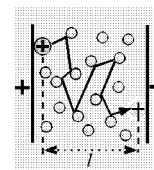


Pārbaudot atomu skaitu abās vienādojuma pusēs, redzam, ka vienādojums uzrakstīts pareizi.

*Reakcija starp kālija permanganātu un nātrija sulfītu bāziskā vidē*



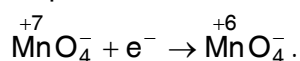
<sup>1</sup> Šeit varam redzēt zināmu nosacītību pilnā vienādojuma rakstīšanā. Vienādojuma labajā pusē rakstījām nātrija sulfāta formulu tikai tādēļ, ka nātrija joni reakcijai tika ņemti nātrija sulfīta veidā. Tā kā reakcija notiek šķīdumā, tikpat labi varētu uzskatīt, piemēram, ka rodas nātrija hidroksīds ar koeficientu 2, kālija sulfāts ar koeficientu 1 un nātrija sulfāts ar koeficientu 2.



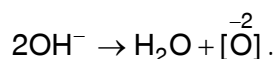
Salīdzinot  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$  redokssistēmas (manganātijons  $\text{MnO}_4^{2-}$  ir permanganātijona reducēšanās produkts bāziskā vidē) standartpotenciālu (+0,56 V) ar sulfīta/sulfāta redokssistēmas standartpotenciālu (+0,20 V), redzam, ka permanganātijons spēj oksidēt sulfītjonus par sulfātjoni arī bāziskā vidē, t.i., reakcija ir iespējama.

Uzrakstīsim pusreakciju vienādojumus oksidētājam un reducētājam.

Permanganātijona pusreakcijas vienādojums neitrālā vidē ir ļoti vienkāršs – atomu skaits manganātijonā un permanganātijonā ir vienāds, tikai mainās mangāna atoma oksidēšanas pakāpe – pārejot no +7 uz +6 tiek pievienots viens elektrons:



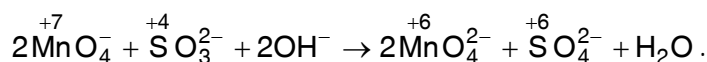
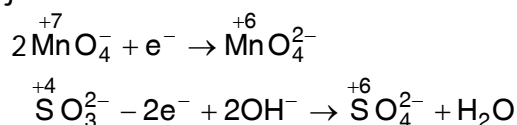
Sulfītjona pusreakcijas vienādojums bāziskā vidē ir rakstāmas atšķirīgi no vienādojuma skābā vai neitrālā vidē. Iepriekšējos divos piemēros sulfītjona pusreakcijā rodas ūdeņraža joni. Bāziskā vidē ūdeņraža joni nevar būt reakcijas produkti, jo tie tūlīt izreaģētu ar vides hidroksidjoniem. Lai no sulfītjona rastos sulfātjons, nepieciešams sēra atomam piesaistīt vēl vienu skābekļa atomu oksidēšanas pakāpē -2. Vienādojot redoksreakcijas bāziskā vidē, šādu skābekļa atomu var iegūt, izmantojot divus hidroksidjonus un rodoties ūdens molekulai:



Līdz ar to sulfītjona pusreakcijas vienādojums bāziskā vidē ir:



Koeficientu atrašana summārajam vienādojumam šoreiz ir ļoti vienkārša – permanganātijonam nepieciešams koeficients 2, tad pievienoto un atdoto elektronu skaits ir 2. Reizinot vienādojumus ar koeficientiem un saskaitot tos kopā, iegūstam reakcijas vienādojumu jonu formā:

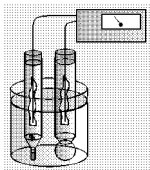


Nav grūti pārliecināties, ka šoreiz vienādojumā nav nekā, ko apvienot.

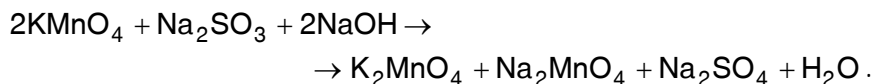
Rakstot vienādojuma pilno formu, kreisā puse šoreiz uzrakstāma ļoti vienkārši:



Labajā pusē divu formulvienību kālija permanganāta vietā tagad jābūt divām formulvienībām manganāta. Divas formulvienības kālija manganāta uzrakstīt nevaram – tam būtu vajadzīgi 4 kālija joni, bet mūsu rīcībā ir tikai 2. Šī iemesla dēļ rakstām vienu formulvienību kālija manganāta un vienu – nātrijs manganāta



(varam ievērot, ka izejvielās ir nātrija hidroksīds, kura hidroksīdjoni pārvēršas par ūdeni – tātad nātrija joni paliks pāri). Sulfātjoni labajā pusē ir radušies no sulfītjoniem un tādēļ tos, tāpat kā sulfītjonus pirms reakcijas, varam rakstīt nātrija sulfāta veidā. Kā redzam no jonu vienādojuma, reakcijas rezultātā vēl rodas ūdens molekula un reakcijas galīgais vienādojums kļūst:

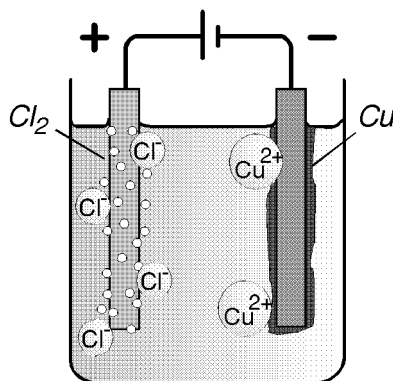


### IX.3. ELEKTROLĪZE

**Elektrolīze ir oksidēšanās–reducēšanās process, kurš notiek uz elektrodiem, ja caur elektrolīta šķīdumu vai kausējumu no ārējā strāvas avota plūst līdzstrāva.**

*Elektrolīze ir oksidēšanās–reducēšanās process, kurš notiek uz elektrodiem, ja caur elektrolīta šķīdumu vai kausējumu plūst līdzstrāva. Elektrolīzē vispirms veidojas neitrāli atomi (vai atomu grupas), kuras reaģē tālāk, veidojot galaproduktus.*

Pieslēdzot šķīdumā vai kausējumā iegremdētiem elektrodiem līdzstrāvas avotu (sk. IX.11. att.), elektrolīta pozitīvie joni sāk kustēties uz katodu, pie kura tie saņem elektronus un reducējas (piemēram, vara(II) hlorīda šķīdumā pie katoda reducējas vara joni):  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \underline{\text{Cu}}$ ;



IX.11. att. Vara hlorīda šķīduma elektrolīzes shematiskais attēlojums

negatīvie joni savukārt virzās uz anodu, pie kura tie atdod elektronus un oksidējas (piemēram, vara(II) hlorīda šķīdumā hlorīdjoni oksidējas pie anoda, turklāt vispirms veidojas hlora atomi  $\text{Cl}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^0$ , kuri reaģē savā starpā, veidojot hlora molekulas:  $2\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$ ).

Kā tikko redzējām,

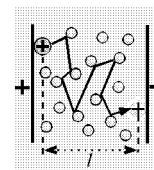
*elektrolīzē vispirms veidojas neitrāli atomi (vai atomu grupas), kuri reaģē tālāk, veidojot galaproduktus.*

Līdzīgi, pie katoda izdaloties ūdeņradim, vispirms veidojas ūdeņraža atomi, kuriem piemīt daudz spēcīgākas reducējošās īpašības nekā vienkāršai vielai ūdeņradim, tādēļ elektrolīzi iespējams izmantot vielu reducēšanai ar atomāru ūdeņradi.

Elektrolīzei ir liela praktiskā nozīme metālu iegūšanā, to attīrīšanā no piemaisījumiem, metāla pārklājumu veidošanā (hromēšana, niķelēšana) un citur. Elektrolizēt var gan elektrolītu



šķīdumus, gan to kausējumus. Abos gadījumos elektriskās strāvas pārnēsēji ir joni. Elektrolītu kausējumos atrodas tikai tie joni, kas rodas, disociējot pašam elektrolītam, bet šķīdumos jāņem vērā arī ūdens jonu klātbūtne, tādēļ elektrolīzes procesi kausējumos ir vienkāršāki. Šī iemesla dēļ elektrolīzes apskatu sāksim ar kausējumu elektrolīzi.



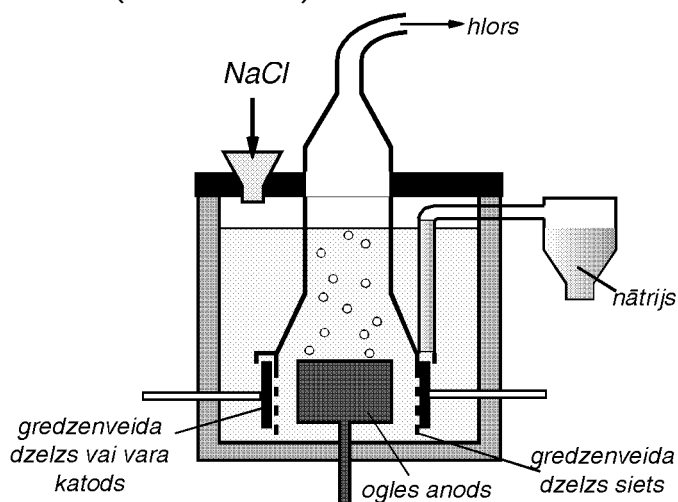
### IX.3.1. KAUSĒJUMU ELEKTROLĪZE

Kausējumu elektrolīzes praktiskā izmantošana ir ierobežota, jo kausējumu elektrolīze ir saistīta ar ļoti augstām temperatūrām, turklāt papildu neērtības var radīt elektrolīzē iegūtā metāla šķīšana izkausētajā elektrolītā.

Kausējumu elektrolīzi galvenokārt izmanto rūpnieciskai sārmu un sārmezemju metālu, alumīnija un halogēnu iegūšanai.

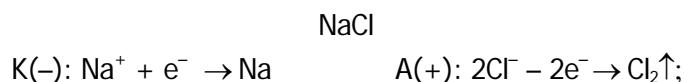
Tipisks praksē izmantots kausējuma elektrolīzes piemērs ir nātrija hlorīda kausējuma elektrolīze, kurā vienlaicīgi tiek iegūts nātrijs un hlors (sk. IX.12. att.).

*Kausējumu elektrolīzes izmantošana praksē rada grūtības, jo tā ir saistīta ar ļoti augstām temperatūrām, elektrolīzē iegūtais metāls var sākt šķīst izkausētajā elektrolītā.*

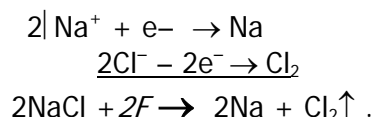


IX.12. att. Nātrija hlorīda kausējuma elektrolīzes iekārtas shēma

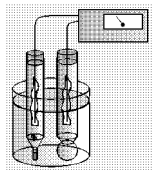
NaCl elektrolīzē pie katoda reducējas nātrija joni, veidojoties nātrijam, bet pie anoda oksidējas hlorīdijoni un izdalās hlors:



summārais vienādojums:<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Ar  $F$  elektrolīzes vienādojumos apzīmē 1 Faradeja konstanti – 96500 kulonus lielu caurplūdušās elektrības daudzumu, kas izraisa viena ekvivalentu mola elektrolīzes produktu izdalīšanos uz elektrodiem.



*Šķīdumu elektrolīzes gadījumā aktīvu metālu vietā pie katoda izdalās ūdeņradis. Savukārt, ja elektrolīta anjons ir skābekli saturošs, pie anoda izdalās skābeklis.*

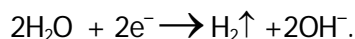
### IX.3.2. ŠĶĪDUMU ELEKTROLĪZE

Aplūkojot šķīdumu elektrolīzi, jāņem vērā, ka šķīdumā vienlaicīgi ar elektrolīta joniem atrodas arī liels daudzums ūdens molekulu, kā arī ūdens disociācijas līdzsvaram atbilstošs  $\text{H}_3\text{O}^+$  un  $\text{OH}^-$  jonu daudzums.

Šī iemesla dēļ šķīdumu elektrolīzē aktīvu metālu vietā (vidēji aktīviem metāliem – vienlaicīgi ar metālu) pie katoda izdalās ūdeņradis. Savukārt, ja elektrolīta anjons ir skābekli saturošs skābes atlikums, tad pie anoda parasti izdalās skābeklis, nevis anjona sagraušanas produkti.

Tāpēc vispirms izanalizēsim iespējamās katodprocesus un anodprocesus.

**Katodprocesi šķīdumu elektrolīzē.** Neitrālos vai bāziskos ūdens šķīdumos pie katoda var reducēties vai nu metāla joni, vai ūdens molekulas,<sup>1</sup> kuru reducēšanās notiek saskaņā ar vienādojumu:



No divu redokssistēmu oksidētajām formām pirmā reducēsies tā, kura ir stiprāks oksidētājs, t.i., tā, kurai ir pozitīvāks redokspotenciāls. Ja  $\text{pH} = 7$  un ūdeņraža parciālais spiediens 101,3 kPa, tad, saskaņā ar Nernsta vienādojumu ūdeņraža elektrodam, ūdens/ūdeņraža redokssistēmas potenciāls ir  $-0,41$  V. Ja procesus pie katoda neietekmētu arī citi faktori, tad šķīdumu elektrolīzes gadījumā visiem metālu joniem vajadzētu veidot divas grupas:

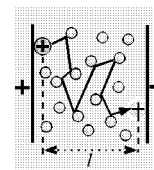
- tiem metāliem, kuriem atbilstošo redokssistēmu potenciāls ir lielāks par  $-0,41$  V, šķīdumu elektrolīzē vajadzētu izdalīties pie katoda;
- to metāla jonu vietā, kuriem atbilstošo redokssistēmu potenciāls ir mazāks par  $-0,41$  V, pie katoda izdalītos ūdeņradis.

Praksē tomēr izrādās, ka ūdeņraža vai metāla izdalīšanos pie katoda ietekmē arī vairāki citi faktori – strāvas blīvums (strāvas stipruma attiecība pret elektroda laukumu), katoda materiāls, temperatūra, citu vielu klātbūtne šķīdumā. Pats būtiskākais no šiem faktoriem ir t.s. *ūdeņraža virsspriegums*<sup>2</sup>, kurš ir atkarīgs no katoda materiāla.

Papildu faktoru ietekmes dēļ metālu joni faktiski sadalāmi nevis divās, bet gan trijās grupās:

<sup>1</sup> Skābos šķīdumos saskaņā ar vienādojumu  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  pie katoda reducējas hidroksonija joni. Neitrālos un bāziskos šķīdumos hidroksonija jonu koncentrācija ir niecīga.

<sup>2</sup> Kaut arī ūdeņradim vajadzētu sākt izdalīties, ja katoda potenciāls ir sasniedzis  $-0,41$  V, faktiski ūdeņraža izdalīšanās sākas, katoda potenciālam sasniedzot lielāku negatīvu vērtību. Nepieciešamo papildu negatīvo polarizāciju (t.i., starpību starp to spriegumu, kurā faktiski sāk izdalīties ūdeņradis, un aprēķināto pēc Nernsta vienādojuma) sauc par ūdeņraža virsspriegumu.



1. Neaktīvo metālu katjoni, kuru standartpotenciāli ir stipri pozitīvāki par  $-0,41$  V (praksē – visu to metālu katjoni, kuri spriegumu rindā atrodas aiz ūdeņraža:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ), šķīdumu elektrolīzē pie katoda reducējas par attiecīgajiem metāliem. Šajā gadījumā var veikt aprēķinus pēc Faradeja likumiem, jo iznākums pēc strāvas ir tuvs 100% (sk. tālāk).

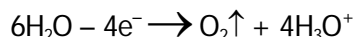
2. Aktīvo metālu katjoni, kuru standartpotenciāli ir stipri negatīvāki par  $-0,41$  V (praksē – to metālu joni, kas spriegumu rindā ir pirms mangāna, t.i., sārnu un sārmzemju metālu un alumīnija joni), šķīdumu elektrolīzē pie katoda nereducējas, notiek tikai ūdeņraža izdalīšanās.

3. Vidēji aktīvu metālu joni (tie, kuri spriegumu rindā atrodas starp mangānu un ūdeņradi, t.i.,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  joni) elektrolīzē izdalās vienlaicīgi ar ūdeņradi. Lai elektrolīzē iegūtu attiecīgos metālus, cenšas piemeklēt tādus elektrolīzes apstākļus, lai pie katoda izdalītos pēc iespējas mazāk ūdeņraža. Ūdeņraža izdalīšanās pie katoda ir nevēlama ne tikai tādēļ, ka samazinās iznākums pēc strāvas ( $\gamma < 100\%$ ), bet arī tādēļ, ka ūdeņraža izdalīšanās dēļ var tikt iegūts porains metāls.

*Vidēji aktīvu metālu joni elektrolīzē izdalās vienlaicīgi ar ūdeņradi.*

**Anodprocesi šķīdumu elektrolīzē.** Pie katoda saņem elektronus (un līdz ar to reducēties) šķīdumu elektrolīzē var vai nu metāla joni, vai ūdens molekulas. Anodprocesu norisei ir trīs iespējas. Elektronus atdot (un līdz ar to oksidēties) var

- šķīdumā esošā elektrolīta anjoni,
- ūdens molekulas,<sup>1</sup> kurām oksidējoties pie anoda izdalās skābeklis:

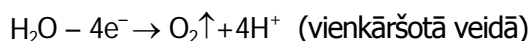


(redokssistēmas standartpotenciāls neitrālā vidē ir  $+0.82$  V),

- anoda materiāls, izņemot gadījumus, kad tiek izmantots inerts anods (platīna, grafiņa vai svina).

Šī iemesla dēļ izšķir elektrolīzi ar inerti anodu un elektrolīzi ar "šķīstošu" anodu.

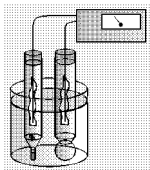
**Elektrolīze ar inerti anodu.** Ja anoda materiāls ir inerts, piemēram, platīns, tad jānosaka tikai, kura no šķīduma sastāvdaļām – izšķīdušās vielas anjoni vai ūdens – oksidēsies uz anoda. Salīdzinot izšķīdušās vielas anjonu veidoto redokssistēmu standartpotenciālus ar ūdens sadalīšanās reakcijas



standartpotenciālu, konstatēts, ka ūdens šķīdumu elektrolīzē vieglāk par ūdeni oksidējas visi skābekli nesaturošie anjoni, izņemot fluorīdjonu. Skābekli saturošie anjoni savukārt oksidējas grūtāk nekā ūdens. Aprakstot elektrolīzes procesus ar inerti anodu, jāatceras šādas likumsakarības.

*Šķīdumu elektrolīzē jāizšķir elektrolīze ar inerti anodu un elektrolīze ar "šķīstošu" anodu.*

<sup>1</sup> Sārmainā vidē saskaņā ar vienādojumu  $4\text{OH}^- - 4e^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  oksidējas hidroksīdjonu.

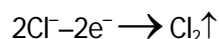


Ja elektrolīta anjons ir skābekli saturošs jons vai fluorīdjons, tad elektrolīzē ar inerti anodu pie anoda oksidēsies nevis anjons, bet ūdens molekulas un izdalīsies skābeklis.

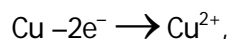
Ja elektrolīta anjons ir skābekli saturošs jons vai fluorīdjons, tad elektrolīzē ar inerti anodu pie anoda oksidēsies ūdens molekulas un izdalīsies skābeklis.

Ja elektrolīta anjons ir skābekli nesaturošs jons (izņemot fluorīdjonu), tad pie anoda oksidēsies anjons.

**Elektrolīze ar šķīstošu anodu.** Ja elektroda materiāls ir, piemēram, varš, kurš atrodas vara hlorīda šķīdumā, tad varš elektronus atdod vieglāk nekā hlorīdioni, tādēļ pie anoda reakcijas



vietā norisēs reakcija



t.i., oksidēsies varš, un tā joni pāries šķīdumā.

**Šķīdumu elektrolīzes piemēri.** Pirms konkrētu piemēru aplūkošanas apkoposim tās praktiskās atziņas, kuras guvām iepriekšējās nodaļās, lai varētu viegli noteikt, kādi procesi notiek pie katoda un anoda.

Atkarībā no metāla jona elektrolītā procesiem pie katoda ir 3 iespējas:

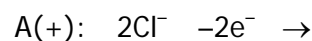
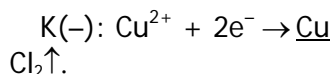
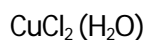
- ja metāls spriegumu rindā ir aiz ūdeņraža, tas izdalīsies pie katoda,
- ja metāls spriegumu rindā ir pirms mangāna, pie katoda izdalīsies ūdeņradis,
- ja metāls spriegumu rindā ir no mangāna līdz ūdeņradim, tad vienlaicīgi notiek metāla un ūdeņraža izdalīšanās.

Ja anods ir inerts, tad atkarībā no tā, kāds ir elektrolītā ietilpstošais anjons, procesiem pie anoda ir divas iespējas:

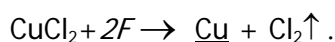
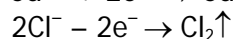
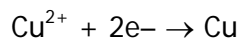
- ja anjons nesatur skābekli (izņemot fluorīdjonu), tad pie anoda oksidējas anjons,
- ja anjons satur skābekli vai arī ir fluorīdjons, pie anoda oksidēsies ūdens un izdalīsies skābeklis.

*Vara hlorīda šķīduma elektrolīze, anods inerts.* Pie katoda reducēsies vara joni un izdalīsies varš, jo varš metālu aktivitātes rindā ir aiz ūdeņraža.

Pie anoda oksidēsies hlorīdjons un izdalīsies hlors, jo hlorīdjons ir skābekli nesaturošs anjons:



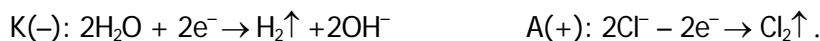
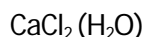
Summārais vienādojums:



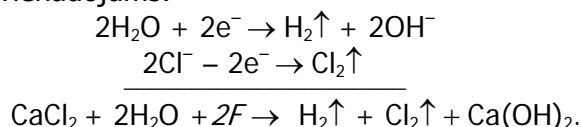
Pie katra no elektrodiem norisinās tikai viens process, tādēļ var veikt elektrolīzes produktu daudzuma aprēķinus ar Faradeja likumu

palīdzību.

*Kalcija hlorīda šķīduma elektrolīze, anods inerts.* Kalcijs ir aktīvs metāls, tādēļ pie katoda reducēties ūdens un izdalīsies ūdeņradis. Pie anoda savukārt izdalīsies hlors:

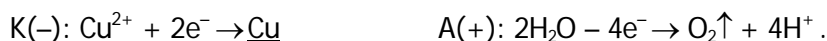
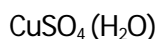


Summārais vienādojums:

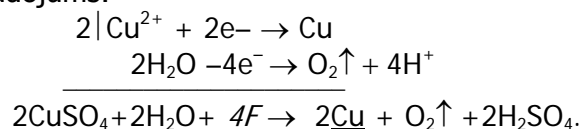


Kā redzam, kalcija hlorīda elektrolīzē pie katoda izdalās ūdeņradis, pie anoda – hlors, bet šķīdumā atliek kalcija hidroksīds. Visu triju elektrolīzes produktu daudzuma aprēķinus var veikt ar Faradeja likumu palīdzību.

*Vara sulfāta šķīduma elektrolīze, anods inerts.* Pie katoda izdalīsies varš. Pie anoda oksidēties ūdens molekulas un izdalīsies skābeklis, jo sulfāts jons ir skābekli saturošs anjons:

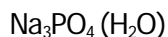


Summārais vienādojums:

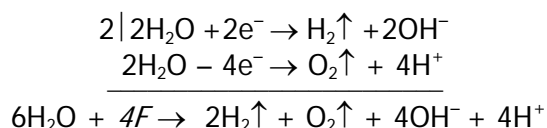


Pie katoda izdalās varš, pie anoda – skābeklis, bet šķīdumā atliek sērskābe. Visu triju produktu daudzuma aprēķinus var veikt ar Faradeja likumu palīdzību.

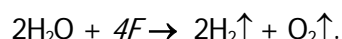
*Nātrija fosfāta šķīduma elektrolīze, anods inerts.* Pie katoda izdalīsies ūdeņradis, jo nātrijs ir aktīvs metāls. Fosfāts jons savukārt satur skābekli tādēļ pie anoda oksidēties ūdens molekulas un izdalīsies skābeklis.



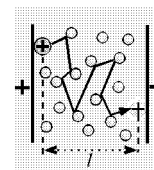
Summārais vienādojums:

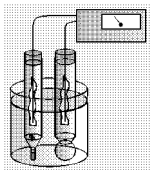


jeb, ņemot vērā, ka hidroksīdjoni un ūdeņraža joni veido ūdeni, pēc saīsināšanas



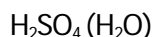
Kā redzam, šajā gadījumā faktiski notiek tikai ūdens elektrolīze.



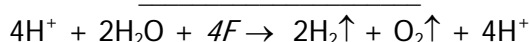
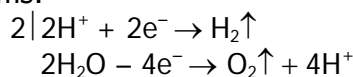


Izdalīto gāzu daudzumu var aprēķināt, izmantojot Faradeja likumus.

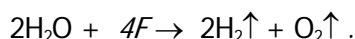
*Sērskābes šķīduma elektrolīze, anods inerts.* Šajā gadījumā elektrolīta – sērskābes – katjons ir ūdeņraža anjons, kurš arī reducēsies pie katoda. Pie anoda notiks ūdens molekulu oksidēšanās, izdaloties skābeklim:



Summārais vienādojums:

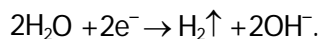
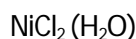


jeb pēc saīsināšanas,



Arī šoreiz faktiski ir notikusi tikai ūdens elektrolīze.

*Niķeļa hlorīda šķīduma elektrolīze, anods inerts.* Niķelis pieder pie vidēji aktīvo metālu grupas, tādēļ pie katoda vienlaicīgi reducēsies niķeļa joni un ūdeņraža joni. Pie anoda oksidēsies hlorīdjoni, jo tie nesatur skābekli.



Pie katoda vienlaicīgi notiek divi procesi, tādēļ summāro vienādojumu rakstīt nav jēgas. Arī izdalīto produktu daudzumus pie katoda nevar rēķināt pēc Faradeja likumiem.

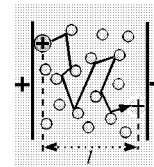
*Elektrolīze ar vara anodu.* Šajā gadījumā faktiski ir vienalga, kāds elektrolīts tiek ņemts šķīdumā – tā loma ir tikai tāda, ka tas palielina šķīduma elektrovadītspēju, un tādēļ šķīdums elektrolīzes laikā pārāk spēcīgi nesakarst.

Konkrētajā piemērā notiks anoda oksidēšanās – oksidēsies anoda materiāls varš – un radušies vara joni pāries šķīdumā. Pie katoda savukārt notiks to pašu vara jonu reducēšanās un izdalīsies varš:



Elektrolīzes rezultātā notiek tikai vara pārnese no viena elektroda uz otru. Šis process nav bezjēdzīgs – to izmanto vara un citu neaktīvo metālu rafinēšanai – attīrīšanai no aktīvāku metālu piemaisījumiem. Aktīvākie metāli, anoda materiālam oksidējoties, arī pāriet šķīdumā, taču, kamēr vien šķīdumā ir vara joni, aktīvākie metāli uz katoda izgulsnēties nevar.

### IX.3.3. ELEKTROLĪZĒ IZDALĪTĀ VIELAS DAUDZUMA APRĒĶINĀŠANA. FARADEJA LIKUMI



Angļu fiziķis Maikls Faradejs, pagājušā gadsimta trīsdesmitajos gados pētīdams elektrolīzes procesus, konstatēja, šādas likumības.

*Vielu masa, kas izdalās elektrolīzes procesā, ir proporcionāla caur elektrolītu izplūdušajam elektrības daudzumam.*

*Vienādi elektrības daudzumi dažādu elektrolītu šķīdumu elektrolīzē izdala ekvivalentus vielas daudzumus.*

Mūsu dienās tos saucam par **Faradeja likumiem**. Likumus apvienojot, var nonākt pie secinājuma, ka jebkuras vielas viena mola ekvivalentu izdalīšanai elektrolīzē ir nepieciešams vienāds elektrības daudzums. Šis elektrības daudzums ir  $F=96500$  C/mol, un to sauc par Faradeja konstanti. Uz elektroda izdalītās vielas masas aprēķināšanai var izmantot izteiksmi:

*Jebkuras vielas viena mola ekvivalentu izdalīšanai elektrolīzē ir nepieciešams vienāds elektrības daudzums (96500 kulonu).*

$$m = M_E \frac{q}{F} = M_E \frac{It}{F},$$

kur  $M_E$  – uz elektroda izdalītās vielas ekvivalentu molmasa,  
 $q$  – caurplūdušais elektrības daudzums, C,  
 $F$  – Faradeja konstante, C/mol,  
 $I$  – strāvas stiprums, A,  
 $t$  – laiks, s.

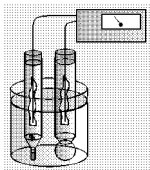
Reālos elektrolīzes procesos uz elektrodiem var norisināties arī dažādi blakusprocesi, tādēļ faktiski izdalītā vielas masa  $m'$  var izrādīties mazāka par masu  $m$ , kas aprēķināta pēc Faradeja likumiem. Tehnikā elektrolīzes procesus raksturo ar t.s. *iznākumu pēc strāvas*  $\gamma$ , kuru aprēķina šādi:

$$\gamma = \frac{m}{m'} \times 100\%.$$

### IX.3.4. ELEKTROLĪZES IZMANTOŠANA PRAKSĒ

Elektrolīzei ir liela nozīme metālu iegūšanā. Aktīvos metālus – sārmu un sārmzemju metālus, arī alumīniju un titānu iegūst kausējumu elektrolīzē. Neaktīvos metālus var iegūt, elektrolizējot šķīdumus, kuri iegūti, ķīmiski apstrādājot metālu rūdas.

Elektrolīzi izmanto metālu attīrīšanai (rafinēšanai). Šajā gadījumā neattīrītā metāla plāksni ņem par anodu, bet par katodu izmanto attīrīta tā paša metāla plānu plāksni. Elektrolīzes procesā uz katoda izgulsnējas metāls tīrā veidā. Metāli, kuru potenciāli ir negatīvāki par attīrāmā metāla potenciālu, arī oksidējas uz anoda



un pāriet šķīdumā, taču uz katoda neizdalās.<sup>1</sup> Metāli, kuru potenciāli ir pozitīvāki nekā attīrāma metāla potenciāls, savukārt anodprocesā neoksidējas, bet gan izgulsnējas trauka dibenā. Šādi rafinē varu, alvu, niķeli, zeltu, titānu un citus metālus.

Elektrolīzi izmanto *galvanotehnikā*. Metāla izstrādājumus elektrolītiski pārklāj ar cita metāla plānu kārtiņu (*galvanostēģija*, piemēram, niķelēšana, hromēšana). Šādi tiek iegūts pārklājums, kurš pasargā metāla izstrādājumu no korozijas un ļoti bieži vienlaikus piešķir tam arī glītu izskatu.

Elektrolītiski iegūst arī metāla vai nemetālisku priekšmetu precīzas kopijas – matricas (*galvanoplastika*). Ar šo paņēmienu izgatavo, piemēram, matricas skaņuplašu un citu izstrādājumu presēšanai.

Elektrolīzes procesiem ir arī citi izmantošanas veidi – metālapstrādē, metālu virsmas pulēšanā, arī elektronikā.

## IX.4. ŠĶĪDUMU ELEKTROVADĪTSPĒJA

**Jonu kustība elektriskajā laukā.** Elektrisko strāvu šķīdumos pārnes joni, nevis elektroni, kā tas notiek metālos,<sup>2</sup> tādēļ vispirms noskaidrosim, kā notiek jonu kustība šķīdumos elektriskā lauka iedarbībā.

Ja šķīdumu pakļaujam elektriskā lauka iedarbībai, katjoni (pozitīvie joni) uzsāk kustību katoda (negatīvais elektrods) virzienā, bet anjoni (negatīvie joni) – kustību anoda (pozitīvais elektrods) virzienā. Joni savā kustībā neskaitāmas reizes saduras ar šķīdinātāja molekulām un citiem joniem, tādēļ to kustība elektriskajā laukā nenotiek pa taisni, bet gan ir aprakstāma ar lauztu līniju.

Nav iespējams izsekot jona kustības patiesajam ceļam, tādēļ jona pārvietošanos elektriskajā laukā raksturo ar tā faktiski noietā ceļa projekciju uz elektriskā lauka virziena (sk. IX.11. att.). Jona kustības ātrumu  $v$ , kā jau parasti, atrod kā jona noietā ceļa / dalījumu ar laiku  $t$ :

$$v = \frac{l}{t}.$$

Jona kustības ātrumu nevar izmantot, lai salīdzinātu dažādu jonu pārvietošanas spējas elektriskajā laukā, jo tas ir atkarīgs ne tikai no paša jona īpašībām, bet arī no pieliktā elektriskā lauka

*Jona pārvietošanos elektriskajā laukā raksturo ar tā faktiski noietā ceļa projekciju uz elektriskā lauka virziena, jo jona kustības patiesajam ceļam izsekot nav iespējams.*

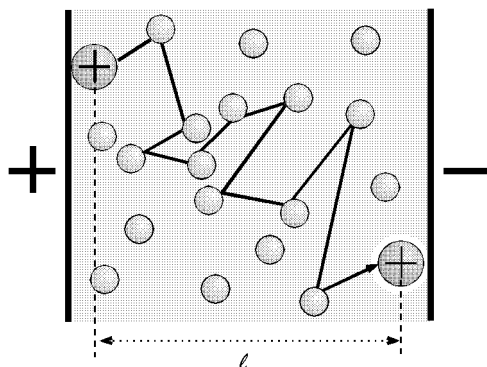
<sup>1</sup> Praksē nelieli šo metālu daudzumi tomēr uz katoda izdalās. Lai iegūtais metāls būtu tīrāks, šķīdumu elektrolīzes laikā maina, bet telpu starp katodu un anodu pārdala ar porainu membrānu.

<sup>2</sup> Šī iemesla dēļ šķīdumus reizēm dēvē par otrā veida vadītājiem, ar pirmā veida vadītājiem domājot metālus.



intensitātes. Jona kustības raksturošanai elektriskajā laukā izmanto citu lielumu – **jona kustīgumu**  $U$ , kuru atrod, dalot jona kustības ātrumu ar pieliktā elektriskā lauka intensitāti  $E$  (V/cm):

$$U = \frac{v}{E}.$$



IX.13. att. Jona kustība elektriskajā laukā

Jona kustīgumu ietekmē vairāki faktori.

1. Šķīduma viskozitāte. Jo tā lielāka, jo mazāks ir jona kustīgums.

2. Jona hidratācija. Tā kā jons pārvietojoties nes līdzīgu savu hidratāciju, likumsakarība ir acīm redzama – jo spēcīgāk hidratēts jons, jo tā kustīgums kļūst mazāks. Ir daži būtiski faktori, kuru ietekme uz jona kustīgumu izpaužas netieši – caur ietekmi uz jona hidratāciju.

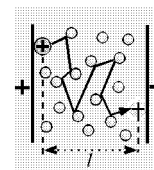
*Jona lādiņa zīme.* Katjoni vienmēr ir mazāk hidratēti nekā tāda paša izmēra anjoni. Parādību varam izskaidrot šādi. Joni hidratējas tādēļ, ka to lādiņš pievelk daļlādiņus ūdens molekulu galos. Anjonu gadījumā jona negatīvo lādiņu nes elektroni, bet elektronapvalks atrodas tuvu jona ārējai virsmai, tādēļ efektīvais lādiņš uz jona virsmas ir samērā liels un anjons spēcīgi piesaista ūdens molekulas. Tāda paša izmēra katjons ir pozitīvi lādēts un tā pozitīvo lādiņu nes atoma kodols, kurš, kā zināms, atrodas jona centrā, turklāt starp šo pozitīvo lādiņu un jona ārējo virsmu vēl atrodas negatīvi lādētais elektronapvalks. Šī iemesla dēļ uz katjona virsmas efektīvais pozitīvais lādiņš ir mazāks nekā efektīvais negatīvais lādiņš uz tāda paša izmēra anjona virsmas. Rezultātā katjons vājāk piesaista ūdens molekulas.

*Jona izmērs.* Jo lielāks ir jons, jo mazāka ir tā hidratācija. Elektrostatiskās pievilksnās spēks, kurš saista ūdens molekulas pie jona saskaņā ar Kulona likumu, ir aprēķināms šādi:

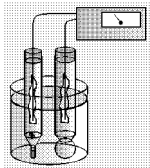
$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon \epsilon_0 r^2},$$

kur  $F$  ir elektrostatiskās pievilksnās spēks,  
 $q_1, q_2$  ir abu daļiņu lādiņi,  
 $r$  ir attālums starp daļiņām.

Kā redzam no izteiksmes, jo lielāks ir jona izmērs (rādiuss), jo vājāk tas pievelk ūdens molekulas, tādēļ lieli joni ir daudz vājāk hidratēti nekā mazi joni.



*Vairāku faktoru ietekme uz jona kustīgumu izpaužas netieši – caur ietekmi uz tā hidratāciju.*



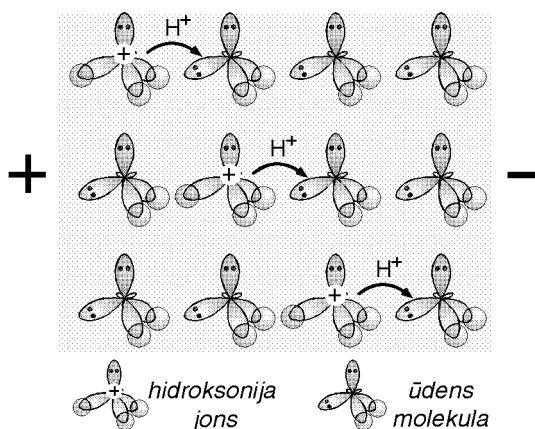
Ūdeņraža jons un hidroksīdjons ir daudz kustīgāki par citiem joniem, jo tie šķīdumā nelauž sev ceļu starp ūdens molekulām, bet gan pārvietojas "stafetes" veidā.

*Jona lādiņa lielums* – jo lielāks jona lādiņš, jo tas labāk hidratēts un līdz ar to jo mazāks tā kustīgums.

3. Temperatūra. Temperatūras iedarbība izpaužas caur vairākiem citiem faktoriem. No vienas puses, temperatūras paaugstināšana pastiprina ūdens molekulu siltumkustību, un tādēļ jons savā ceļā biežāk saduras ar ūdens molekulām, tādēļ kustīgumam vajadzētu samazināties. No otras puses, paaugstinot temperatūru, samazinās jona hidratācija un samazinās arī šķīduma viskozitāte, tādēļ jona kustīgumam vajadzētu pieaugt. Galu galā temperatūras iedarbība uz tiem faktoriem, kas jona kustīgumu palielina, izrādās spēcīgāka, tādēļ, paaugstinot temperatūru par 1 grādu, jona kustīgums pieaug par apmēram 2%.

4. Šķīduma koncentrācija. Jo tā lielāka, jo biežāk jons savā ceļā saduras ar pretējas zīmes joniem, tādēļ jona kustīgums palielinās, šķīdumu atšķaidot. Pietiekami mazās koncentrācijās jona kustīgums sasniedz savu maksimālo vērtību, kas ir katram jonam raksturīgs lielums un ko apzīmē ar  $U_{\infty}$  (jona kustīgums bezgalīgā atšķaidījumā).  $U_{\infty}$  lielumi lielākajai daļai pazīstamo jonu ir atrodami ķīmijas tabulās.

**Ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu anomālais kustīgums.** Ūdeņraža jona un hidroksīdjonu kustīgumi ir negaidīti lieli – tie pārsniedz citu jonu kustīgumus 8 – 10 reizi. Īpaši pārsteidzoši tas ir attiecībā uz ūdeņraža jonu, jo tā izmērs ir ļoti neliels, tādēļ tā kustīgumam lielās hidratācijas dēļ vajadzētu būt mazam. Ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu lielā kustīguma cēlonis ir tas, ka tiem atšķirībā no visiem pārējiem joniem, kuri lauž sev ceļu sadursmēs ar daudzām ūdens molekulām un citiem joniem, ir īpašs "stafetes" veida pārnese mehānisms, kurā protoni tiek pārnesti no vienas ūdens molekulas uz otru. (Arī hidroksīdjonu pārvietošanās galu galā reducējas uz protona pārnesei.)

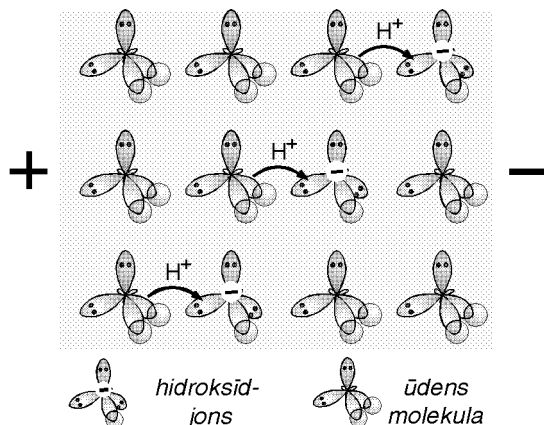
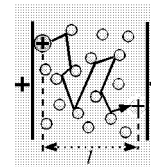


IX.14. att. Ūdeņraža jona pārvietošanās elektriskajā laukā

Ūdeņraža jons šķīdumā eksistē  $H_3O^+$  jona veidā, un tā pārvietošanās uz negatīvā elektroda pusi faktiski realizējas kā protona  $H^+$  pārnese uz blakusesošo ūdens molekulu, tad uz nākamo utt. (sk. IX.14. att.).

$OH^-$  jona pārvietošanās notiek sekojoši. 1. soli protons pārlec no blakusesošās ūdens molekulas uz  $OH^-$  jonu. Rezultātā hidroksīdjons

pārvēršas par ūdens molekulu, bet blakus esošā ūdens molekula – par hidroksīdjonu. Nākamajā solī atkal notiek protona pārnese no ūdens molekulas uz hidroksīdjonu, kuras rezultātā hidroksīdjons it kā pārvietojas par vienu pozīciju pozitīvā elektroda virzienā. Tātad  $\text{OH}^-$  jona pārnēsē faktiski pārvietojas protons, nevis  $\text{OH}^-$  jons, (sk. IX.15. att.).

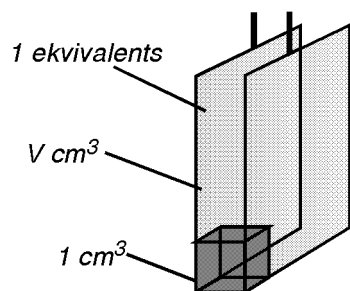


IX.15. att. Hidroksīdiona pārvietošanās elektriskajā laukā

Uz ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu anomālajiem kustīgumiem balstās viena no metodēm skābju un bāzu kvantitatīvajā analizē – konduktometriskā titrēšana.

### Elektrolīta ekvivalentā elektrovadītspēja

*Kāda elektrolīta ekvivalentā elektrovadītspēja ir tā vadītspēja, kas tiek novērota, ja viens ekvivalents šā elektrolīta izšķīdinātā stāvoklī atrodas starp 1 cm attālumā novietotiem elektrodiem (sk. IX.16. att.).*

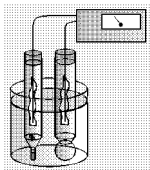


IX.16. att. Ilustrācija ekvivalentajai elektrovadītspējai

Saskaņā ar definīciju neatkarīgi no šķīduma koncentrācijas, mērot ekvivalento elektrovadītspēju, starp elektrodiem vienmēr atrodas vienāds daudzums vielas – 1 ekvivalents. Tā kā vienam un tam pašam vielas daudzumam ir vieglāk vadīt strāvu, ja šķīduma koncentrācija ir mazāka (joni savā ceļā retāk saduras), tad tas nozīmē, ka ekvivalentā elektrovadītspēja  $\lambda$  pieaug, šķīdumu atšķaidot. Ekvivalentas elektrovadītspējas atkarība no šķīduma koncentrācijas stipram elektrolītam (HCl) un vājam elektrolītam ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ir parādīta IX.17. attēlā.

Ekvivalentā elektrovadītspēja ir atkarīga no elektrolīta disociācijas pakāpes un no jonu kustīguma (bet līdz ar to arī no visiem

*Šķīdumu atšķaidot, ekvivalentā elektrovadītspēja pieaug, jo kā vienam un tam pašam vielas daudzumam ir vieglāk vadīt strāvu, ja šķīduma koncentrācija ir mazāka.*



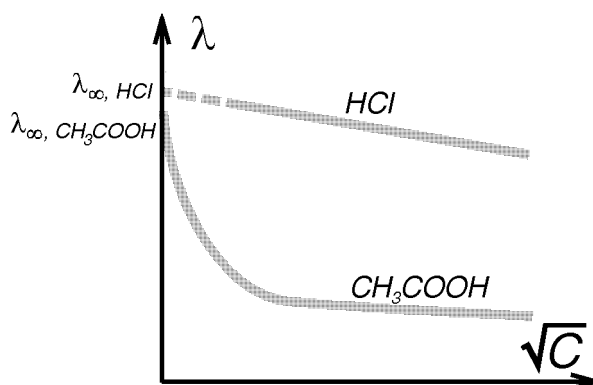
tiem faktoriem, kas jonu kustīgumu ietekmē). Stipram elektrolītam (piemēram, KCl) patiesā disociācijas pakāpe ir vienāda ar 1 jebkurā koncentrācijā, tādēļ ekvivalentās elektrovadītspējas nelielais pieaugums, šķīdumu atšķaidot, ir izskaidrojams ar jonu kustīguma pieaugumu. Vājam elektrolītam ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) lielā koncentrācijā  $\alpha$  ir ļoti maza, tādēļ arī  $\lambda$  ir maza.

Šķīdumu atšķaidot un koncentrācijai samazinoties, sākumā notiek neliels  $\lambda$  pieaugums, kuru izraisa gan disociācijas pakāpes pieaugums, gan kustīguma pieaugums.

Koncentrācijai samazinoties, disociācijas pakāpe pieaug saskaņā ar Ostvalda atšķaidījuma likumu:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}};$$

un ļoti mazās koncentrācijās  $\alpha$  sāk palielināties strauji, arī ļoti vājiem elektrolītiem lielos atšķaidījumos sasniedzot  $\alpha = 1$ .



IX.17. att. Ekvivalentās elektrovadītspējas atkarība no koncentrācijas stipram un vājam elektrolītam

Jebkura elektrolīta ekvivalentā elektrovadītspēja pietiekami lielā atšķaidījumā sasniedz savu maksimālo lielumu, ko sauc par *elektrolīta ekvivalento elektrovadītspēju bezgalīgā atšķaidījumā*  $\lambda_\infty$ , kura, šķīdumu atšķaidot, vairs nemainās. Lielumu  $\lambda_\infty$  ar abu elektrolīta jonu kustīgumiem bezgalīgā atšķaidījumā saista **Kolrausa likums**:

$$\lambda_\infty = F(U_\infty^+ + U_\infty^-),^1$$

kur  $F$  ir Faradeja konstante,  
 $U_\infty^+$  un  $U_\infty^-$  ir katjona un anjona kustīgums  
 bezgalīgā atšķaidījumā.

Tā kā jonu kustīgumi bezgalīgā atšķaidījumā ir eksperimentāli noteikti un atrodami ķīmijas tabulās,  $\lambda_\infty$  jebkuram elektrolītam var viegli aprēķināt.

<sup>1</sup> Jebkurā atšķaidījumā, kas nav bezgalīgs,  $\lambda < F(U^+ + U^-)$ , jo pretējas zīmes joni traucē cits cita kustību. Bezgalīga atšķaidījuma jēdziens faktiski nozīmē to, ka pretējas zīmes joni savā kustībā cits citu vairs netraucē.

**Elektrolītu disociācijas pakāpes un konstantes noteikšana, izmantojot elektrovadītspējas mērījumus.**

Elektrolīta ekvivalentā elektrovadītspēja  $\lambda$  noteiktas koncentrācijas šķīdumā ir proporcionāla tā disociācijas pakāpei:

$$\lambda = b \times \alpha,$$

kur  $b$  ir proporcionalitātes koeficients.

Bezgalīgā atšķaidījumā jebkura elektrolīta disociācijas pakāpe ir 1, bet tā ekvivalentā elektrovadītspēja ir sasniegusi  $\lambda_{\infty}$ :  $\alpha = 1$  un  $\lambda = \lambda_{\infty}$ , t.i.,  $\lambda_{\infty} = b \times 1$ .

Koeficients  $b$  faktiski ir elektrolīta ekvivalentā elektrovadītspēja bezgalīgā atšķaidījumā, tādēļ elektrolīta ekvivalento elektrovadītspēju un tā disociācijas pakāpi šķīdumā saista sakarība

$$\lambda = \lambda_{\infty} \times \alpha.$$

Šo sakarību var izmantot, lai no elektrovadītspējas mērījumiem atrastu elektrolīta disociācijas pakāpi. Elektrolīta ekvivalentā elektrovadītspēja  $\lambda$  tiek uzzināta mērījumu rezultātā.  $\lambda_{\infty}$  tiek aprēķināta, atrodot tabulās elektrolīta jonu kustīgumu un izmantojot Kolrausa likumu, tad disociācijas pakāpi  $\alpha$  var aprēķināt:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Stipriem elektrolītiem šādi atrastais lielums ir *šķietamā disociācijas pakāpe*, jo tiem, kā zinām, patiesā disociācijas pakāpe ir 1.

Vājiem elektrolītiem, kad ir atrasta disociācijas pakāpe  $\alpha$ , izmantojot Ostvalda atšķaidījuma likumu, var aprēķināt disociācijas konstanti:

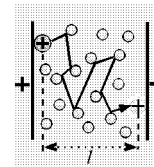
$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Elektrovadītspējas mērījumi ir viens no izplatītākajiem paņēmieniem elektrolītu disociācijas pakāpes eksperimentālai noteikšanai.

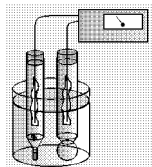
**Bioloģisko objektu elektrovadītspēja.** Cilvēka organisma audu elektrovadītspējas pētījumiem ir liela nozīme medicīnā. Tas saistīts gan ar elektrotraumu ārstēšanu, to iespējamo seku izpēti, gan arī ar audu elektrovadītspējas plašo izmantošanu fizioterapijā.

IX.1. tabula. Cilvēka organisma audu un bioloģisko šķidrumu iedalījums pēc to elektrovadītspējas

vada ļoti labi	asinis, limfa, urīns, žults, muguras smadzeņu šķidrums
vada labi	muskulji, galvas smadzeņu pelēkā viela
vada slikti	sirds, aknas, plaušas
vada ļoti slikti	taukaudi, kaulaudi
praktiski nevada	sausa āda



*Elektrovadītspējas mērījumus izmanto elektrolītu disociācijas pakāpes eksperimentālai noteikšanai.*



Organisma audi un bioloģiskie šķidrums pēc to elektrovadītspējas iedalīti grupās, kā redzams IX.1. tabulā. Līdzstrāvas un maiņstrāvas vadīšanas mehānisms (un līdz ar to arī bioloģiskā iedarbība) ir atšķirīgs.

*Līdzstrāvas vadīšana.* Uzliekot uz ķermeņa elektrodus un pieslēdzot tiem līdzspriegumu (vai zemas frekvences maiņspriegumu), sākumā vērojams strāvas impulss, kura intensitāte  $10^{-4}$  sekunžu laikā nokrītas 10 –1000 reizi. Šāda parādība izskaidrojama ar to, ka tūlīt pēc sprieguma pielikšanas pozitīvi lādētie joni un koloīddalīņas dodas uz katodu, negatīvi lādētie joni – uz anodu. Šī jonu kustība tad arī izsauc sākotnējo strāvas impulsu. Tā kā šūnapvalki ir necaurļaidīgi attiecībā pret lielāko daļu jonu, šie joni sablīvējas pie šūnapvalkiem, notiek polarizācija. Tālākajā strāvas vadīšanā praktiski piedalās tikai starpšūnu šķidrums. Līdzstrāvas un zemfrekvences maiņstrāvas vadīšana praktiski realizējas tikai caur sviedru dziedzeru porām, bet ne caur ādas šūnām.

*Augstfrekvences maiņstrāvas vadīšana.* Augstfrekvences maiņstrāvai šūnapvalki nav šķērslis, jo, ja maiņstrāvas frekvence ir pietiekami augsta, viena pusperioda laikā joni nepaspēj sablīvēties pie šūnapvalkiem, t.i., polarizācija nenotiek. Augstfrekvences maiņstrāvas vadīšana tādēļ realizējas gan caur šūnām, gan arī pa starpšūnu šķidrumu. Ja šūnu membrānas ir bojātas, līdzstrāvas un maiņstrāvas vadīšanā nav atšķirību.

*Katoda fizioloģiskā iedarbība.* Vienvērtīgie joni  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  ir kustīgāki par divvērtīgajiem, tie ātrāk sasniedz audus, kuri atrodas zem katoda. Pēc zināma laika audos zem anoda ir divvērtīgo jonu pārkums, bet zem katoda – vienvērtīgo jonu pārkums.  $Na^+$  un  $K^+$  joni zemkatoda audos irdina šūnapvalkus, tādējādi palielinot to caurlaidību. Šādi paaugstinātu audu caurlaidību var izmantot, lai ievadītu šūnās un audos zāļu preparātus, attiecībā pret kuriem parastos apstākļos šūnapvalki ir necaurļaidīgi. Šajā nolūkā attiecīgie preparāti jāuznes uz ādas zem katoda. Lietojot šo metodi, jāievēro, ka 1) elektroosmozes ceļā uz katodu pārvietojas ūdens, tādēļ zem katoda vērojama audu uzbrišana; 2) vielas, kas iekļūst šūnā, sākumā palielina šūnas uzbudināmību, bet tālākā iedarbība noved šūnu parabiozes stāvoklī, tādēļ procesa beigās poli jāapmaina vietām, jāatjauno normāls jonu sadalījums (līdz ar to atjaunojas arī normāls šūnu stāvoklis). Katodu lieto arī bez papildu preparātu ievadīšanas, lai atjaunotu audu (arī nervu) normālu darbību, ja tie pēc traumas ir parabiozes stāvoklī.

*Anoda fizioloģiskā iedarbība.* Divvērtīgo katjonu  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  pārkums, kas izveidojas zem anoda, samazina šūnu membrānu caurlaidību, tādējādi samazinot arī šūnu uzbudināmību. Anodu lieto, lai novērstu šūnu palielinātu uzbudināmību, piemēram, sāpju gadījumos.

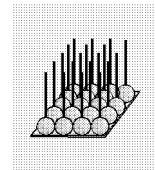
Kopēja elektroterapijas iezīme ir tā, ka elektriskās strāvas radītā lokālā jonu sadalījuma un pH izmaiņa paātrina vielu maiņu, sekmējot iekaisumu likvidēšanos, paātrina reģenerācijas un uzsūkšanās procesus.

## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Definējiet elektrodu un galvanisko elementu.
2. Kādēļ atsevišķā elektroda potenciālu tieši eksperimentāli izmērīt nav iespējams?
3. Kas ir indikatorelektrods, un kas ir salīdzināšanas elektrods?
4. Nosauciet tādu elektrodu piemērus, kurus parasti izmanto: a) par indikatorelektrodiem, b) par salīdzināšanas elektrodziem.
5. Pret kāda elektroda potenciālu tiek attiecināti visu pārējo elektrodu potenciāli?
6. Uzrakstiet Nernsta vienādojumu vispārīgā veidā.
7. Kas ir elektroda standartpotenciāls?
8. Ko sauc par pirmā veida elektrodu?
9. Miniet pirmā veida elektrodu piemērus, uzrakstiet to elektroķīmiskās reakcijas un Nernsta vienādojumus.
10. Kā no dažādu metālu pirmā veida elektrodu potenciālu lieluma var spriest par metālu aktivitāti?
11. Attēlojiet ūdeņraža elektroda shēmu, uzrakstiet tā elektroķīmisko reakciju un potenciāla izteiksmi.
12. Kādam nolūkam izmanto ūdeņraža elektrodu?
13. Ko sauc par ūdeņraža normālelektrodu?
14. Izmantojot par piemēru sudraba hlorīda elektrodu, izskaidrojiet otrā veida elektroda potenciāla rašanos, uzzīmējiet tā shēmu.
15. Izmantojot Nernsta vienādojumu, izvediet potenciāla izteiksmi otrā veida elektrodam.
16. Kas ir sāļu tiltiņš, un kādēļ tas nepieciešams?
17. Kas ir membrānas potenciāls? Kādēļ tas rodas?
18. Kā aprēķina membrānas potenciālu?
19. Kā rodas stikla elektroda potenciāls?
20. No kādiem komponentiem sastāv stikla elektroda potenciāls?
21. Kādēļ stikla elektroda potenciāls ir atkarīgs no tā šķīduma pH, kurā elektrods iegremdēts?
22. Kā stikla elektrodu izmanto pH mērīšanai?
23. Kas ir redokssistēma? Ko sauc par redokssistēmas oksidēto un reducēto formu?
24. Uzrakstiet tādu redokssistēmu piemērus: a) kurās abu formu savstarpējā pāreja notiek, tikai pievienojot vai atdotot elektronus, b) kurās abu formu savstarpējā pārejā piedalās arī ūdeņraža joni, hidroksīdjonu vai ūdens molekulas.
25. Ko sauc par redokselektrodu? Kāda ir platīna loma tajā?
26. Kā rodas redokselektroda potenciāls?
27. Kā redokselektroda potenciāls ir saistīts ar oksidētās un reducētās formas stiprumu?
28. Kas ir redokssistēmas standartpotenciāls?
29. Kā izmanto redoksstandartpotenciālus, lai noteiktu oksidēšanās – reducēšanās reakciju virzienu? Uzrakstiet piemērus.
30. Uzrakstiet potenciāla izteiksmes redokssistēmām:
  - a)  $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ / \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$ ,  $2\text{H}^+ / \text{H}_2$ ;
  - b)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;
  - c)  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ ,  $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ / \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
  - d)  $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ / \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S} / \text{S}^{2-}$ ,  $\text{S} + 2\text{H}^+ / \text{H}_2\text{S}$ ;
  - e)  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ ,  $\text{F}_2 / 2\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$ ;
  - f)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} / \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ .
31. Kurām no 27. jautājumā minētajām redokssistēmām potenciāls ir atkarīgs no šķīduma pH? Kā izpaužas šī atkarība?
32. Pamatojiet, kādēļ a) permanganāts skābā vidē ir spēcīgs oksidētājs, b) kādēļ hroma (VI) savienojumus no hroma (III) savienojumiem iegūst sārmainā vidē.
33. Aprēķiniet a) permanganāta redokssistēmas potenciālu, ja permanganātjonu koncentrācija ir 100 reizi lielāka par mangāna(II) jonu koncentrāciju, bet šķīduma pH=2, b) dihromāta redokssistēmas potenciāla vērtības dihromātjonu koncentrācijā 0,2 mol/l un hroma(III) jonu koncentrācijā 0,001 mol/l, ja pH=0 un ja pH=6.
34. Uzrakstiet sekojošu oksidēšanās – reducēšanās reakciju vienādojumus: a)  $\text{KMnO}_4$  reakcijām skābā vidē ar reducētājiem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ; b)  $\text{MnO}_2$  reakcijai ar  $\text{HCl}$ ; c)  $\text{KMnO}_4$  reakcijām neitrālā un bāziskā vidē ar reducētājiem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ; d)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  reakcijām skābā vidē ar reducētājiem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ; e)  $\text{PbO}_2$ (ciets) reakcijai skābā vidē ar  $\text{HCl}$ ; f)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (ciets) reakcijām sārmainā vidē ar  $\text{H}_2\text{O}_2$  un ar  $\text{Br}_2$ .
35. Kas ir elektrolīze?
36. Raksturojiet kausējumu elektrolīzi. Miniet piemērus.

37. Kādas ir galvenās grūtības kausējumu elektrolīzes praktiskā realizācijā?
38. Kādi procesi notiks pie katoda un anoda, un kāds būs reakcijas summārais vienādojums a) KBr, b) NaF, c) LiOH, d) AuCl<sub>3</sub> kausējumu elektrolīzē?
39. Kuri katodprocesī norisinās šķīdumu elektrolīzē atkarībā no šķīdumā esošā katjona dabas? Miniet piemērus visām katjonu grupām.
40. Kuri anodprocesī norisinās šķīdumu elektrolīzē atkarībā no anjona dabas? Miniet piemērus.
41. Paskaidrojiet, kas ir elektrolīze ar šķīstošu anodu un kur to izmanto. Dodiet piemērus.
42. Definējiet Faradeja likumus un paskaidrojiet to nozīmi. Kā var aprēķināt elektrolīzē izdalīto vielas daudzumu?
43. Kāda ir Faradeja konstantes fizikālā jēga?
44. Kādi procesī norisināsies uz katoda un anoda un kāds būs elektrolīzes summārais vienādojums, elektrolīzējot
- vara(II) hlorīda šķīdumu;
  - cinka bromīda šķīdumu;
  - kālija hlorīda šķīdumu;
  - nātrija hidroksīda šķīdumu;
  - sālsskābes šķīdumu;
  - litija sulfāta šķīdumu;
  - niķeļa sulfāta šķīdumu;
  - sērskābes šķīdumu.
45. Vara(II) hlorīda kausējuma elektrolīzē uz anoda izdalījās 17,2 l gāzes. Aprēķināt a) caurplūdušo elektrības daudzumu, ja iznākums pēc strāvas ir 100%, b) vielas masu, kas izdalījās uz katoda, c) strāvas stiprumu elektrolīzē, ja zināms, ka elektrolīzes process tika veikts 2 stundas.
46. Kālija sulfāta elektrolīzē uz katoda izdalījās 100 l gāzes. Kāda viela un kādā daudzumā izdalījās uz anoda?
47. Nātrija hlorīda šķīduma elektrolīzē izdalījās 700 l gāzes: a) kura viela un cik lielā daudzumā izdalījās uz katoda; b) cik gramu tīras sērskābes ir nepieciešams, lai neitralizētu šķīdumu, kas atlika pēc elektrolīzes?
48. No 500 ml niķeļa hlorīda šķīduma uz katoda jāizgulsnē viss niķelis. Cik ilgu laiku tas prasīs, ja vidējais strāvas stiprums ķēdē ir 3,2 A un procesa iznākums pēc strāvas ir 60%?
49. Caur cinka hlorīda šķīdumu 6 stundas un 20 minūtes plūda 4,8 ampērus stipra strāva. Ir zināms, ka cinka izdalīšanās procesa iznākums pēc strāvas ir 60%: a) cik gramu cinka izdalījās; b) vai hlora izdalīšanās procesam uz anoda ir tāds pats iznākums? Kāpēc?
50. Vara(II) sulfāta šķīduma elektrolīzē uz katoda izdalījās 7 kg vara. Cik kg nātrija hidroksīda nepieciešami, lai neitralizētu šķīdumu?
51. Kā notiek jonu kustība elektriskajā laukā? Kas ir jona kustīgums, un no kā tas atkarīgs?
52. Ar ko ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu pārvietošanās elektriskajā lauka atšķiras no visu citu jonu pārvietošanās?
53. Kas ir elektrolītu ekvivalenta elektrovadītspēja? Kā tā mainās līdz ar šķīduma atšķaidīšanu stipriem un kā – vājiem elektrolītiem?
54. Kā elektrovadītspējas mērījumus izmanto elektrolītu disociācijas pakāpes un disociācijas konstantes noteikšanai?





# X. VIRSMAS PARĀDĪBAS

## X.1. SORBCIJAS PROCESI

*Sorbcijas procesi ir tādi procesi, kuros viena viela uzsūc sevī (sorbē) otru vielu.*

Sorbcijas procesus sīkāk iedala šādos veidos.

**Absorbcija** ir process, kurā viena viela uzsūc otru vielu savā tilpumā. Piemēram, izlaižot slāpekļa un amonjaka maisījumu caur ūdens slāni, amonjaks tiek absorbēts un izkļiedēts ūdens tilpumā.

**Adsorbcija** ir process, kurā viela sorbē (uzsūc) otru, piesaistot to uz savas virsmas. Tā, piemēram, aktīvā ogle no etiķskābes ūdens šķīduma adsorbē (piesaista) etiķskābi, un etiķskābes molekulas novietojas uz ogles graudiņu virsmas.

Adsorbcijas norise ir atšķirīga atkarībā no tā, vai viela adsorbējas molekulu vai jonu veidā. Jonu adsorbcijai ir specifiskas īpatnības.

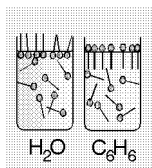
**Hemosorbcija** ir sorbcijas process, kurā viena viela ķīmiski piesaistās pie otras (veidojas kovalentās saites).

Lietojot terminu "adsorbcija", ar to turpmāk sapratīsim fizikālu adsorbciju – bez vielu ķīmiskas mijiedarbības. Fizikālu adsorbciju no hemosorbcijas var atšķirt pēc temperatūras ietekmes uz to. Temperatūras paaugstināšana vienmēr samazina fizikālu adsorbciju, jo, paaugstinoties molekulu siltumkustības intensitātei, tās atraujas no virsmas. Hemosorbcijas gadījumā turpretī temperatūras paaugstināšana parasti veicina procesu, jo hemosorbcija saistīta ar ķīmisku reakciju, bet reakcijas ātrums sildot pieaug.

Lai saprastu tālāko izklāstu, vispirms iepazīsimies ar dažiem terminiem. Par **adsorbentu** sauc vielu, kura uz savas virsmas piesaista otras vielas molekulas (vai jonus). Par **adsorbātu** (arī adsorbētīvu) sauc to vielu, kura piesaistās otras vielas virsmai. Tā, piemēram, ja notiek etiķskābes adsorbcija uz ogles, ogle ir adsorbents, bet etiķskābe – adsorbāts.

Notiekot adsorbcijas procesam, kurā vielas molekulas piesaistās adsorbenta virsmai, vienlaicīgi notiek arī **desorbcija** – adsorbāta molekulu atrašanās no adsorbenta virsmas. Sākumā adsorbcijas ātrums ir lielāks nekā desorbcijas ātrums, jo uz adsorbenta vēl ir ļoti maz adsorbāta molekulu. Pieaugot adsorbcijas lielumam, pieaug arī desorbcijas ātrums, līdz iestājas adsorbcijas līdzsvars – cik molekulu laika vienībā adsorbējas uz virsmas, tikpat arī desorbējas, un adsorbētās vielas daudzums tālāk laikā nemainās. Katrai adsorbāta

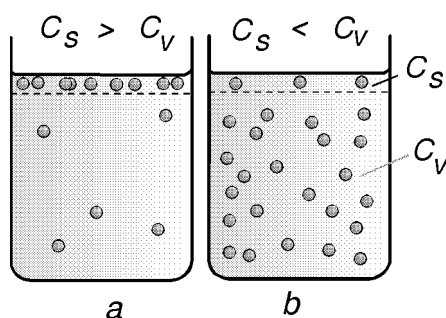
*Vienlaicīgi ar adsorbcijas procesu notiek arī pretējais process – desorbcija. Pēc zināma laika iestājas adsorbcijas līdzsvars, kurā abu procesu ātrumi ir vienādi, un tādēļ adsorbēto molekulu skaits laikā nemainās.*



koncentrācijai iestājas savs adsorbcijas līdzsvars – jo lielāka koncentrācija, jo vairāk adsorbāta molekulu atradīsies uz adsorbenta virsmas līdzsvara stāvoklī.

**Pozitīva un negatīva adsorbcija.** Adsorbciju var definēt arī kā *vienas vielas koncentrācijas maiņu otras vielas virsmas tuvumā*. Adsorbcija var notikt gan uz cietu vielu, gan šķidrums virsmām. Ja adsorbcija notiek uz cietas vielas virsmas, tad ar adsorbciju parasti saprot gāzu maisījumā vai šķīdumā esošas vielas piesaistīšanos cietās vielas virsmai.

Ja adsorbciju saprotam kā vienas vielas koncentrācijas maiņu otras vielas virsmas tuvumā, tad jākonstatē, ka adsorbcija var būt gan pozitīva, gan negatīva.



X.1. att. Pozitīva (a) un negatīva (b) adsorbcija

*Ja izšķīdušās vielas koncentrācija virsmas slānī ir lielāka nekā tilpumā, adsorbcija ir pozitīva, ja otrādi – negatīva.*

Lai pārliecinātos, ka ir iespējama gan pozitīva, gan negatīva adsorbcija, iedomāsimies izšķīdušās vielas adsorbciju uz šķidruma virsmas (sk. X.1. att.). Varam paņemt šķidruma paraugus gan no šķidruma tilpuma, gan no virsmas slāņa un tajos noteikt izšķīdinātās vielas koncentrāciju (attiecīgi  $C_V$  tilpumā un  $C_S$  virsmā). Ja  $C_S > C_V$  (viela labprātāk uzturas virsmas slānī nekā tilpumā), adsorbcija ir pozitīva; ja  $C_S < C_V$  (viela labprātāk uzturas tilpumā un "bēg" no virsmas slāņa), adsorbcija ir negatīva.

Mērot adsorbciju, tiek lietotas dažādas mērvienības, taču visas tās tādā vai citā veidā izsaka to, cik lielu adsorbāta daudzumu piesaistījis noteikts daudzums adsorbenta.

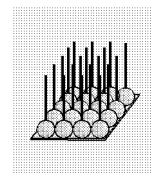
Ja iespējams noteikt adsorbenta virsmas lielumu (piemēram, kad adsorbcija notiek uz šķidruma virsmas), tad adsorbciju izsaka mērvienībās mol/m<sup>2</sup> vai g/m<sup>2</sup>, parādot, cik liels daudzums vai cik liela masa adsorbāta ir piesaistīta 1 m<sup>2</sup> lielai adsorbenta virsmai.

Cietu adsorbentu gadījumā īstais adsorbenta virsmas lielums nav zināms, jo virsmai ir negludumi, poras utt. Tādēļ cietā adsorbenta gadījumā adsorbciju izsaka vienībās mol/g vai g/g, parādot, cik liels adsorbāta daudzums vai cik liela adsorbāta masa piesaistīta viena grama adsorbenta virsmai.

## X.2. MOLEKULĀRĀ ADSORBCIJA

Ja viela adsorbējas molekulu veidā (*molekulārā adsorbcija*), tad atkarībā no tā, uz kādas robežvirsmas notiek adsorbcija, izšķir vairākus adsorbcijas veidus.

- Adsorbpcija robežvirsmā šķidrums – gāze. Šajā gadījumā robežvirsmā starp šķidrums un gāzi novietojas virsmaktīvo vielu (sk. tālāk) molekulas, kuras sākotnēji atradās šķīdumā.
- Adsorbpcija robežvirsmā šķidrums – šķidrums. Starp diviem savstarpēji nešķīstošu šķidrums slāņiem (piemēram, ūdens un benzols) novietojas virsmaktīvo vielu molekulas.
- Adsorbpcija robežvirsmā cietā viela – gāze. Uz cietās vielas virsmas adsorbējas gāzes molekulas.
- Adsorbpcija robežvirsmā cietā viela – šķīdums. No šķīduma uz cietas vielas adsorbējas izšķīdinātās vielas molekulas.

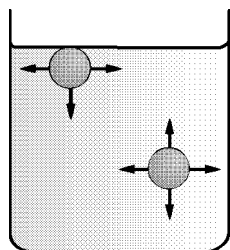


### X.2.1. ADSORBCIJA ROBEŽVIRSMĀ ŠĶIDRUMS – GĀZE

Šķidrums virsmā var adsorbēties izšķīdinātās vielas molekulas, ja tām piemīt virsmas aktivitāte (sk. tālāk.).

Šķidrums virsmas spēju piesaistīt izšķīdinātās vielas molekulas savukārt nosaka virsmas brīvā enerģija.

**Virsmas spraigums. Virsmaktīvās vielas.** Aplūkosim tīru šķīdinātāju un salīdzināsim tā molekulas stāvokli šķidrums tilpumā un virsmas slānī (sk. X.2. att.). Uz katru šķīdinātāja molekulu darbojas apkārtējo molekulu pievilkšanas spēks.



X.2. att. Šķīdinātāja molekulas stāvoklis tilpumā un uz virsmas

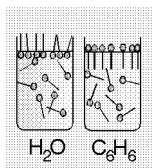
Uz tilpumā esošu molekulu šie spēki darbojas no visām pusēm vienādi, tādēļ tie savstarpēji cits citu kompensē. Molekulas stāvoklis virsmas slānī ir atšķirīgs. Uz šķidrums molekulu no gāzes puses neiedarbojas praktiski nekādi pievilkšanas spēki, jo gāze ir nesalīdzināmi retinātāka par šķidrums. Tādēļ tie pievilkšanas spēki, kas vērsti uz šķidrums iekšieni (X.2. attēlā – uz leju), nav kompensēti un šķidrums virsma cenšas sarauties. Nekompensētie spēki, kas darbojas uz virsmā esošu molekulu, rada **virsmas brīvo enerģiju**,  $\Delta G_s^1$  – šķidrums virsmas slāņa un tilpuma brīvās enerģijas atšķirība. Virsmas brīvās enerģijas lielums ir tieši proporcionāls virsmas laukumam, un šo proporcionalitāti varam pierakstīt sekojoši:

$$\Delta G_s = \sigma \cdot S .$$

Proporcionalitātes koeficientu  $\sigma$  sauc par **šķidrums virsmas spraigumu**.

*Šķidrums molekulu stāvoklis virsmas slānī ir atšķirīgs no to stāvokļa tilpumā – darbojas nekompensēti spēki, tādēļ virsmai piemīt virsmas brīvā enerģija.*

<sup>1</sup>  $\Delta G_s$  – šķidrums virsmas slāņa un tilpuma brīvās enerģijas starpība.



*Virsmas brīvo enerģiju var samazināt, vai nu samazinot virsmas lielumu, vai samazinot virsmas spraigumu.*

Kā zināms, patvaļīgi procesi dabā norisinās tajā virzienā, kurā samazinās brīvā enerģija. Virsmas brīvo enerģiju var samazināt, vai nu samazinot virsmas lielumu, vai samazinot virsmas spraigumu.

Jo vairāk sasmalcināta ir viela, jo lielāka tās virsma. Ņemot to vērā, kļūst saprotams, piemēram, kādēļ sīki miglas pilieniņi patvaļīgi saplūst lielos pilienos vai arī kādēļ benzola pilieniņi, kas izveidojušies, sakratot ūdeni ar benzolu, atkal saplūst kopā, veidojot atsevišķu slāni.

Pirms iepazīstamies ar to, kādā veidā virsmas spraigumu var samazināt, nedaudz vairāk iepazīsimies ar šo lielumu kā tādu.

No iepriekšējās izteiksmes redzam, ka virsmas spraigumu varam definēt kā brīvās enerģijas daudzumu, kas piemīt 1m<sup>2</sup> lielai šķidrums virsmai. Tā mērvienība ir:

$$[\sigma] = \frac{[E]}{[S]} = \frac{J}{m^2} .$$

Ievērojot, ka J = N·m, iegūstam arī

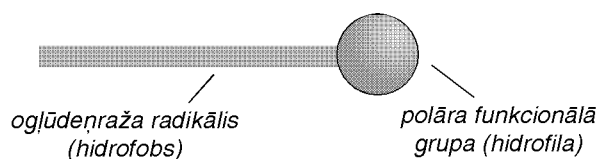
$$[\sigma] = \frac{N \times m}{m^2} = \frac{N}{m} .$$

No pēdējās izteiksmes varam izteikt otru iespējamo virsmas spraiguma definējumu: virsmas spraigums ir spēks, ar kādu cenšas sarauties 1m plata virsmas strēmele.

Ja šķīdumā izšķīdinām kādu vielu, tā virsmas spraigums mainās.

*Vielas, kas samazina šķīduma virsmas spraigumu, sauc par virsmaktīvām vielām.*

**Virsmaktīvo vielu (VAV) molekulu uzbūve.** Lai viela būtu virsmaktīva – spētu adsorbēties šķidrums virsmā, tai jābūt ar noteiktu molekulas uzbūvi. VAV parasti ir *difilas* organiskas vielas, kurās ietilpst gan nepolāra grupa, piemēram, ogļūdeņražu atlikumi – *hidrofobā daļa*, gan polāra grupa, piemēram, karboksilgrupa -COOH – *hidrofilā daļa*, ko shematiski attēlo šādi:

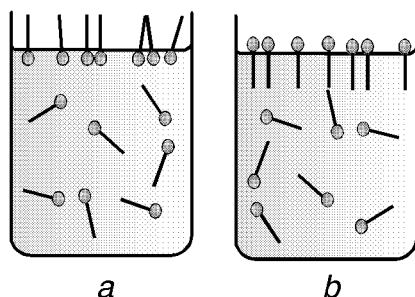


Šāda uzbūve ir, piemēram, organiskām skābēm R-COOH, spirtiem R-OH, amīniem R-NH<sub>2</sub>.

Lai saprastu, kādēļ vielas ar šādu molekulas uzbūvi ir virsmaktīvas, izanalizēsim situāciju, kāda rodas, ja VAV izšķīdina ūdenī. Ūdens ir polāra viela, tādēļ ūdens molekulas spēcīgi mijiedarbojas gan ar VAV molekulas polāro grupu, gan arī savā starpā. VAV molekulā ietilpstošais ogļūdeņraža atlikums savukārt ir nepolārs (hidrofobs). Tas traucē ūdens molekulu savstarpējo pievilksanos, tādēļ ūdens molekulas to izstumj ārā no šķidrums virsmā pieaug (notiek pozitīva adsorbcija), turklāt molekulas

*Virsmaktīvās vielas ir difilas organiskas vielas – tajās ietilpst hidrofobā daļa un hidrofilā daļa.*

virsmā nostājas tā, ka to polārās (hidrofilās) daļas ir ūdenī, bet nepolārās (hidrofobās) ārpusē.



X.3. att. Virsmaktīvo vielu molekulu orientācija:  
a – polāra šķīdinātāja virsmā; b – nepolāra šķīdinātāja virsmā

Ja izvēlamies nepolāru šķīdinātāju (benzolu), situācija ir pretēja (sk. X.3. att. b) – VAV molekulas virsmā nostājas tā, ka to nepolārās (hidrofobās) daļas ir vērstas uz šķīdinātāja pusi, bet polārās – uz āru. Virsmaktīvo vielu molekulu nokļūšana virsmas slānī samazina tur atrodošos šķīdinātāja molekulu skaitu, tādēļ arī samazinās šķīduma virsmas spraigums.

Virsmas aktivitāti apzīmē ar  $G$  un kvantitatīvi to definē kā virsmas spraiguma maiņu, kuru rada VAV koncentrācijas pieaugums par 1 mol/l:

$$G = -\frac{d\sigma}{dC} \approx -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}.$$

**Dažādu VAV virsmas aktivitātes salīdzinājums.** Pieaugot ogļūdeņraža atlikuma garumam, virsmas aktivitāte palielinās. Šo parādību nav grūti saprast, ņemot vērā, ka garāks ogļūdeņraža atlikums vairāk traucē ūdens molekulu savstarpējo pievilksanos un tādēļ vieglāk tiek izstumts no šķīduma tilpuma virsmā. Pētot karbonskābju homologu rindu, tika konstatēts, ka

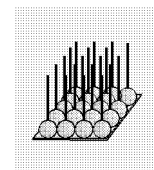
*vienvērtīgām karbonskābēm, alkilgrupas garumam pieaugot par vienu  $-CH_2-$  grupu, virsmas aktivitāte pieaug 3–5 reizes (Diklo–Traubes likumība).*

Salīdzinot VAV no dažādām vielu klasēm, to virsmas aktivitāti var novērtēt pēc šāda kritērija: *jo mazāka ir VAV šķīdība dotajā šķīdinātājā, jo lielāka tās virsmas aktivitāte.*

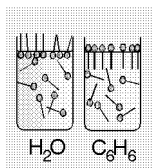
**Adsorbcijas lieluma aprēķināšana. Adsorbcijas izoterma.** Virsmaktīvo vielu adsorbcijas lielumu robežvirsmā šķidrums–gāze atrod pēc Gībsa vienādojuma:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \times \frac{d\sigma}{dC},$$

kur  $\Gamma$  – adsorbcijas lielums, mol/m<sup>2</sup>,  
 $C$  – VAV koncentrācija, mol/l,  
 $\sigma$  – šķīduma virsmas spraigums, J/m<sup>2</sup>,  
 $R$  – universālā gāzu konstante,  
 $T$  – absolūtā temperatūra, K.



VAV molekulu orientācija šķīduma virsmā ir atkarīga no šķīdinātāja. Polārā šķīdinātājā VAV hidrofilās grupas ir vērstas uz šķīduma pusi, bet hidrofobās uz āru. Nepolārā šķīdinātājā hidrofobās grupas ir vērstas uz šķīduma iekšpusi, bet hidrofilās grupas – uz āru.



Aptuvenos aprēķinos lieto mazliet atšķirīgu izteiksmi:

$$\Gamma = -\frac{\bar{C}}{RT} \times \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad (5a).$$

Šādā gadījumā nosaka  $\sigma$  diviem šķīdumiem ar atšķirīgām koncentrācijām  $C_1$  un  $C_2$ , atrod

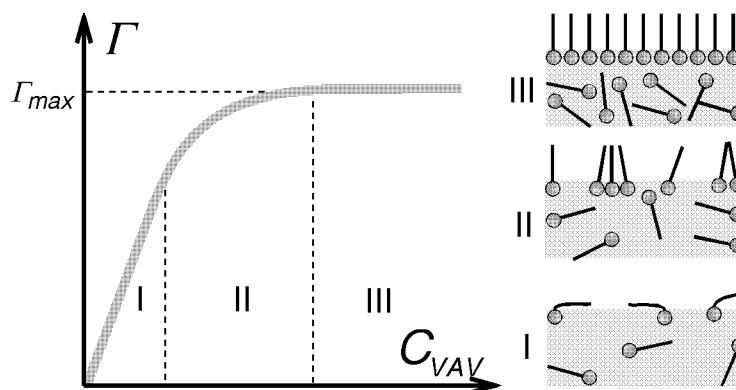
$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2, \quad \Delta C = C_1 - C_2 \quad \text{un} \quad \bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

un aprēķina adsorbcijas lielumu. Mīnusa zīme izteiksmē ir tādēļ, ka, notiekot pozitīvai adsorbcijai, virsmas spraigums samazinās (t.i.,  $\delta\sigma < 0$ ). Ja viela ir virsmasinaktīva (piemēram, NaCl), tās koncentrācijas palielināšana izraisa  $\sigma$  palielināšanos, un adsorbcija ir negatīva, respektīvi, virsmas slānī vielas koncentrācija ir mazāka nekā tilpumā.

Kā redzam no Gībsa vienādojuma, adsorbciju robežvirsmā šķidrums – gāze ietekmē šādi faktori:

- VAV koncentrācija, tai pieaugot, adsorbcija palielinās,
- temperatūra – tai pieaugot, adsorbcija samazinās,
- izšķīdinātās vielas virsmas aktivitāte – tai pieaugot, adsorbcija palielinās.

**Adsorbcijas atkarība no VAV koncentrācijas (adsorbcijas izoterma).** Par adsorbcijas izotermu sauc līkni, kas apraksta adsorbcijas atkarību no VAV koncentrācijas nemainīgā temperatūrā (sk. X.4. att.). Kā redzams, adsorbcijas izotermi ir 3 apgabali.

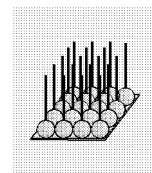


X.4. att. Adsorbcijas izoterma robežvirsmā šķidrums–gaiss

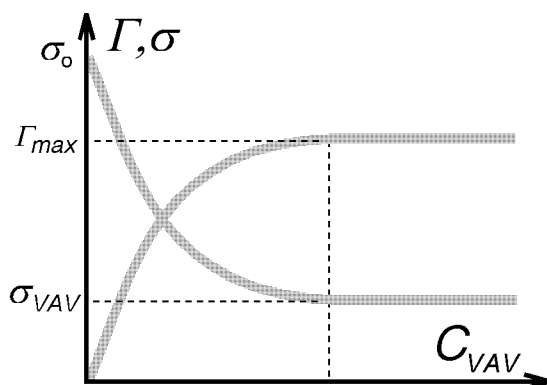
*I apgabals.* Kamēr VAV koncentrācija ir ļoti maza, gandrīz visa šķidrums virsma ir brīva, tādēļ  $\Gamma \sim C$ . Šādā situācijā VAV molekulas "guļ" uz šķidrums virsmas.

*II apgabals.* Lielākas VAV koncentrācijas gadījumā visa šķidrums virsma vairs nav brīva un VAV molekulas "meklē" vietu, kur adsorbēties, tādēļ līkne noliecas –  $\Gamma$  vairs nav proporcionāls koncentrācijai.

*III apgabals.* Ja VAV koncentrācija ir liela, visa šķidrums virsma jau ir aizņemta ar VAV molekulām, tādēļ koncentrācijas tālāka palielināšana vairs nepalielina adsorbciju – ir sasniegta maksimālā adsorbcija  $\Gamma_{max}$ . VAV molekulas šajā apgabalā vertikāli nostājušās cita citai blakus – izveidojas t.s. *Lengmīra žogs*.



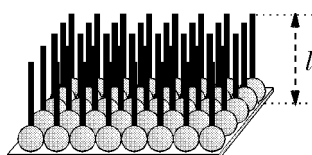
**Virsmas spraiguma un adsorbcijas izotermu savstarpējā sakarība.** X.5. attēlā attēlotas VAV šķidrums virsmas spraiguma un adsorbcijas atkarības no VAV koncentrācijas. Kad VAV koncentrācija tiecas uz 0, arī  $\Gamma$  tiecas uz 0, bet šķidrums virsmas spraigums  $\sigma$  tiecas uz tīra šķīdinātāja virsmas spraigumu  $\sigma_0$ . Palielinoties VAV koncentrācijai, virsmas spraigums samazinās, bet adsorbcija pieaug.



X.5. att. Virsmas spraiguma un adsorbcijas izotermu savstarpējā sakarība

Kad adsorbcija sasniedz  $\Gamma_{max}$  (izveidojas monomolekulārs VAV slānis uz virsmas),  $\sigma$  ir sasniedzis minimālo vērtību, kas atbilst tīras VAV virsmas spraigumam (ja tā ir šķidra viela).

**VAV molekulas garuma un šķēsgriezuma laukuma aprēķināšana.** Kad adsorbcija ir sasniegusi maksimālo lielumu  $\Gamma_{max}$ , visa šķidrums virsma ir noklāta ar VAV molekulām, kuras novietojas vertikāli (sk.X.6. att.).



X.6. att. Situācija uz robežvirsmas šķidrums-gaiss tad, kad adsorbcija ir sasniegusi maksimālo lielumu

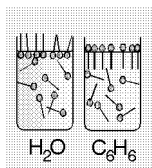
No maksimālā adsorbcijas lieluma varam uzzināt molekulu skaitu, kas aizņem noteiktu šķidrums virsmas laukumu  $S$ . Tā kā

$$\Gamma_{max} = \frac{n}{S},$$

kur  $n$  – VAV daudzums, mol,  
 $S$  – virsmas laukums,  $m^2$ ,

VAV molu skaits, kas atrodas virsmā, ir

$$n = \Gamma_{max} \cdot S.$$



Molekulas šķērsriezuma laukuma aprēķināšana pamatojas uz to, ka maksimālās adsorbācijas gadījumā visa virsma ir noklāta ar monomolekulāru adsorbāta slāni.

Molekulas garuma aprēķināšana pamatojas uz to, ka adsorbētās vielas masu izsaka divējādi: izmantojot maksimālo adsorbāciju un izmantojot vielas blīvumu.

Molekulu skaits, kas atrodas virsmā  $S$ , ir

$$N = n \cdot N_A = \Gamma_{max} \cdot S \cdot N_A \text{ molekulas/m}^2,$$

kur  $N_A$  – Avogadro skaitlis, mol<sup>-1</sup>.

Laukums, ko šķidrums virsmā aizņem viena VAV molekula  $S_0$ , ir atrodams, dalot visu virsmas laukumu  $S$  ar VAV molekulu skaitu  $N$ :

$$S_0 = \frac{S}{N} = \frac{S}{\Gamma_{max} \cdot S \cdot N_A} = \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot N_A}.$$

Iegūsim izteiksmi, kas dod iespēju atrast VAV molekulas garumu. Šajā nolūkā divos dažādos veidos izteiksim adsorbētās vielas masu. No vienas puses, adsorbētās vielas masu varam iegūt, reizinot VAV blīvumu  $\rho_{VAV}$  ar virsmas slāņa tilpumu. Tā kā virsmas slāņa biezums ir vienāds ar VAV molekulas garumu  $l$ , slāņa tilpums būs

$$V = S \cdot l,$$

bet adsorbētās VAV masa

$$m = V \cdot \rho_{VAV} = S \cdot l \cdot \rho_{VAV}.$$

No otras puses, vielas masu var izteikt kā tās daudzuma un molmasas reizinājumu. VAV daudzumu adsorbācijas slānī atrodam no  $\Gamma$  lieluma:

$$m = n \cdot M = \Gamma_{max} \cdot S \cdot M_{VAV}.$$

Tā kā ar abiem paņēmieniem jāiegūst viens un tas pats VAV masas lielums, abas masas varam pielīdzināt

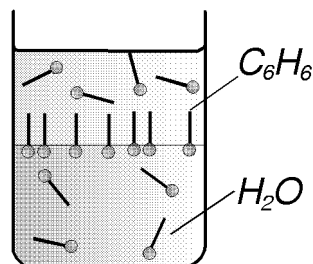
$$\rho_{VAV} \cdot S \cdot l = \Gamma_{max} \cdot S \cdot M_{VAV}$$

un izteikt VAV molekulas garumu:

$$l = \frac{\Gamma_{max} \times M_{VAV}}{\rho_{VAV}}.$$

### X.2.2. ADSORBCIJA ROBEŽVIRSMĀ ŠĶIDRUMS– ŠĶIDRUMS

Divu šķidrumu robežvirsmā VAV molekulas adsorbēsies tā, lai, to hidrofobā daļa būtu orientēta uz nepolārākā šķidrums pusi, bet hidrofilā daļa – uz polārākā šķidrums pusi.

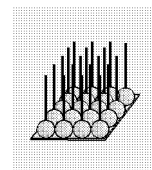


X.7. att. Virsmaktīvo vielu adsorbācija divu šķidrumu robežvirsmā

Ja, piemēram, par šķidrumiem izvēlēsimies ūdeni un benzolu, kuri savstarpēji nešķīst, benzols novietojas augšējā slānī (tā blīvums ir mazāks), bet ūdens – apakšējā. VAV molekulas šajā



robežvirsmā nostājas ar hidrofobo daļu uz benzola pusi, bet ar polāro grupu – uz ūdens pusi (sk. X.7. att.).



### X.2.3. ADSORBCIJA UZ CIETU VIELU VIRSMAS

Adsorbīcijai uz cietu vielu virsmas ir divi galvenie gadījumi – adsorbīcija cietas vielas–gāzes robežvirsmā un adsorbīcija cietas vielas–šķīduma robežvirsmā. Abiem šiem gadījumiem izoterma forma ir ļoti līdzīga, un tās aprakstīšanai izmanto Freindliha vai Lengmīra vienādojumu.

Adsorbīcija uz cietas vielas virsmas ir lielā mērā atkarīga no adsorbenta īpatnējās virsmas lieluma.

**Cietu vielu īpatnējā virsma.** Par vielas īpatnējo virsmu  $S_{ip}$  sauc vielas virsmas laukuma  $S$  attiecību pret tās tilpumu  $V$ :

$$S_{ip} = S/V.$$

Tās mērvienība SI sistēmā ir  $m^2/m^3 = 1/m$ . Cietas vielas īpatnējās virsmas lielumu var novērtēt, ja ir zināms daļiņu lineārais izmērs.

Kubiskas formas daļiņai, kuras šķautnes garums ir  $a$ , virsmas laukums ir  $S=6a^2$  (tai ir 6 skaldnes), bet tilpums  $V=a^3$ . Kubiskas daļiņas īpatnējā virsma ir:

$$S_{ip} = \frac{S}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a}.$$

Lodveida daļiņai savukārt

$$S=4\pi r^2 \text{ un } V = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

tādējādi lodveida daļiņai

$$S_{ip} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d},$$

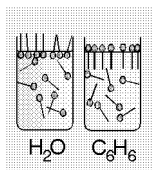
kur  $d$  – daļiņas diametrs.

*Cietas vielas virsma ļoti strauji pieaug, vielu sasmalcinot.*

X.1.tabula.  $1 \text{ cm}^3$  cietas vielas virsmas lieluma atkarība no daļiņu izmēra

Daļiņu lineārais izmērs $a$ (m)	Sistēmas, kurās šāds daļiņu izmērs ir novērojams	$1 \text{ cm}^3$ cietas vielas kopēja virsma	Salīdzinājums
$10^{-2}$	oļi	$6 \text{ cm}^2$	divlatu monētas virsma
$10^{-3}$	grants	$60 \text{ cm}^2$	piezīmju grāmatiņa
$10^{-5}$	suspensiju daļiņas	$600 \text{ cm}^2$	neliela galdiņa virsma
$10^{-7}$	lielākās koloīddaļiņas	$60 \text{ m}^2$	neliela dzīvokļa grīda
$10^{-9}$	mazākās koloīddaļiņas	$6000 \text{ m}^2$	1/2 futbola laukuma

Lode un kubs ir divi galējie gadījumi. Praktiski, sasmalcinot vielu, tiks iegūtas daļiņas, kuru forma ir neregulāri daudzskaldņi,



*Gāzes adsorbcijas lielumu uz cietas vielas virsmas visvairāk ietekmē cietās vielas virsmas lielums (t.i., sasmalcinātības pakāpe).*

t.i., formas ziņā tās būs kaut kur starp lodi un kubu. Kā redzējam, abos galējos gadījumos, dalot skaitli 6 ar daļiņas lineāro izmēru, varam uzzināt īpatnējās virsmas lielumu, tādēļ īpatnējās virsmas lieluma novērtēšanai šo pašu paņēmieni var izmantot jebkuras formas daļiņām.

X.1. tabulā parādīts, kā mainās virsmas lielums, ja ņemam 1 kubikcentimetru cietas vielas un to sasmalcinām līdz dažāda izmēra daļiņām. Sasmalcinot vielu, daļiņu virsma strauji pieaug un var kļūt stipri liela. Rezultātā pietiekami sasmalcināta cieta viela uz savas virsmas var adsorbēt lielu daudzumu citas vielas molekulu.

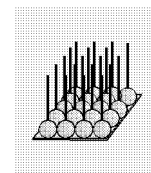
**Adsorbcija robežvirsmā cieta viela – gāze.** Cietas vielas un gāzes robežvirsmā adsorbējas gāzes molekulas. Adsorbcijas lielumu nosaka šādi faktori.

- Adsorbenta īpatnējās virsmas lielums. Jo lielāka  $S_p$ , jo lielāka adsorbcija, tādēļ adsorbentu ieteicams pēc iespējas vairāk sasmalcināt.
- Temperatūra. Jo augstāka temperatūra, jo vairāk gāzes molekulas iesaistās siltumkustībā, un adsorbcijas lielums kļūst mazāks.
- Gāzes spiediens (koncentrācija). Tam pieaugot, adsorbcija palielinās.
- Gāzes un adsorbenta daba. Uz polāriem adsorbentiem (piemēram, silikagela  $\text{SiO}_2$ ) labāk adsorbējas polāras gāzes, uz nepolāriem adsorbentiem – nepolāras.
- Salīdzinot dažādu gāzu adsorbciju uz viena un tā paša adsorbenta, konstatēts, ka labāk adsorbējas tās gāzes, kuras vieglāk sašķidrinas.

Cēlonis gāzes adsorbcijai uz cieta adsorbenta virsmas ir starpmolekulārie spēki – indukcijas, orientācijas vai dispersijas spēki, kuri darbojas starp gāzes molekulu un cietās vielas virsmu.

**Adsorbcija cietas vielas un šķīduma robežvirsmā.** Adsorbcijai cietas vielas un šķīduma robežvirsmā ir savas īpatnības, kuras nosaka apstākļi, ka kontaktā vienlaicīgi atrodas 3 vielas – adsorbents, šķīdinātājs un izšķīdusī viela. Praktiska jēga adsorbcijai šajā robežvirsmā ir tad, ja uz cietās vielas virsmas adsorbējas izšķīdinātā viela. Tas dod iespēju izdalīt izšķīdināto vielu no šķīduma (piemēram, lai atbrīvotos no kaitīgiem piemaisījumiem šķīdumā). Uz adsorbenta virsmas principā var adsorbēties gan izšķīdušās vielas, gan arī šķīdinātāja molekulas. Tā kā šķīdinātāja salīdzinājumā ar izšķīdināto vielu ir ļoti daudz, gadījumā ja uz adsorbenta virsmas var adsorbēties gan šķīdinātājs, gan izšķīdusī viela, adsorbenta virsmu praktiski aizņems šķīdinātāja molekulas un izšķīdinātājai vielai nebūs vietas, kur adsorbēties. Šī iemesla dēļ adsorbenta un šķīdinātāja dabai jābūt pretējai. Ja šķīdinātājs ir, piemēram, ūdens (polāra viela), tad adsorbents jāizvēlas hidrofobs (nepolārs), piemēram, ogle. Ja šķīdinātājs ir benzols (nepolārs), tad adsorbents jāizvēlas hidrofilis (polārs), piemēram, silikagels.

Aplūkosim konkrētu piemēru. Ja jāveic etiķskābes adsorbēšana no ūdens šķīduma, tad par adsorbentu jāizvēlas hidrofoba viela – ogle. Tādā gadījumā ūdens uz ogles virsmas neadsorbēsies un ogles virsmā varēs adsorbēties etiķskābe. (Ja šādā situācijā izvēlēsimies hidrofilu adsorbentu, piemēram, silikagelu  $\text{SiO}_2$ , tad tā virsmu pilnībā noklās ūdens molekulas un etiķskābei nebūs vietas, kur adsorbēties.) Savukārt, ja etiķskābes adsorbēšana būtu jāveic no benzola šķīduma, par adsorbentu jāizvēlas hidrofila (polāra) viela – silikagels. Tā kā benzols uz silikagela adsorbējas vāji, tā virsma paliek brīva etiķskābes adsorbēšanai. (Ja šajā gadījumā par adsorbentu ņemsim ogli (hidrofobu), tad ogles virsmu noklās benzola molekulas un etiķskābei nebūs kur adsorbēties.)



Kopumā izšķīdinātās vielas adsorbēšanu uz cietā adsorbenta no šķīduma ietekmē šādi faktori.

- Temperatūra. Jo tā augstāka, jo sliktāk noris adsorbēšana – molekulas vieglāk atraucas no adsorbenta virsmas.
- Izšķīdinātās vielas koncentrācija. Tai palielinoties, adsorbēšana palielinās.
- Adsorbenta un šķīdinātāja savstarpējās attiecības. Kā redzējam no tikko izklāstītā, adsorbenta un šķīdinātāja dabai jābūt savstarpēji pretējai, lai nenotiktu šķīdinātāja adsorbēšana un izšķīdinātājai vielai būtu kur adsorbēties.
- Adsorbēta (izšķīdušās vielas) un adsorbenta savstarpējās attiecības. Uz polāriem adsorbentiem labāk adsorbējas polāras vielas, uz nepolāriem – nepolāras. VAV var adsorbēties uz jebkura adsorbenta, jo VAV molekulu uzbūve ir difila. Piemēram, karbonskābe pie silikagela piesaistīsies ar karbonsilgrupu, bet pie ogles – ar ogļūdeņraža atlikumu (sk. X.8. att.).
- Izšķīdušās vielas (adsorbēta) un šķīdinātāja savstarpējās attiecības. Jo sliktāk viela šķīst izvēlētajā šķīdinātājā, jo labāk tā adsorbēsies uz cietās vielas virsmas.

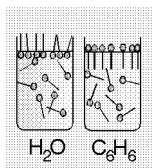
*Ja jāveic adsorbēšana no šķīdumiem uz cietā adsorbenta virsmas, tad jāraugās, lai šķīdinātāja un adsorbenta polaritāte būtu pēc iespējas atšķirīga.*

**Adsorbenta dabas noteikšana. Slapināšanas siltums.** Kā redzējam, lai realizētu adsorbēšanu no šķīdumiem, jāzina, vai adsorbents ir hidrofilis vai hidrofobs. To noskaidro, nosakot t.s. slapināšanas siltumu.

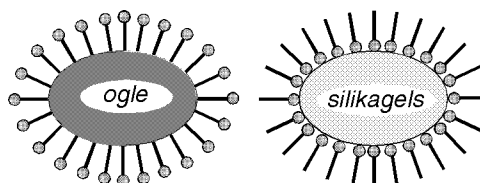
*Slapināšanas siltums ir siltuma daudzums, kas izdalās, pilnīgi saslapinot viena grama pulverveida adsorbenta virsmu.*

Slapināšanas siltums (to mēri J/g) raksturo šķīdinātāja un adsorbenta molekulu mijiedarbības intensitāti. Jo spēcīgāka ir mijiedarbība, jo lielāks siltuma daudzums izdalās. Slapināšanas siltumu izvēlētajam adsorbentam nosaka gan ar ūdeni, gan ar benzolu. Pēc tam šos lielumus salīdzina.

Ja  $Q_{\text{H}_2\text{O}} > Q_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , tad adsorbenta mijiedarbība ar ūdeni ir spēcīgāka nekā ar benzolu. Tātad adsorbents ir hidrofilis. Ja  $Q_{\text{H}_2\text{O}} < Q_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , adsorbenta mijiedarbība ar benzolu ir spēcīgāka nekā ar ūdeni. Tas ir hidrofobs adsorbents.



Tika novērots, ka pēc VAV adsorbcijas adsorbenta daba mainās uz pretējo – ogles virsma kļūst hidrofila, bet silikagela – hidrofoba. Šo parādību var izprast, aplūkojot X.8. attēlu.

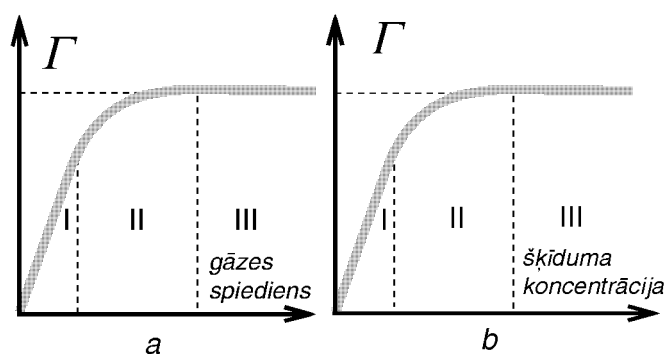


X.8. att. Ogles un silikagela virsma pēc VAV adsorbcijas

VAV adsorbcijas rezultātā hidrofoba adsorbenta virsma kļūst hidrofila, bet hidrofila adsorbenta virsma – hidrofoba.

Pie ogles virsmas, kura pati ir hidrofoba, VAV molekulas piesaistās ar nepolārajām daļām (ogļūdeņražu atlikumiem), bet to polārās grupas paliek vērstas uz āru. Tādēļ tad, kad visa ogles graudiņa virsma ir pārklāta ar VAV molekulām, tā ir kļuvusi hidrofila – tās īpašības tagad nosaka VAV polārās grupas. Savukārt pie silikagela virsmas VAV molekulas piesaistās ar polārajām grupām, un uz āru ir vērstas nepolārās VAV molekulu daļas, kuras tagad nosaka virsmas īpašības. Rezultātā pēc VAV adsorbcijas silikagela virsma ir kļuvusi hidrofoba.

**Adsorbcijas izoterma uz cietiem adsorbentiem.** Adsorbcijas izoterma būtiski neatšķiras gāzes un izšķīdušās vielas gadījumā (sk. X.9. att.).



X.9. att. Adsorbcijas izoterma: a – robežvirsmā cieta viela–gāze, b – robežvirsmā cieta viela–šķīdums

Adsorbcijas izotermām ir 3 apgabali – tiešā proporcionalitāte, kad adsorbenta virsma ir gandrīz brīva, noliekšanās, kad lielākā daļa virsmas ir aizņemta ar adsorbētām molekulām, un piesātinājums – kad visa virsma ir aizņemta.

Atšķirība starp adsorbcijas izotermu izskatu robežvirsmā cieta viela–gāze un robežvirsmā cieta viela–šķīdums ir vienīgi tā, ka pirmajā gadījumā adsorbciju attēlo atkarībā no gāzes spiediena, bet otrajā – no izšķīdinātās vielas koncentrācijas. Adsorbcijas izotermu varam sadalīt 3 apgabalos.

*I apgabalā* adsorbenta virsma vēl ir praktiski brīva, tādēļ, palielinot koncentrāciju (spiedienu), adsorbcija pieaug tai tieši proporcionāli.

*II apgabalā* liela daļa virsmas jau ir aizņemta, tādēļ, palielinot koncentrāciju, adsorbcijas pieaugums vairs nav tieši proporcionāls koncentrācijai – līkne sāk noliekties.

III apgabalā pilnīgi visa virsma jau ir aizņemta ar adsorbāta (gāzes vai izšķīdinātās vielas) molekulām, tādēļ tālāka koncentrācijas (spiediena) palielināšana vairs nemaina adsorbcijas lielumu, kurš jau ir sasniedzis savu maksimālo vērtību. Adsorbcijas izoterma matemātiskajam aprakstam var izmantot Freindliha vai Lengmīra vienādojumus.

### Freindliha vienādojums un tā konstanšu atrašana.

Freindliha vienādojums labi apraksta adsorbcijas izoterma II apgabalu. Tas ir praktiski lietojams vidējām adsorbāta koncentrācijām vai arī gadījumos, kad adsorbents porains. Jāievēro, ka Freindliha vienādojums nav iegūts, analizējot adsorbcijas procesa mehānismu, bet gan piemeklēts tā, lai tas labi aprakstītu izoterma II apgabalu. Freindliha vienādojuma izteiksme ir šāda:

$$\Gamma = k \cdot p^{1/n} \text{ (gāzes adsorbcijai) un}$$

$$\Gamma = k \cdot C^{1/n} \text{ (izšķīdusās vielas adsorbcijai),}$$

kur  $\Gamma$  – adsorbcija, mol/g,

$p$  – gāzes līdzsvara spiediens, Pa,

$C$  – izšķīd. vielas līdzsvara koncentrācija, mol/l,

$k$  un  $1/n$  – empiriskas konstantes.

Freindliha vienādojums ir uzrakstīts, pamatojoties uz izoterma II apgabala līdzību ar parabolu. Šis vienādojums neder izoterma I apgabalam, jo vienādojuma matemātisko formu nevar pārveidot par tiešu proporcionalitāti mazās koncentrācijās (spiedienos). Piemēram, ja  $n=2$ , tad adsorbcija ir proporcionāla  $C^{1/2}$ , t.i., koncentrācijas kvadrātsaknei, nevis pašai koncentrācijai. Vienādojums neder arī izoterma III apgabalam, jo tas neparedz nemainīgu  $\Gamma$  vērtību, ja koncentrācija ir liela. Šī vienādojuma lietošanu nosaka tas apstākļi, ka reālā situācija visbiežāk atbilst tieši izoterma II apgabalam, bet Lengmīra vienādojums (sk. tālāk) tieši šo apgabalu apraksta visnprecīzāk.

Ja esam izpētījuši kādas konkrētas vielas adsorbciju uz konkrēta adsorbenta, tad jāatrod Freindliha vienādojuma konstantes  $k$  un  $1/n$ , lai pēc tam varētu pēc vienādojuma atrast  $\Gamma$  vērtības. Freindliha vienādojuma konstanšu atrašanai vispirms vienādojums jāpārveido par taisnes vienādojumu.

To izdara, vienādojuma abas puses logaritmējot:

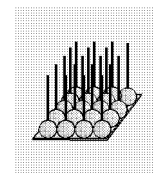
$$\lg \Gamma = \lg (k \cdot C^{1/n}) \quad \text{jeb}$$

$$\lg \Gamma = \lg k + \lg C^{1/n} \quad \text{jeb}$$

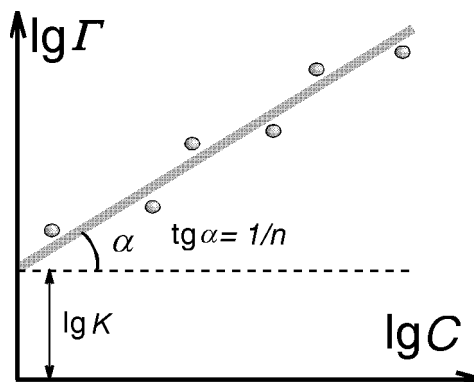
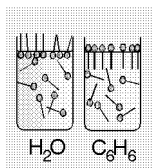
$$\lg \Gamma = \lg k + \frac{1}{n} \cdot \lg C.$$

Iegūtais vienādojums ir  $y=ax+b$  tipa taisnes vienādojums, kur  $y$  ir  $\lg \Gamma$ ,  $x$  ir  $\lg C$ ,  $a$  ir  $1/n$ , bet  $b$  ir  $\lg k$ .

Eksperimenta rezultātus atliek grafikā koordinātēs  $\lg \Gamma = f(\lg C)$  (sk. X.10. att.).



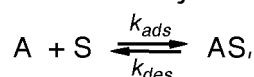
*Freindliha vienādojums labi izmantojams izoterma II – noliekšnās – apgabalā.*



X.10. att. Freindliha vienādojuma konstanšu grafiska noteikšana

Ja taisnes vienādojumā  $y=ax+b$  ievietosim  $x=0$ , tad  $y=b$ , t.i., grafiks no  $y$  ass atšķēļ nogriezni, kas vienāds ar  $b$ , t.i., šajā gadījumā ar  $\lg K$ . Taisnes virziena koeficientu  $a$  (šajā gadījumā  $1/n$ ) atrod kā tā leņķa tangensu, ko grafiks veido ar abscisu ( $x$ ) asi.

**Lengmīra vienādojums.** Lengmīra vienādojums ir iegūts no adsorbcijas līdzsvara, izmantojot to, ka līdzsvarā adsorbcijas un desorbcijas ātrums ir vienāds. Adsorbcijas līdzsvaru var attēlot šādi:



kur  $A$  – adsorbētā molekula,  
 $S$  – brīva vieta adsorbenta virsmā,  
 $k_{ads}$  un  $k_{des}$  – adsorbcijas un desorbcijas ātruma konstantes.

Lengmīra vienādojuma pieraksts gāzes adsorbcijai ir šāds:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{p}{K + p},$$

kur  $\Gamma$  – adsorbcija, mol/g  
 $\Gamma_{max}$  – maksimālā adsorbcija, mol/g  
 $p$  – gāzes līdzsvara spiediens, Pa  
 $K$  – Lengmīra vienādojuma konstante,  
 $K = (k_{ads}/k_{des})$ .

Izšķīdinātās vielas adsorbcijas gadījumā spiediena  $p$  vietā rakstāma koncentrācija  $C$ .

Lengmīra vienādojums matemātiski ir analogs Mihaelisa–Mentenas vienādojumam, tādēļ arī tā analīze ir līdzīga.

1. Ja adsorbāta koncentrācija (spiediens) ir ļoti maza, t.i.,  $C \ll K$ , vienādojuma saucējs  $K+C \approx K$ , tādēļ saucējā  $C$  varam atņemt:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{C}{K} = \frac{\Gamma_{max}}{K} \cdot C$$

Tā kā  $\Gamma_{max}$  un  $K$  abi ir konstanti lielumi, iegūtais vienādojums parāda, ka adsorbcija ir tieši proporcionāla adsorbāta koncentrācijai, t.i., der izoterma I apgabalam.

2. Ja adsorbāta koncentrācija (spiediens) ir ļoti liela, t.i.,  $C \gg K$ , tad vienādojuma saucējā  $K+C \approx C$  un varam atņemt  $K$ , tādēļ

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{C}{C} = \Gamma_{max}.$$

Lengmīra vienādojums labi apraksta adsorbcijas izoterma I un III apgabalu.

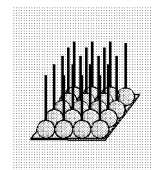
Kā redzams, vienādojums lielas adsorbāta koncentrācijas (spiediena) gadījumā parāda, ka adsorbcija kļūst maksimāla un nav tālāk atkarīga no adsorbāta koncentrācijas. Tātad šajā gadījumā tas der izotermas III apgabalam.

3. Ja izvēlēsimies adsorbāta koncentrāciju, kas vienāda ar konstanti  $K$ , tad saucējā  $K$  vietā varam vēlreiz ierakstīt  $C$ :

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{C}{C + C} = \frac{\Gamma_{max}}{2}.$$

Tas nozīmē, ka konstante  $K$  rāda, kādā adsorbāta koncentrācijā adsorbcija sasniedz pusi no maksimālās.

Kā redzējām no tikko izdarītās Lengmīra vienādojuma analīzes, vienādojums apraksta adsorbcijas izotermu visos trijos tās apgabalos. Tomēr II apgabalā adsorbciju var aprakstīt precīzāk, izmantojot Freindliha vienādojumu.



### X.3. JONU ADSORBCIJA

Iepriekšējā paragrāfā aplūkojām molekulāro adsorbciju, t.i., iespējamus gadījumus, kad viela adsorbējas molekulu veidā. Jonu adsorbcijai atšķirībā no molekulārās ir savas īpatnējas likumsakarības. Jonu adsorbcijai izšķir divus galvenos gadījumus, kuri principiāli atšķiras viens no otra.

*Jonapmaiņas adsorbcija*, kura pamatojas uz to, ka viena veida joni no šķīduma apmainās ar cita veida joniem, kuri sākotnēji atradās speciālā adsorbentā – jonītā.

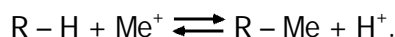
*Jonselektīvā adsorbcija*, kura notiek uz nešķīstošu jonu tipa savienojumu (piemēram, sāļu) kristālu virsmām un kuras rezultātā var izveidoties koloidālie šķīdumi.

**Jonapmaiņas adsorbcija.** Jonapmaiņas adsorbcija notiek uz speciālām vielām – **jonītiem** jeb jonapmaiņas sveķiem.

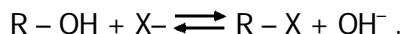
*Jonīti ir ūdenī nešķīstoši polimēri, kuri satur tādas funkcionālās grupas, kas ir spējīgas apmainīt jonus ar apkārtējo šķīdumu.*

Atkarībā no tā, vai jonīts spēj ar šķīdumu apmainīt katjonus vai anjonus, jonītus iedala *katjonītos* un *anjonītos*.

Katjonītos tipiskākās funkcionālās grupas ir  $-\text{SO}_3\text{H}$  un  $-\text{COOH}$ , kuras spēj apmainīt  $\text{H}^+$  jonus pret citiem katjoniem, tādēļ katjonītu vispārējā veidā pieraksta  $\text{R}-\text{H}$  un tam raksturīgo jonapmaiņas reakciju attēlo šādi:



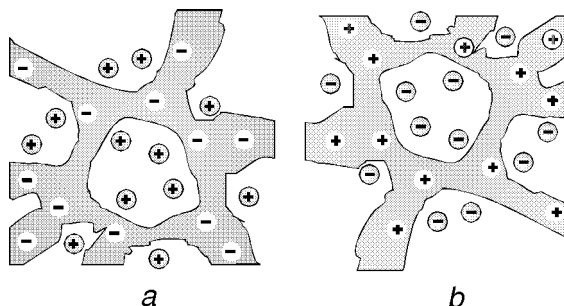
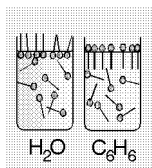
Anjonītos ir bāziskas funkcionālās grupas, kas spēj apmainīt  $\text{OH}^-$  jonu ar šķīdumā esošiem anjoniem, tādēļ anjonītu vispārīgā veidā pieraksta kā  $\text{R}-\text{OH}$  un tam raksturīgo jonapmaiņas reakciju kā:



Katjonīta un anjonīta struktūra attēlota X.12. attēlā.

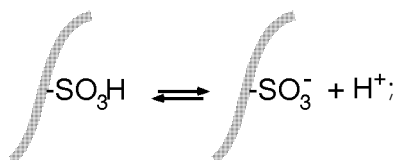
*Jonīti ir ūdenī nešķīstoši polimēri. Tie satur tādas funkcionālās grupas, kas spēj apmainīt jonus ar apkārtējo šķīdumu.*

*Katjonītos ir skābas funkcionālās grupas, kas šķīdumā esošos metālu jonus apmaina ar ūdeņraža joniem. Anjonītos ir bāziskas funkcionālās grupas, kas šķīdumā esošos skābju atlikumu jonus apmaina pret hidroksīdjoniem.*



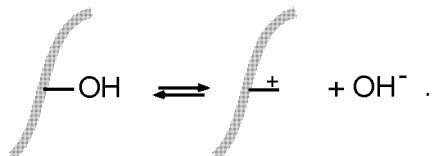
X.12. att. Jonītu struktūras attēlojums: *a* – katjonīts; *b* – anjonīts

Kā redzams attēlā, katjonītu gadījumā negatīvie lādiņi pieder porainajai polimēra struktūrai, tiem atbilstošie katjoni – ūdeņraža vai metāla joni atrodas poru iekšienē esošajā šķīdumā. Piemēram, katjonīts, kura uzbūvē ietilpst sulfogrupa ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), to piepildot ar šķīdumu, disociē:



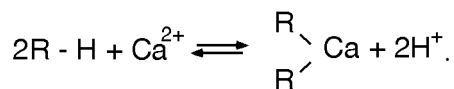
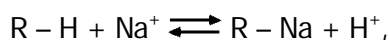
turklāt negatīvais jons paliek saistīts ar polimēra ķēdi, bet ūdeņraža jons pāriet šķīdumā, kas piepilda katjonīta poras.

Anjonītiem savukārt polimēra struktūrai pieder pozitīvie lādiņi, bet tiem atbilstošie  $\text{OH}^-$  joni pāriet poru iekšējā šķīdumā:



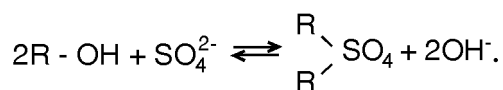
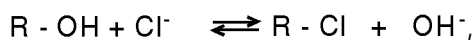
Jonapmaiņas adsorbīcijai piemīt divas ļoti būtiskās īpatnības:

1. Jonapmaiņas adsorbīcija noris ekvivalentos daudzumos, respektīvi, metāla jonam piesaistoties pie katjonīta, šķīdumā pāriet tik liels  $\text{H}^+$  jonu skaits, cik liels ir metāla jonu lādiņš, piemēram:



*Jonu apmaiņa notiek ekvivalentos daudzumos, tādēļ to var izmantot arī jonu koncentrācijas noteikšanai.*

Tieši tāpat, skābes atlikuma jonam piesaistoties pie anjonīta, šķīdumā pāriet tik liels  $\text{OH}^-$  jonu skaits, cik liels ir skābes atlikuma jona lādiņš:



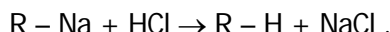
Izmantojot šo īpašību, gadījumā ja nepieciešams noteikt kopējo metāla jonu daudzumu šķīdumā, nav jāanalizē katrs metāla jons



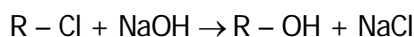
atsevišķi, bet pietiek šo šķīdumu izlaist caur jonītu un pēc tam titrēt šķīdumā pārgājušos  $H^+$  jonus ar sārnu.

Analoģiski, lai noteiktu kopējo anjonu saturu šķīdumā, var šķīdumu izlaist caur anjonītu un pēc tam titrēt radušos  $OH^-$  jonus ar skābi.

2. Jonapmaiņas adsorbpcija ir apgriezeniska. Tas nozīmē, ka jonīts netiek neatgriezeniski sabojāts ar to, ka tā  $H^+$  joni (katjonītam) vai  $OH^-$  joni (anjonītam) tiek nomainīti attiecīgi ar metāla vai skābes atlikumu joniem. Ja katjonītu, kurā  $H^+$  joni nomainīti ar metālu joniem, izmazgā ar lielas koncentrācijas skābes šķīdumu, jonapmaiņa notiek pretējā virzienā:



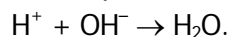
Jonīts tiek reģenerēts savā iepriekšējā stāvoklī un var tikt no jauna izmantots apmaiņas adsorbpcijai. Analoģiski ar skābes atlikuma joniem piesātinātu anjonītu jāizmazgā ar lielas koncentrācijas sārma šķīdumu, tad tas reģenerēsies savā iepriekšējā stāvoklī



un var atkal tikt izmantots.

Jonapmaiņas adsorbpciju var izmantot šādiem nolūkiem.

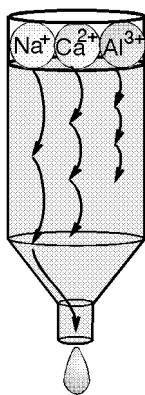
1. Ūdens attīrīšanai. Ūdeni vispirms izvada caur kolonnu ar katjonītu, kurā visi metālu joni tiek nomainīti ar  $H^+$  joniem. Pēc tam ūdeni izvada caur kolonnu ar anjonītu – un visi skābju atlikumu joni tiek nomainīti ar  $OH^-$  joniem. Ūdeņraža un hidroksīda joni izreaģē savā starpā:



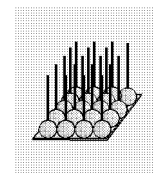
un tiek iegūts tīrs ūdens. Šo paņēmieni lieto ūdens destilācijas vietā gadījumos, kad vajadzīgs tīrs, bet ne obligāti sterils ūdens, piemēram, uz kuģiem dzeramā ūdens iegūšanai no jūras ūdens, kā arī laboratorijās. Jonītus pēc tam reģenerē un lieto no jauna.

2. Ūdens cietības noteikšanai. Lai noteiktu kopējo ūdens cietību, izmanto to, ka jonapmaiņa notiek ekvivalentos daudzumos (sk. iepr. nod.), – ūdeni izvada caur katjonītu un summāro metāla jonu daudzumu nosaka, titrējot ūdeni pārgājušos  $H^+$  jonus ar sārnu.

3. Metālu jonu praktiskai atdalīšanai. (*jonapmaiņas hromatogrāfija*).

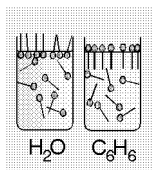


X.13. att. Dažādu metālu jonu vienādā laikā noietais ceļš caur jonītu



*Jonītus pēc piesātināšanās ar joniem no šķīduma var reģenerēt un izmantot daudzkārt. Katjonītus reģenerē ar skābi, anjonītus – ar sārnu.*

*Dažādu metālu joni caur jonīta slāni pārvietojas ar dažādu ātrumu. To izmanto dažādu metālu jonu atdalīšanai.*



*Uz nešķīstošu sāļu kristālu virsmām adsorbējas tie joni, kas ietilpst kristālrežģa sastāvā vai arī ar kristālrežģa sastāvā esošo pretējas zīmes jonu veido nešķīstošu savienojumu.*

*Koloidālie šķīdumi veidojas jonoselektīvās adsorbēšanas rezultātā.*

Dažādiem metālu joniem adsorbēcijai uz jonīta, ir spēkā šādas likumsakarības:

- jo lielāks ir jona lādiņš, jo stiprāk tas piesaistās pie jonīta;
- no vienāda lādiņa joniem stiprāk piesaistās tas, kuram ir lielāks izmērs (jo tas ir mazāk hidratēts), piemēram,  $\text{K}^+$  jons piesaistās stiprāk nekā  $\text{Na}^+$  jons.

Ja kolonnā ar katjonītu leivadīsim šķīdumu, kurš satur  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  un  $\text{Al}^{3+}$  jonus un pēc tam turpināsim caur kolonnu vadīt ūdeni vai atšķaidītu  $\text{HCl}$  šķīdumu (sk. X.13. att.), tad kolonnas izejā pirmie parādīsies  $\text{Na}^+$  joni, jo tie visvājāk saistās ar jonītu, tādēļ vienādā laika sprīdī noies visgarāko ceļu.

Nākamie kolonnas izejā parādīsies  $\text{Ca}^{2+}$  joni, kuri ar jonītu saistās spēcīgāk, bet visvairāk atpaliks  $\text{Al}^{3+}$  joni, kuri ar jonītu saistās visspēcīgāk. Ja jonapmaiņas kolonna būs pietiekami gara, šādā veidā dažādu metālu jonus varēs pilnībā atdalīt citu no cita.

**Jonoselektīvā adsorbēcija.** Jonoselektīvā adsorbēcija notiek uz nešķīstošu sāļu un citu jonu tipa savienojumu kristālu virsmām. Šis adsorbēšanas gadījums pakļaujas *Paneta–Fajansa likumam*.

Uz nešķīstošu sāļu kristālu virsmām var adsorbēties tikai tie joni, kas ietilpst kristālrežģa sastāvā vai arī ar kristālrežģa sastāvā esošo pretējas zīmes jonu veido nešķīstošu savienojumu.

Ja atceramies nešķīstoša sāls, piemēram,  $\text{AgCl}$  kristāla virsmas uzbūvi, tad redzam, ka kristāls sastāv no jonu plaknēm, kurās pārmaiņus izvietoti  $\text{Ag}^+$  un  $\text{Cl}^-$  joni. Ja šāds kristāls nonāks kontaktā ar šķīdumu, kas satur  $\text{Cl}^-$  jonus, tie varēs piekārtoties nākamajā jonu plaknē pretī  $\text{Ag}^+$  joniem, jo šajās pozīcijās "paredzēta vieta"  $\text{Cl}^-$  joniem. Ja savukārt šķīdums saturēs  $\text{Ag}^+$  jonus, tie varēs piekārtoties nākamajā plaknē vietās, kas atrodas pretī  $\text{Cl}^-$  joniem. Uz  $\text{AgCl}$  kristāla virsmas vāji adsorbējas tādi joni kā  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  un citi, jo tie nespēj turpināt  $\text{AgCl}$  kristālrežģi. Atbilstoši Paneta–Fajansa likumam uz  $\text{AgCl}$  virsmas vēl varētu adsorbēties, piemēram,  $\text{Br}^-$  vai  $\text{I}^-$  joni, kuri ar kristālrežģi esošajiem  $\text{Ag}^+$  joniem veido nešķīstošus savienojumus  $\text{AgBr}$  un  $\text{AgI}$ .

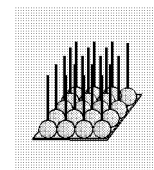
Līdzīgi uz  $\text{BaSO}_4$  kristāla virsmas var adsorbēties vai nu  $\text{Ba}^{2+}$ , vai  $\text{SO}_4^{2-}$  joni kā kristālrežģa sastāvā ietilpstoši, vai arī  $\text{CO}_3^{2-}$  joni, kuri arī ar  $\text{Ba}^{2+}$  joniem veido nešķīstošu savienojumu  $\text{BaCO}_3$ , bet vāji adsorbējas tādi joni kā  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  un citi.

Jonoselektīvās adsorbēšanas rezultātā nogulšņu kristāliņi iegūst lādiņu. Tā, piemēram, ja  $\text{AgCl}$  kristāliņiem uzliesim  $\text{NaCl}$  šķīdumu, uz  $\text{AgCl}$  virsmas adsorbēsies  $\text{Cl}^-$  joni un kristāliņi iegūs negatīvu lādiņu. Ja  $\text{AgCl}$  kristāliņiem uzliesim  $\text{AgNO}_3$  šķīdumu, uz  $\text{AgCl}$  nogulšņu virsmas adsorbēsies  $\text{Ag}^+$  joni un kristāliņi iegūs pozitīvu lādiņu.

Jonoselektīvās adsorbēšanas rezultātā nogulsnes var izzust – viela var pāriet šķīdumā koloidālā stāvoklī. Šī parādība ir iespējama, ja izpildās 2 nosacījumi:

- nogulšņu daļiņas ir tik sīkas, ka to izmērs atbilst koloīddalīņu izmēriem – no 1 līdz 100 nm jeb no  $10^{-9}$  līdz  $10^{-7}$  m;
- nogulsnēm uzlietā elektrolīta koncentrācija (piemēram,  $\text{AgCl}$  nogulsnēm uzlietā  $\text{NaCl}$  šķīduma koncentrācija) ir ļoti maza ( $10^{-3}$  mol/l).

Pāreja koloidālajā šķīdumā notiek tādēļ, ka pēc jonselektīvās adsorbcijas visām nogulsņu daļiņām ir vienādas zīmes lādiņš, tātad tās sāk savstarpēji atgrūsties. Ja daļiņas ir pietiekami sīkas (ja uz tām darbojas ļoti niecīgs smaguma spēks), atgrūšanās rezultātā tās vairs nepaliks nogulsnēs, bet izkliedēsies visā šķīduma tilpumā – radīsies koloidālais šķīdums.



## X.4. HROMATOGRĀFIJA

*Hromatogrāfija ir metode vielu maisījuma sadalīšanai atsevišķās vielās, izmantojot daudzkārt atkārtos sorbcijas procesus.*

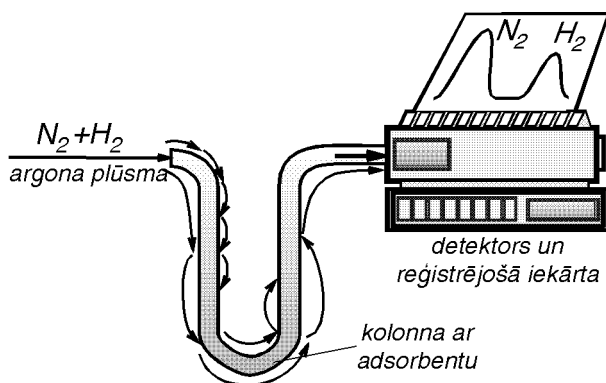
Hromatogrāfiju var izmantot gan praktiskai vielu maisījuma sadalīšanai atsevišķās vielās, piemēram, ķīmiskajā rūpniecībā, gan vielu identificēšanai un kvantitatīvai analīzei.

Sevišķi liela nozīme hromatogrāfijai ir bioķīmiskos pētījumos atsevišķu aminoskābju klātbūtnes konstatēšanai to maisījumā. Ar hromatogrāfijas palīdzību šis uzdevums tiek veikts nesalīdzināmi vieglāk, nekā veicot katras iespējamās aminoskābes sistemātisku pierādīšanu.

Lai iepazītos ar hromatogrāfijas principu, aplūkosim vienkāršu piemēru (sk. X.14. att.). Kolonnai, kas piepildīta ar adsorbentu, cauri plūst nesējgāze – argons. Nesējgāzes plūsmā ievadīsim analizējamo maisījumu, kas satur  $H_2$  un  $N_2$ . Argona plūsma ienesīs abas gāzes kolonnā ar adsorbentu.

*Dažādu vielu spējas piesaistīties sorbentiem ir atšķirīgas. Tāpēc, pārvietojoties cauri videi, kurā vielas daudzkārtēji sorbējas un desorbējas, vairāku vielu maisījums sadalās atsevišķās vielās.*

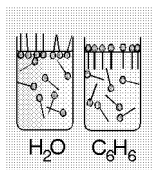
*Tās vielas, kuras labāk sorbējas, no kustīgās fāzes atpaliek vairāk nekā tās vielas, kuras sorbējas sliktāk.*



X.14. att. Atdalīšanas princips hromatogrāfijā

Nokļūstot kolonnā, sāksies šo gāzu daudzkārtējā adsorbcija uz adsorbenta virsmas un desorbcija no tās. Tā kā ūdeņradis adsorbējas vājāk nekā slāpeklis, vienā un tajā pašā laikā argona plūsma ūdeņradi aiznesīs tālāk uz priekšu nekā slāpekli. Rezultātā kolonnas izejā pirmais nonāks ūdeņradis. Kolonnas galā novietotais detektors varēs atsevišķi reģistrēt abas gāzes un noteikt to daudzumu.

Hromatogrāfijas metodes iedala pēc vairākām pazīmēm.

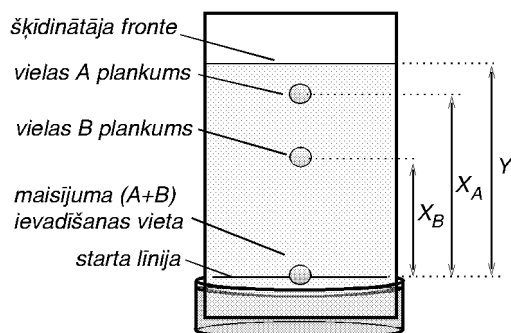


1. Pēc hromatogrāfiskās sistēmas agregātstāvokļiem:
  - ja viela, kas analizējamo maisījumu nes pa sorbentu ir gāze (kā iepriekš aplūkotajā piemērā), tad tā ir *gāzu hromatogrāfija*;
  - *šķidrums hromatogrāfijā* analizējamās vielas tiek izšķīdinātas un tās pa sorbenta virsmu pārvieto šķīdinātājs.
2. Pēc vielu maisījuma atdalīšanas mehānisma:
  - *adsorbcijas hromatogrāfijā* atdalīšana pamatojas uz vielu dažādu adsorbcijas spēju (kā X.14. att.);
  - *sadalījuma hromatogrāfijā* atdalīšana pamatojas uz vielas dažādu šķīdību 2 dažādos šķīdinātājos;
  - *jonapmaiņas hromatogrāfijā* atdalīšana pamatojas uz jonapmaiņas adsorbciju;
  - *gēlhromatogrāfija* pamatojas uz dažādiem molekulu izmēriem.
3. Pēc hromatogrammas iegūšanas paņēmiena:
  - *kolonnu hromatogrāfijā* (kā X.14. att.) process notiek kolonnā, kas piepildīta ar adsorbentu;
  - *plānslāņa hromatogrāfijā* process notiek uz adsorbenta, kas plānā slānī uznes uz metāla folijas, stikla pamatnes u.tml.;
  - *papīra hromatogrāfijā* process notiek uz speciāla hromatogrāfijas papīra, kas ārēji ir līdzīgs filtrpapīram.

**Hromatogrāfiskais kustīgums.** Hromatogrāfiskais process visos gadījumos ir līdzīgs – kustīgā fāze, kas ir atdalāmo vielu maisījums kopā ar nesējgāzi (gāzu hromatogrāfija) vai šķīdinātāju (šķidrums hromatogrāfija) pārvietojas pa nekustīgo fāzi, kas ir adsorbents (adsorbcijas hromatogrāfija) vai arī uz adsorbenta virsmas fiksēts otrs šķīdinātājs (sadalījuma hromatogrāfija). Atdalāmās vielas sorbcijas procesu rezultātā daudzkārt pāriet no kustīgās fāzes nekustīgajā un atpakaļ. Rezultātā kustīgā fāze aiznes vistālāk uz priekšu to vielu, kas vismazāk saistās ar nekustīgo fāzi. Visvairāk atpaliek tā viela, kas vislabāk saistās ar nekustīgo fāzi.

Uz hromatogrāfijas papīra (sadalījuma hromatogrāfija) vai folijas ar uznestu plānu adsorbenta slāni (adsorbcijas hromatogrāfija) atzīmē t.s. starta līniju un uz šīs līnijas uznes analizējamā maisījuma pilienus. Tad hromatogrāfijas papīru vai foliju iegremdē šķīdinātājā līdz starta līnijai (sk.X.15. att.). Šķīdinātājs sūcas augšup pa papīru vai plāno adsorbenta slāni, nesot līdzī analizējamās vielas. Šķīdinātājam pārvietojoties pa nekustīgo fāzi, analizējamās vielas daudzkārt pāriet no šķīdinātāja nekustīgajā fāzē un atpakaļ. Ja maisījumā bija vielas A un B, no kurām A ar nekustīgo fāzi saistās sliktāk nekā B, tad viela A pa nekustīgo fāzi vienādā laika sprīdī noies lielāku ceļu nekā B. Kad šķīdinātāja fronte pietuvojusies papīra (vai folijas) augšējai malai, hromatogrammu no šķīdinātāja izņem un izžāvē. Ja vielas ir bezkrāsainas, hromatogrammu attīsta – apsmidzina ar reaģentu, kurš analizējamās vielas pārvērš krāsainos savienojumos.

*Ņemot viedu noteiktu vielu veicot vairākus eksperimentus vienā hromatogrāfiskajā sistēmā, kustīgās fāzes un vielas noietais ceļš būs dažāds, taču to attiecība saglabāsies konstanta.*



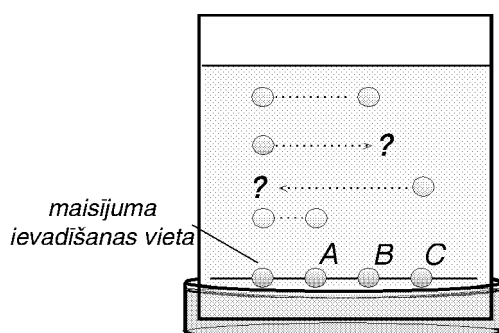
X.15. att. Hromatogrammas iegūšana un vielas hromatogrāfiskā kustīguma atrašana

Iespēju vielas atdalīt citu no citas novērtē, lietojot t.s. vielas **hromatogrāfisko kustīgumu**  $R_f$ . Par vielas hromatogrāfisko kustīgumu sauc attiecību starp vielas noieto ceļu  $X$  un šķīdinātāja frontes noieto ceļu  $Y$ , tātad

$$R_f^A = \frac{X_A}{Y}, \quad R_f^B = \frac{X_B}{Y}.$$

*Katras vielas hromatogrāfiskais kustīgums dotajā hromatogrāfiskajā sistēmā (t.i., ar doto adsorbentu un šķīdinātāju) ir konstants lielums.*

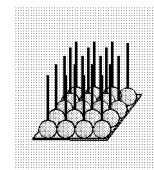
**Liecinieku metode.** Vielas hromatogrāfiskā kustīguma nemainību izmanto t.s. liecinieku metodē (X.16. att.).



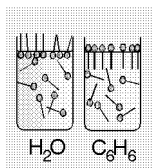
X.16. att. Ilustrācija liecinieku metodei

Liecinieku metodi bieži izmanto, lai noskaidrotu, kādas aminoskābes ietilpst analizējamā maisījumā. Ja prognozējam, ka maisījumā varētu atrasties aminoskābes A, B un C, tad uz starta līnijas blakus analizējamajam maisījumam uznes arī tīru aminoskābju A, B un C šķīdumu pilienus. Hromatogrāfiskā procesa nobeigumā redzam, ka maisījumā ir vielas, kas nogājušas tādu pašu ceļu kā aminoskābes A un B, tātad šīs aminoskābes maisījumā varētu atrasties. Aminoskābes C maisījumā acīmredzot nav, jo analizējamā maisījuma hromatogrammā nav plankuma, kurš pēc noietā ceļa atbilstu aminoskābei C. Savukārt maisījumā ir viena aminoskābe, kuras klātbūtni neesam paredzējuši, jo vienam plankumam maisījuma hromatogrammā neatbilst neviena no izvēlētajām aminoskābēm.

**Adsorbcijas hromatogrāfija.** Adsorbcijas hromatogrāfija pamatojas uz vielu dažādu adsorbcijas spēju.



*Vielas hromatogrāfiskā kustīguma nemainību izmanto t.s. liecinieku metodē. Vienlaicīgi iegūst analizējamā maisījuma un zināmu vielu – "liecinieku" hromatogrammu, tādējādi uzzinot, vai šīs vielas atrodas analizējamajā maisījumā.*



*Adsorbcijas hromatogrāfija pamatojas uz vielu dažādu adsorbcijas spēju*

*Sadalījuma hromatogrāfija pamatojas uz vielu dažādu šķīdību divos dažādos šķīdinātājos. Cietais nesējs sadalījuma hromatogrāfijā vajadzīgs, lai padarītu nekustīgu vienu no šķīdinātājiem. Pats cietais nesējs analizējamo vielu piesaiņstīšanā nepiedalās.*

Kustīgā fāze adsorbcijas hromatogrāfijā ir šķīdinātājs (šķidrums hromatogrāfija) vai gāze (gāzu hromatogrāfija).

Nekustīgā fāze adsorbcijas hromatogrāfijā ir ciets adsorbents, kas iepildīts kolonnās (kā X.14. att.) vai uznesis plānā slānī uz metāla folijas. Par adsorbentiem izmanto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, celulozi, aktīvo ogli, silikagelu, arī speciālus adsorbentus – t.s. molekulāros sietus. Hromatogrammas izskats ir tāds pats kā X.15. attēlā. Var izmantot arī liecinieku metodi (X.16. att.). Hromatogrāfiskais kustīgums šajā gadījumā ir lielāks tām vielām, kas sliktāk adsorbējas uz nekustīgās fāzes. Vielas šķīdinātājā nedrīkst pārāk labi šķīst, jo tad tās pārvietosies kopā ar šķīdinātāja fronti un neatdalīsies cita no citas.

**Sadalījuma hromatogrāfija.** Sadalījuma hromatogrāfijā vielu atdalīšana pamatojas uz to dažādu šķīdību divos dažādos šķīdinātājos. Ārēji hromatogrammas iegūšana atgādina adsorbcijas hromatogrāfiju, bet būtība ir ļoti atšķirīga. Kustīgo fāzi šajā gadījumā veido viens no šķīdinātājiem. Nekustīgā fāze (atšķirībā no adsorbcijas hromatogrāfijas!) ir otrs šķīdinātājs, kurš ir stingri piesaistīts cietā sorbenta virsmai. Cietā nesēja loma šeit ir tikai viena šķīdinātāja fiksēšanai, pats cietais nesējs (adsorbents) nepiedalās vielu atdalīšanā. Vielas atšķirīgo šķīšanu divos šķīdinātājos raksturo t.s. **sadalījuma koeficients**  $K_{sad}$ . Šā koeficienta lielumu varam uzzināt, ja ņemsim divus savstarpēji nešķīstošus šķīdinātājus (piemēram, ūdeni un benzolu), ievadīsim tajos analizējamo vielu, sakratīsim un ļausim nostāties, bet pēc tam izmērīsim vielas koncentrāciju ūdenī un organiskajā šķīdinātājā. Tad

$$K_{sad} = \frac{C_{H_2O}}{C_{org}} = \frac{L_{H_2O}}{L_{org}},$$

kur  $C_{H_2O}$  un  $C_{org}$  – vielas koncentrācija ūdenī un organiskajā šķīdinātājā,  
 $L_{H_2O}$  un  $L_{org}$  – vielas šķīdība ūdenī un organiskajā šķīdinātājā.

Atkarībā no cietā nesēja dabas sadalījuma hromatogrāfijai ir divi veidi.

1. *Ja cietais nesējs ir hidrofils, piemēram, tas ir hromatogrāfijas papīrs, kurš vienmēr satur lielu daudzumu (ap 20–25% masas) adsorbēta ūdens, tad varam uzskatīt, ka uz papīra virsmas ir nekustīgs adsorbēta ūdens slānis, kurš arī veido nekustīgo fāzi. Ja uz hromatogrāfijas papīra uznesīsim analizējamā maisījuma pilienu, izžāvēsim un tad iemērksim papīru līdz starta līnijai organiskā šķīdinātājā, organiskais šķīdinātājs sāks sūkties uz augšu pa papīru, nesot līdzī analizējamo vielu.*

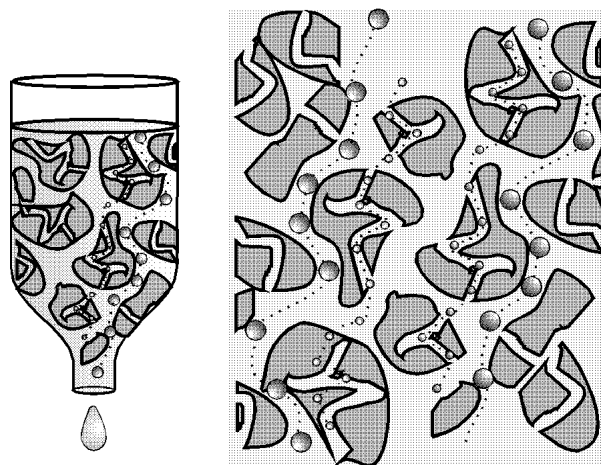
Analizējamai vielai pārvietojoties uz augšu pa papīru, tai rodas iespēja no organiskā šķīdinātāja pāriet nekustīgajā adsorbētā ūdens slānī. Pienākot svaigai organiskā šķīdinātāja porcijai, viela atkal var pāriet organiskajā šķīdinātājā utt. Tātad, vielai pārvietojoties uz augšu, tā daudzkārt pāriet no viena šķīdinātāja otrā un atpakaļ. Tā rezultātā vielas, kuras ūdenī šķīst sliktāk salīdzinājumā ar organisko šķīdinātāju, aizkavēsies mazāk un to  $R_f$  būs liels. Vielām, kuras ūdenī šķīst labāk,  $R_f$  būs mazāks. Tātad, ja nesējs ir hidrofils – nekustīgā fāze ir ūdens (polārākais šķīdinātājs), tad, jo lielāks kādas vielas  $K_{sad}$ , jo mazāks tās  $R_f$ .

*Veicot sadalījuma hromatogrāfiju uz hromatogrāfijas papīra, nekustīgo fāzi veido papīra virsmā adsorbētais ūdens.*

2. Ja nesējs ir hidrofobs, tad par nekustīgo fāzi kļūs organiskais šķīdinātājs, kurš var adsorbēties uz hidrofoba nesēja. Kustīgā fāze tādā gadījumā būs ūdens, tāpēc  $R_f$  būs lielāks tām vielām, kuras labāk šķīst ūdenī. Tātad kopumā, ja nesējs ir hidrofobs:

- nekustīgā fāze ir organiskais šķīdinātājs (nepolārākais no diviem šķīdinātājiem);
- jo lielāks kādas vielas  $K_{sad,1}$ , jo lielāks tās  $R_f$ .

**Gelhromatogrāfija.** Gelhromatogrāfijā vielu atdalīšana pamatojas uz dažādiem vielu molekulu izmēriem. Šo hromatogrāfijas veidu parasti realizē kolonnās. Nekustīgo fāzi šeit veido ūdenī nešķīstošs polimērs (gels) porainu, uzbriedušu graudiņu veidā (sk. X.17. att.). Mazākās molekulas, kuru izmēri ir samērojami ar poru izmēriem, tiek "iesūktas" porās un ir spiestas pārvietoties pa polimēra graudiņu iekšējiem kanāliem, tādā veidā noejot ļoti garu ceļu līdz izklūšanai no katra graudiņa.

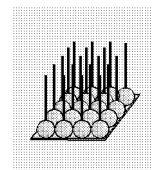


X.17. att. Gelhromatogrāfija

Molekulas, kuru izmēri pārsniedz poru izmērus, graudiņa iekšienē nenokļūst. Tās pārvietojas starp graudiņiem, veicot stipri īsāku ceļu. Tā rezultātā lielās molekulas no kolonnas iznāk pirmās, bet mazākās – aizkavējas. Šo metodi var izmantot, piemēram, lai atdalītu monosaharīdus no polisaharīdiem – monosaharīdi no kolonnas iznāk ar aizkavēšanos.

Galvenā gelhromatogrāfijas priekšrocība ir tā, ka atdalīšanu var veikt ļoti maigos apstākļos. Ja, piemēram, nepieciešams izdalīt atsevišķus fermentus no to maisījuma, tad var ņemt ūdens šķīdumu ar tādu pH, kas nekaitē šiem fermentiem. Tie šķīdinātāji, kurus izmanto adsorbcijas vai sadalījuma hromatogrāfijā (piemēram, spirts, benzols, etiķskābe), būtu fermentiem nederīgi, jo tie denaturētu fermentus kā olbaltumvielas un fermenti šo šķīdinātāju iedarbībā kļūtu nespējīgi darboties.

**Jonapmaiņas hromatogrāfija.** Šis hromatogrāfijas veids ir jau minēts, runājot par jonu adsorbciju. Atdalīšanas princips šeit pamatojas uz jonu dažādo spēju iesaistīties apmaiņas adsorbcijā. Nekustīgo fāzi šajā gadījumā veido jonīti jeb jonapmaiņas sveķi, bet kustīgo – ūdens vai atšķaidīta HCl (katjonapmaiņai) vai NaOH (anjonapmaiņai) šķīdumi.

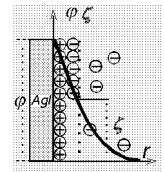


*Gelhromatogrāfijā vielu atdalīšana pamatojas uz dažādiem vielu molekulu izmēriem. Mazās molekulas pārvietojas caur porām gela graudiņos un tādēļ aizkavējas salīdzinājumā ar lielajām molekulām, kuras pārvietojas starp graudiņiem.*

## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

- Raksturojiet sorbcijas procesus. Ar ko adsorbcija atšķiras no absorbcijas?
- Pēc kādas pazīmes var atšķirt fizikālu adsorbciju no hemosorbcijas?
- Starp kādiem diviem procesiem iestājas adsorbcijas līdzsvars?
- Ko nozīmē jēdzieni "pozitīva adsorbcija" un "negatīva adsorbcija"?
- Kādās vienībās mēra adsorbciju? Kādām robežvirsmām katras no mērvienībām ir piemērotas?
- Kas adsorbējas šķīduma un gāzes (gaisa) robežvirsmā?
- Kā rodas šķīdumu virsmas brīvā enerģija? Kas ir šķīdumu virsmas spraigums? Kādās vienībās to mēra?
- Ko nozīmē jēdziens "virsmaktīva viela"?
- Kādēļ virsmas aktivitāte piemīt vielām ar difilu molekulu uzbūvi?
- Ziepes ir virsmaktīva viela. Attēlojiet shematiski, kā to molekulas novietosies: a) ūdens virsmā, b) heptāna virsmā.
- Attēlojiet virsmaktīvo vielu adsorbcijas atkarību no šķīduma koncentrācijas (adsorbcijas izoterma). No kādiem apgabaliem tā sastāv? Kas katram no tiem raksturīgs?
- Kāds ir sakars starp virsmas spraiguma un adsorbcijas izotermām?
- Izvediet izteiksmes VAV molekulas garuma un šķērsgriezuma laukuma aprēķināšanai.
- Kas ir vielas īpatnējā virsma? Cik lielus apmērus tā var sasniegt? Kā to aprēķināt?
- Kas raksturīgs gāzu adsorbcijai uz cietām vielām?
- Raksturojiet adsorbciju uz cietu vielu virsmas no šķīdumiem. Kādi nosacījumi jāizpilda, lai adsorbētos izšķīdusi viela, nevis šķīdinātājs?
- Kādi faktori ietekmē adsorbciju no šķīdumiem?
- Raksturojiet hidrofilus un hidrofobus adsorbentus. Kā nosaka adsorbenta dabu?
- Jāveic propionskābes adsorbcija no ūdens šķīduma. Kurš no adsorbentiem jāizvēlas – alumīnija oksīds vai ogle?
- Jāveic izšķīdušās vielas adsorbcija uz māla daļiņu virsmas. Kurš šķīdinātājs ir vispiemērotākais: ūdens, spirts, acetons vai benzīns?
- Uzrakstiet Freindliha vienādojumu gāzu adsorbcijai un adsorbcijai no šķīdumiem. Kuru no izotermas daļām tas apraksta vislabāk?
- Kā noteikt Freindliha vienādojuma konstantes, un kādēļ tās jāuzzina?
- Uzrakstiet Lengmīra vienādojumu. Kāda ir fizikālā jēga Lengmīra vienādojuma konstantei  $K$ ? Parādiet, ka Lengmīra vienādojums spēj aprakstīt adsorbciju visos trijos izotermas apgabalos.
- Kas ir jonapmaiņas sveķi? Kādēļ tie spēj apmainīties joniem ar apkārtējo šķīdumu? Parādiet katjonīta un anjonīta struktūru shematisku attēlojumu.
- Kādas ir jonapmaiņas adsorbcijas raksturīgās iezīmes? Kāda tām nozīme praksē?
- Kur izmanto jonapmaiņu?
- Kas ir jonselektīvā adsorbcija, un kādiem likumiem tā pakļaujas?
- Kas ir hromatogrāfija, kādiem nolūkiem to izmanto?
- Kāds ir vielu atdalīšanas vispārējais princips hromatogrāfijā?
- Ar ko atšķiras gāzu hromatogrāfija un šķīduma hromatogrāfija?
- Raksturojiet iespējamās hromatogrāfijas praktiskās realizācijas veidus: kolonnu, plānslāņa un papīra hromatogrāfiju.
- Ko sauc par vielas hromatogrāfisko kustīgumu, kā to uzzina?
- Uz ko pamatojas liecinieku metode hromatogrāfijā? Aprakstiet šo metodi.
- Raksturojiet adsorbcijas hromatogrāfijas būtību. Uz ko pamatojas vielu atdalīšana, kādus adsorbentus, kādus hromatogrammas iegūšanas paņēmienus var izmantot adsorbcijas hromatogrāfijā?
- Uz ko pamatojas vielu atdalīšana sadalījuma hromatogrāfijā? Raksturojiet sadalījuma hromatogrāfiju uz papīra.
- Kāds ir vielu atdalīšanas princips gelhromatogrāfijā? Kādas ir šīs metodes priekšrocības?
- Uz ko pamatojas jonapmaiņas hromatogrāfija, un kur to izmanto praksē?



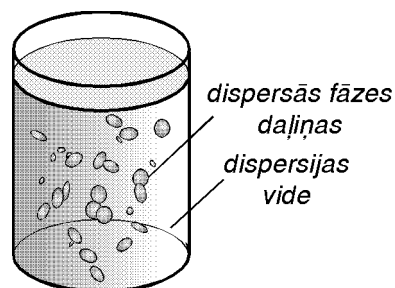


## XI. DISPERSĀS SISTĒMAS

*Dispersās sistēmas ir tādas sistēmas, kurās viena viela sasmalcinātā veidā ir izkliedēta otrā vielā.*

To vielu, kura ir nepārtraukta un kurā ir izkliedēta otra viela, sauc par *dispersijas vidi*, bet to vielu, kura sasmalcinātā veidā izkliedēta dispersijas vidē, – par *disperso fāzi* (sk.XI.1. att.).

*Dispersajās sistēmās gan dispersijas vide, gan dispersā fāze var būt gan cieta, gan šķidra, gan gāzveida.*

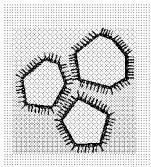


XI.1. att. Dispersā sistēma

XI.1. tabula. Koloīdālo sistēmu klasifikācija pēc dispersijas vides un dispersās fāzes agregātvokļa

Dispersijas vide	Dispersā fāze	Koloīdsistēmu tipi	Piemēri
gāze	gāze šķidrums cieta viela	aerosoli	– migla dūmi, putekļi
šķidrums	gāze šķidrums cieta viela	liosoli	putas emulsijas (piens, sviests u.c.) krāsas, koloīdālie šķidumi
cieta viela	gāze šķidrums cieta viela	solidosoli	putuplasti, putu betons, maize, siers pērles, dzīvo organismu audi metālu sakausējumi, dārgakmeņi (rubīns, safīrs)

Viens no disperso sistēmu veidiem mums jau ir ļoti pazīstams – tie ir t.s. īstie šķidumi, kuros dispersā fāze ir sasmalcināta līdz molekulu (jonu) līmenim, tādēļ šajā grāmatas nodaļā visa uzmanība būs veltīta pārējiem disperso sistēmu veidiem.



*Liofobajā solā nešķīstošās vielas daļiņas stabilizējošu faktoru iedarbībā izkliedējas dispersijas vidē, veidojot koloidālu šķīdumu.*

*Lielmolekulāro vielu šķīdumi veidojas patvaļīgi, taču lielmolekulāro vielu molekulu izmēru dēļ daudzas to īpašības ir līdzīgas koloidālo šķīdumu īpašībām.*

Pēc daļiņu izmēra dispersās sistēmas iedala:

- *īstajos šķīdumos*, kuros dispersās fāzes daļiņu izmērs ir mazāks par 1 nm ( $10^{-9}$  m);
- *koloidālās dispersās sistēmās*, kurās dispersās fāzes daļiņu izmērs ir 1–100 nm ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  m);
- *rupji dispersās sistēmās*, kurās daļiņu izmērs ir lielāks par 100 nm ( $10^{-7}$  m).

Dispersajās sistēmās gan dispersijas vide, gan dispersā fāze var būt gan cieta, gan šķidra, gan gāzveida (sk. XI.1. tab.).

Koloidālās dispersās sistēmas apvieno daļiņu izmērs, taču tās iedalāmas divās būtiski atšķirīgās grupās:

- *koloidālie šķīdumi jeb liofobie<sup>1</sup> soli*. Liofobajos solos dispersā fāze ir nešķīstoša dispersijas vidē, tai vajadzētu atdalīties no dispersijas vides un atkarībā no blīvuma veidot nogulsnes vai uzpeldēt, taču ar speciālu stabilizējošu faktoru palīdzību ir panākts, ka dispersās fāzes daļiņas zināmu laiku (pat gadiem ilgi) nesalīp un ir izkliedētas dispersijas vidē. No termodinamikas viedokļa liofobo solu patvaļīga veidošanās ir aizliegta – šim procesam  $\Delta G > 0$ , tādēļ liofobo solu iegūšanai jāizmanto īpašas metodes;

- *lielmolekulāro vielu šķīdumi*, kurus sākotnēji sauca arī par *lioofilajiem soliem*. Lielmolekulāro vielu šķīšana ir patvaļīgs process ( $\Delta G < 0$ ). Izveidojušies šķīdumi būtībā ir īstie šķīdumi – viela vidē atrodas atsevišķu molekulu veidā. Tomēr milzīgā daļiņu izmēra dēļ daļa lielmolekulāro vielu šķīdumu īpašību ir līdzīgāka liofobajiem soliem nekā īstajiem šķīdumiem.

## XI.1. RUPJI DISPERSĀS SISTĒMAS

Īsto šķīdumu īpašības ir aplūkotas iepriekšējās nodaļās, tagad īsi raksturosim rupji dispersās sistēmas.

Pie rupji dispersām sistēmām pieder emulsijas, suspensijas, arī pulveri. Dabā bieži varam novērot tādas rupji dispersas sistēmas kā migla, dūmi, putekļi, arī dubļi. Rupji dispersās sistēmās dispersijas vidi no dispersās fāzes var atdalīt ar mehāniskām metodēm (piemēram, filtrēšanu), kas nav iespējams īsto šķīdumu gadījumā. Arī koloidālus šķīdumus parastā nozīmē nevar atdalīt ar filtrēšanu – dispersās fāzes daļiņas viegli izklūst cauri filtrpapīra vai citu parastu filtrējošu materiālu porām. Mūsdienu tehnoloģijā koloidālo disperso sistēmu atdalīšanai izmanto t.s. *ultrafiltrāciju* cauri puscaurlaidīgām membrānām, izmantojot lielus spiedienus. Ar membrānu palīdzību mūsdienu farmaceitiskajā rūpniecībā attīra ūdeni no mikroorganismiem – šādi attīrīts ūdens ir sterils, un to nav bīstami ievadīt asinīs.

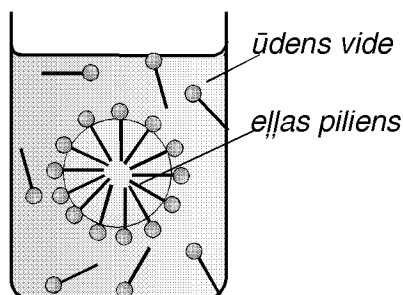
Rupji dispersās sistēmas laika gaitā bieži noslāņojas pašas. Rupji dispersās sistēmas izskatās duļķainas un necaurspīdīgas, jo dispersās fāzes daļiņas atstaro gaismu, turklāt pašas daļiņas ir saskatāmas parastajā mikroskopā vai pat ar neapbruņotu aci.

<sup>1</sup> No *lio* – šķīdināt, *fobos* – baidos.

No rupji dispersām sistēmām svarīgākās ir suspensijas un emulsijas.

**Suspensija** ir rupji dispersa sistēma, kurā cietas vielas daļiņas ir izkliedētas šķidrā dispersijas vidē. Suspensija ir, piemēram, kaļķu piens – kalcija hidroksīda suspensija ūdenī.

**Emulsija** sastāv no diviem savstarpēji nešķīstošiem šķidrumiem, piemēram, ūdens un benzola. Emulsijā viens no šķidrumiem ir sīku pilieniņu veidā izkliedēts otrā, kurš kalpo par dispersijas vidi. Lai emulsija būtu stabila un tūlīt nenoslāņotos divos atsevišķos šķidrumsos, ir vajadzīgs vēl trešais komponents – t. s. **emulgators** – parasti virsmaktīva viela, kura nostājas uz dispersās fāzes pilieniņu virsmas, pasargājot tos no saplūšanas. Dabā parasti veidojas tā saucamā *eļļa ūdenī* (apzīmējums e/ū) tipa emulsija, kurā dispersijas vide ir ūdens un dispersā fāze – nepolārs vai mazpolārs šķidrums, piemēram, tauki. Šāda veida emulsijas ir sastopamas augu valstī.

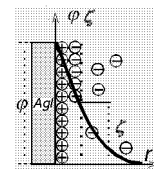
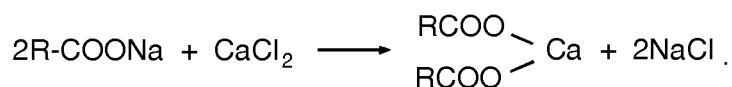


XI.2. att. Eļļa ūdenī tipa emulsijas uzbūve – ūdens vidē eļļas pilieniņus no saplūšanas pasargā hidrofilis emulgators

*Eļļa ūdenī* tipa emulsijā emulgatoram jābūt hidrofilam – tādām, kas labāk šķīst ūdenī nekā taukos. Būdam virsmaktīva viela ar difilu uzbūvi, emulgators nostāties eļļas (tauku) pilieniņu virsmā tā, ka tā molekulas nepolārā daļa ir vērsta uz eļļas piliena pusi, bet polārā daļa – uz ūdens pusi (sk. XI.2. att.). Tā kā emulgators labāk šķīst ūdenī nekā taukos, emulgatora molekulas kopumā atrodas eļļas pilieniņu ārpusē un veido mehānisku barjeru, kas neļauj eļļas pilieniņiem saplūst.

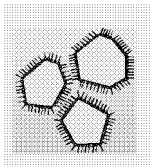
Emulsiju veidošanās ir viens no ziepju mazgājošās darbības aspektiem. Ziepes ir augstāko taukskābju nātrija sāļi. To molekulās ir garš ogļūdeņraža atlikums un izteikti polāra grupa, tātad tās ir tipiskas virsmaktīvās vielas. Ziepes ūdenī šķīst daudz labāk nekā taukos, tātad pilnībā atbilst hidrofila emulgatora definīcijai.

Tauki ūdenī nešķīst, taču, mazgājot ar ziepēm, ziepes palīdz taukiem atdalīties no mazgājamā objekta, jo stabilizē tauku pilieniņus ūdens vidē un veicina emulsijas veidošanos. Ziepju mazgājošā darbība ir apgrūtināta cietā ūdenī un jūras ūdenī. Šis parādības izskaidrojums ir ļoti vienkāršs – ciets ūdens satur kalcija jonus, kuri reaģē ar ziepēm un aizstāj nātrija jonus:

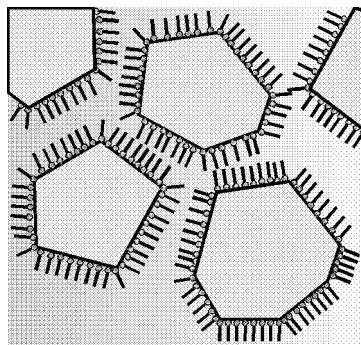


Emulsijā viens no šķidrumiem ir sīku pilieniņu veidā izkliedēts otrā.

*Eļļa ūdenī tipa emulsija veidojas, ja emulgators ir hidrofilis.*



Taukskābju kalcija sāļi ūdenī šķīst sliktāk nekā taukos, tādēļ tie nespēj stabilizēt tauku pilieniņus ūdenī (tie novietojas tauku pilieniņu iekšpusē, virsmu atstājot brīvu), un emulsija neveidojas.



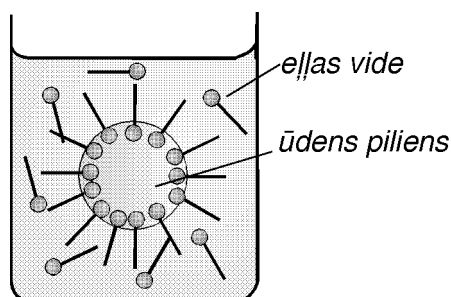
XI.3. att. Augstas koncentrācijas emulsiju šūnveida uzbūve

Augstas koncentrācijas emulsijās veidojas šūnveida struktūra, kurai ir zināma noturība.

Elļa ūdenī tipa emulsijas ir arī, piemēram, sviests, margarīns u.c. taukvielas, kurās dispersijas vides – ūdens koncentrācija faktiski ir daudz mazāka nekā dispersās fāzes – tauku koncentrācija. Kā zinām, sviests un margarīns istabas temperatūrā nav šķidrums (turklāt, ja tos izkausējam, tad atdziestot veidojas gluži citāda struktūra). Tādās emulsijās, kurās dispersās fāzes tilpuma koncentrācija ir  $\geq 75\%$ , veidojas neregulāras šūnveida struktūras, kurās dispersijas vide aizpilda tikai šaurus kanāliņus starp dispersās fāzes daļiņām (sk. XI.3. att.).

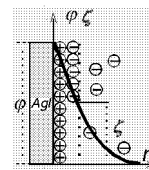
Ūdens eļļā tipa emulsijas veidojas, ja emulgators ir hidrofobs.

Cilvēka darbības rezultātā var veidoties arī pretēja tipa – *ūdens eļļā* (apzīmējums ū/e) tipa emulsijas, kurās ūdens pilieniņi ir izkliedēti nepolārā vidē. Šīs emulsijas reizēm sauc arī par apgrieztajām emulsijām, jo dabā tādas neveidojas. *Ūdens eļļā* tipa emulsijas stabilizē hidrofobi emulgatori – tādas virsmaktīvās vielas, kuras labāk šķīst nepolārā vidē nekā ūdenī. Hidrofobo emulgatoru molekulas nostājas uz ūdens pilieniņu virsmas no ārpuses tā, lai to polārās grupas varētu mijiedarboties ar polārajām ūdens molekulām, bet VAV molekulas kopumā paliktu eļļas vidē (sk. XI.4. att.).



XI.4. att. Ūdens eļļā tipa emulsija – ūdens pilieniņu eļļas vidē stabilizē hidrofobs emulgators

## XI.2. LIOFOBIE SOLI



Atšķirībā no īstajiem šķīdumiem koloidālajos šķīdumos dispersā fāze ir nešķīstoša dispersijas vidē. Tā nav izkliedēta līdz molekulu līmenim, bet gan koloidālajā šķīdumā atrodas daļiņu veidā. Koloīd-daļiņām ir tendence izdalīties no dispersijas vides (piemēram, izgulsnēties trauka dibenā), tādēļ nepieciešami papildu faktori, kas nodrošina koloidālu šķīdumu stabilitāti. Koloidālu šķīdumu daļiņu izmēri ir tādi, ka to sastāvā var ietilpt no dažiem simtiem līdz desmitiem miljardu molekulu (formulvienības).

Kādreiz pastāvēja uzskats, ka koloīdi ir īpašas vielas, kurām piemīt spēja veidot koloidālos šķīdumus. Kā vēlāk izrādījās, tās pašas vielas, kas vienā šķīdinātājā veido īstu šķīdumu, citā var veidot koloidālu šķīdumu. Tā, piemēram, NaCl ūdenī veido īsto šķīdumu, bet benzolā – koloidālu šķīdumu.

## XI.2.1. SOLU VEIDOŠANĀS JONSELEKTĪVĀS ADSORBCIJAS REZULTĀTĀ

**Paneta–Fajansa likums.** Jonselektīvā adsorbcija notiek uz nešķīstošu jonu savienojumu (sāļu, hidroksīdu utt.) virsmām no šķīdumiem. Jonselektīvā adsorbcija pakļaujas Paneta–Fajansa likumam.

*Uz nešķīstošu jonu kristālu virsmas no šķīduma adsorbējas tikai tie joni, kādi ietilpst jonu kristāla sastāvā, vai arī tiem izomorfi<sup>1</sup> joni.*

Tas nozīmē, ka, piemēram, uz AgI kristāla virsmas nevar adsorbēties Na<sup>+</sup> vai K<sup>+</sup> joni, kuri neietilpst AgI kristāla sastāvā un arī neveido nešķīstošus savienojumus ar I<sup>-</sup> joniem. Arī NO<sub>3</sub><sup>-</sup> joni nadsorbēties uz AgI virsmas – tie neietilpst AgI sastāvā un arī neveido nogulsnes ar Ag<sup>+</sup> joniem. Uz AgI virsmas var adsorbēties Ag<sup>+</sup> un I<sup>-</sup> joni, jo tie abi ietilpst AgI uzbūvē, var adsorbēties arī Br<sup>-</sup> vai Cl<sup>-</sup> joni, jo tie ar Ag<sup>+</sup> joniem veido līdzīgas uzbūves nešķīstošus savienojumus AgBr un AgCl.

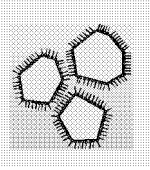
Konkrētā jona adsorbcijas spējas ietekmē:

- jona lādiņš – jo tas lielāks, jo labāk jons adsorbējas;
- jona hidratācija – no vienāda lādiņa joniem labāk adsorbēties tas, kurš ir mazāk hidratēts.

Vienāda lādiņa lieluma joniem to hidratāciju nosaka jona izmērs – jo lielāks jons, jo tas mazāk hidratēts, tādēļ jonu adsorbcijas spējas atbilst to t.s. **liotropajām rindām**:

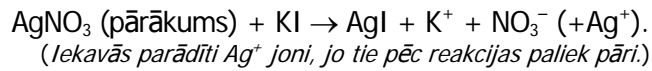
Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup> – vienvērtīgo katjonu liotropā rinda,  
Mg<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> < Ba<sup>2+</sup> – divvērtīgo katjonu liotropā rinda utt.

<sup>1</sup> T.i., tādi, kuri ar otru nogulsnēs esošo jonu arī veido nešķīstošu līdzīgas uzbūves savienojumu un tādēļ spēj "īstos" jonus aizvietot.



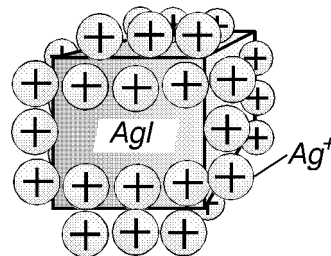
Ja viena no izejvielām ņemta nelielā pārkumā, tad apmaiņas reakcijas rezultātā nogulsņu vietā var rasties koloidāls šķīdums.

**Micellas veidošanās.** Iedomāsimies, ka tiek sajaukti ļoti atšķaidīti<sup>1</sup>  $\text{AgNO}_3$  un  $\text{KI}$  šķīdumi, turklāt  $\text{AgNO}_3$  tiek ņemts nelielā pārkumā. Veidojas ļoti sīki  $\text{AgI}$  kristāliņi:



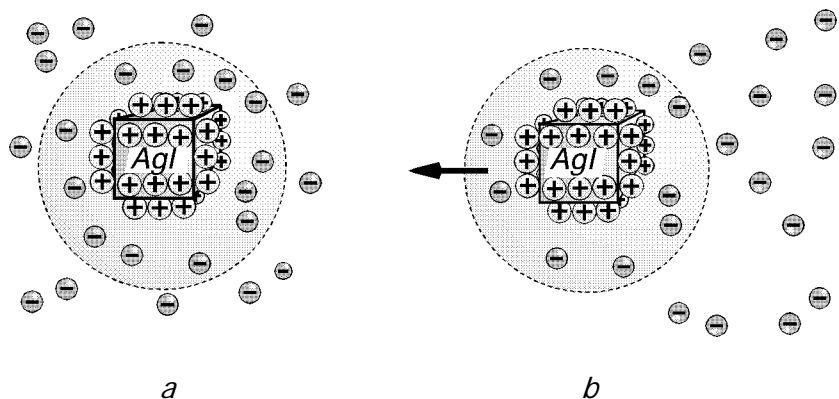
Pēc visa iespējamā  $\text{AgI}$  daudzuma izveidošanas šķīdumā paliek:  $\text{K}^+$  un  $\text{NO}_3^-$  joni (saskaņā ar reakcijas vienādojumu) un  $\text{Ag}^+$  joni ( $\text{AgNO}_3$  pārkuma dēļ).

No šiem joniem saskaņā ar Paneta–Fajansa likumu uz  $\text{AgI}$  virsmas adsorbējas tikai  $\text{Ag}^+$  joni.  $\text{AgI}$  kristāliņš nokļūst ar adsorbētu  $\text{Ag}^+$  jonu slāni, tādējādi iegūstot pozitīvu lādiņu un potenciālu. Šī iemesla dēļ tos jonus, kas saskaņā ar Paneta–Fajansa likumu adsorbējas uz nešķīstošās vielas kristāliņa (mūsu piemērā  $\text{Ag}^+$ ), saucim par **potenciālnoteicošajiem joniem** (sk.XI.5. att.).



XI.5. att.  $\text{AgI}$  kristāliņš ar adsorbētu potenciālnoteicošo ( $\text{Ag}^+$ ) jonu slāni

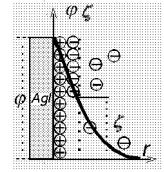
Reakcijas rezultātā rodas daudzi  $\text{AgI}$  kristāliņi, kuriem vajadzētu atrasties nogulsnēs, taču katrs no tiem ir noklāts ar  $\text{Ag}^+$  jonu slāni – tiem visiem ir liels pozitīvs lādiņš. Vienādas zīmes lādiņa dēļ kristāliņi spēcīgi atgrūž cits citu. Ja kristāliņu izmērs ir pietiekami mazs, elektrostatiskie atgrūšanas spēki nodrošina to, ka nogulsnes neveidojas nemaz, bet kristāliņi izkliedējas ūdens tilpumā, veidojot  $\text{AgI}$  koloidālu šķīdumu jeb solu.



XI.6. att. Koloīddaliņas šķērs griezumā:  
a – miera stāvoklī, b – kustībā

<sup>1</sup> Ja šķīdumu koncentrācijas nebūs ļoti mazas, izveidosies pārk rupji nešķīstošās vielas kristāli un koloidālais šķīdums neradīsies.

Tomēr koloīddalīņu veidošanās nebeidzas ar potenciālnoteicošo jonu slāņa izveidošanos. Potenciālnoteicošo jonu lādiņš (šajā gadījumā  $Ag^+$  jonu pozitīvais lādiņš) pievelk pretējas zīmes jonus no šķīduma.



Aplūkojot reakcijas vienādojumu, varam viegli redzēt, ka vienīgie negatīvie joni, kas mūsu piemērā pēc reakcijas atliek šķīdumā, ir  $NO_3^-$ , kurus tad arī pievelk  $AgI$  virsmas pozitīvais lādiņš. Jonus, kurus pievelk potenciālnoteicošo jonu lādiņš, saucim par **pretjoniem**.

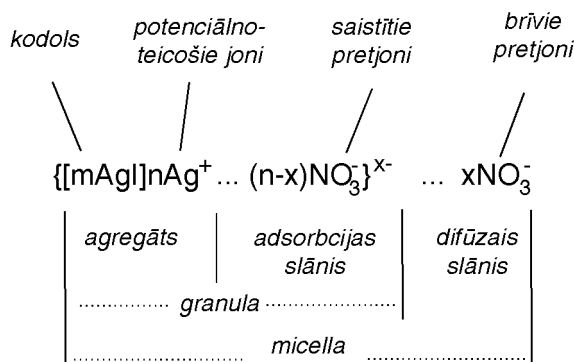
*Micella kopumā ir elektro-neitrāla, t.i., abu pretjonu grupu kopējais lādiņš ir vienāds ar potenciālnoteicošo jonu lādiņu.*

Lai saglabātos elektroneitralitāte, pretjonu kopējam lādiņam jābūt vienādam ar lādiņu, ko kristāliņa virsmai piešķir potenciālnoteicošie joni. Mūsu piemērā, kur gan potenciālnoteicošie, gan pretjoni ir vienvērtīgi,  $NO_3^-$  jonu kopskaitam jābūt vienādam ar  $Ag^+$  jonu skaitu. Uz pretjoniem darbojas divi dažādi spēki – tos pievelk potenciālnoteicošo jonu lādiņš, taču tajā pašā laikā siltumkustības spēki tos cenšas atraut no kristāliņa un vienmērīgi izkliedēt koloīdšķīduma tilpumā. Iestājoties līdzsvaram starp abiem spēkiem, pretjoni sadalās 2 daļās:

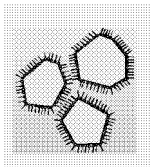
- viena daļa pretjonu ir elektrostātiski adsorbēta (tātad stipri piesaistīta) potenciālnoteicošo jonu slānim (saucim tos par *saistītajiem pretjoniem*);
- otra daļa pretjonu, t.s. *brīvie pretjoni*, atrodas šķīdumā netālu no kristāliņa virsmas, taču ārpus adsorbcijas slāņa robežām.

Starp abām pretjonu grupām pastāv līdzsvars – cik saistīto pretjonu laika vienībā iziet no adsorbcijas slāņa, tikpat brīvo pretjonu adsorbcijas slānī ienāk. Atšķirība starp abām pretjonu grupām nav tikai nosacīta – ja mūsu piemērā apskatītā koloīddalīņa nonāks elektriskajā laukā, tad brīvie pretjoni ( $NO_3^-$  joni) kustēsies uz pozitīvo (pretējas zīmes) elektrodu, kamēr saistītajiem  $NO_3^-$  joniem nāksies ceļot kopā ar visu koloīddalīņu uz negatīvo elektrodu – t.i., sev nedabiskā virzienā. Dalīņai pārvietojoties bez elektriskā lauka iedarbības, brīvie pretjoni seko dalīņas kustībai kā komētas aste (sk. XII.6. att.).

Koloīddalīņas (**micellas**) uzbūve ar formulu ir attēlota XI.7. attēlā. Pašu nešķīstošās vielas kristāliņu, kas atrodas koloīddalīņas centrā, sauc par *agregātu*, bet kopā ar potenciālnoteicošo jonu slāni tas veido koloīddalīņas *kodolu*. Kodols kopā ar saistīto pretjonu slāni veido *granulu*.



XI7. att. Micellas sastāvdaļas



Granula kopā ar brīvo pretjonu slāni veido koloīddalīņu jeb micellu. Rakstot micellas formulu, agregātu raksta kvadrātiekvā, bet granulu (citiem vārdiem, visu to, kas daļiņas kustībā pārvietojas kopā) – figūriekavās. Kvadrātiekvā tātad simbolizē nešķīstošās vielas (AgI) kristāliņa robežas. Burts  $m$  pirms AgI formulas rāda, ka kristāliņš sastāv no noteikta skaita AgI formulvienībām. Aiz kvadrātiekvām uzrakstīti  $n$   $\text{Ag}^+$  joni, parādot, ka noteikts skaits potenciālnoteicošo jonu ir adsorbējies uz kristāliņa virsmas. Tā kā  $n$  vienvērtīgu pozitīvu jonu ir adsorbējies uz kristāliņa virsmas, koloīddalīņas kodola lādiņš būs vienāds ar  $+n$ . Šī iemesla dēļ pretjonu –  $\text{NO}_3^-$  jonu kopskaitam arī jābūt vienādam ar  $n$ . Šie  $n$  pretjoni, kā zinām, sadalās divās daļās – saistītajos un brīvajos pretjonos. Saistīto pretjonu skaitu apzīmēsim ar  $(n-x)$ , šādi parādot, ka saistīto pretjonu skaits ir par kādu lielumu  $x$  mazāks nekā pretjonu kopskaits  $n$ .

Granulas lādiņš, kas jāpieraksta aiz figūriekavām, ir atrodams kā potenciālnoteicošo jonu un potenciālnoteicošo jonu un saistīto pretjonu lādiņu algebriska summa:

$$\text{granulas lādiņš} = +n - (n-x) = n - n + x = +x.$$

Tā kā granulas lādiņš ir  $+x$ , tāds pats skaits  $x$  vienvērtīgu negatīvu jonu nepieciešams, lai šo lādiņu kompensētu un daļiņa kopumā būtu elektriski neitrāla.

Atzīmēsim divus nozīmīgus faktus.

1. Granulas lādiņa zīme vienmēr ir tāda kā potenciālnoteicošajiem joniem (jo granulas sastāvā potenciālnoteicošo jonu ir vairāk nekā pretjonu, tādēļ daļa potenciālnoteicošo jonu lādiņa paliek nekompensēta).

2. Granulas lādiņam ir ļoti liela loma koloidālu šķīdumu eksistencē – ja tas ir pietiekami liels, tad jebkuras divas koloīddalīņas, šķīdumā sastopoties, viena otru atgrūž un nenotiek daļiņu salīšana. Ja kādu iemeslu dēļ granulas lādiņš samazinās, atgrūšanas spēki starp daļiņām vājinās un tās sadursmēs salīp lielākos agregātos, līdz beidzot izveidojas nogulsnes.

### XI.2.2. LIOFOBO SOLU IEGŪŠANA

*Koloidālos šķīdumus var iegūt divējādi – apvienojot jonus vai molekulas lielākos agregātos vai arī sasmalcinot rupjākas daļiņas.*

Koloidālos šķīdumus var iegūt divējādi – vai nu no īstajiem šķīdumiem, lielāka izmēra daļiņām veidojoties no atsevišķiem joniem vai molekulām (šo paņēmienu sauc par kondensācijas metodi), vai arī sasmalcinot rupjākas daļiņas.

Lai iegūtu stabilas dispersas sistēmas, jāievēro divi nosacījumi:

- dispersajai fāzei jābūt grūti šķīstošai dotajā vidē (ja tā būs labi šķīstoša, tad dispersā fāze sasmalcināsies līdz molekulāram līmenim, un veidosies īstie šķīdumi);
- rašanās procesā jāpiedalās stabilizatoram, kas var būt elektrolīts vai virsmaktīva viela (ja stabilizatora nebūs, notiks daļiņu salīšana un izdalīšanās no dispersijas vides).



**Koloidālu šķīdumu iegūšana ar kondensācijas metodi.** Kondensācijas metodes iedala divās apakšgrupās – fizikālās un ķīmiskās kondensācijas metodēs.

### 1. Fizikālās kondensācijas metodes

*Šķīdinātāja maiņas metode.* Lietojot šo metodi, vielu, kam jāveido dispersā fāze, vispirms izšķīdina tādā šķīdinātājā, kurā tā labi šķīst. Pēc tam šķīdumu ātri sajauc ar lielu daudzumu tā šķīduma, kam jākalpo par dispersijas vidi. Šādos apstākļos dispersās fāzes daļiņām vajadzētu izgulsnēties, taču nogulsņu kristāliņu veidošanās sākas tik daudzās vietās, ka kristāliņi izaug tikai līdz koloīddaiļņu izmēriem un neizgulsnējas.

Šādi, piemēram, var iegūt gan sēra, gan kolofonija solus. Ja, piemēram, sēru izšķīdina spirtā un tad nelielu daudzumu iegūtā šķīduma sajauc ar lielu daudzumu ūdens, iegūst sēra solu.

*Tvaiku kondensācijas metode.* Šo paņēmieni var lietot, ja abas – dispersā fāze un dispersijas vide ir gaistošas. Vienlaicīgi kondensējot abu vielu tvaikus, var iegūt koloidālus šķīdumus.

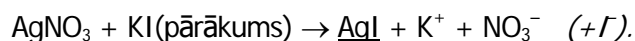
### 2. Ķīmiskās kondensācijas metodes

Šī metožu grupa pamatojas uz tādām ķīmiskām reakcijām, kurās vajadzētu rasties nogulsnēm. Daudzos gadījumos ir iespējams nogulsņu vietā iegūt koloidālu šķīdumu, ja ievēro šādus nosacījumus:

- reaģentu koncentrācijas ir tik mazas ( $10^{-3}$  –  $10^{-5}$  mol/l), ka izveidojušos daļiņu izmēri ir 1–100 nm,
- nelielā daudzumā ir klāt joni, kas spēj adsorbēties uz izveidojušos daļiņu virsmas un piešķirt tām lādiņu, tādējādi novēršot daļiņu salīpšanu.

*Micellu veidošanās apmaiņas reakcijās.* Ja reaģentu koncentrācijas ir pietiekami mazas un viens no tiem tiek ņemts nelielā pārkumā, tad tādās reakcijās, kurās būtu jārodas nešķīstošiem sāļiem vai hidroksīdiem, bieži iegūstam koloidālus šķīdumus. Viena reaģenta pārkums nodrošina to, ka pēc visa iespējamā reakcijas produkta daudzuma izveidošanās vēl atliek joni, kas spēj adsorbēties uz reakcijas produkta daļiņu virsmas.

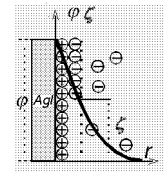
1. piemērs. Jau iepriekš aplūkojām piemēru, kurā AgI sols tika iegūts KI reakcijā ar  $\text{AgNO}_3$  pārkumu. Tagad noskaidrosim, kas izmainās, ja pārkumā tiks ņemts KI:



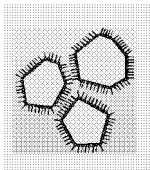
Ja KI ir ņemts pārkumā, tad pēc visa iespējamā AgI daudzuma izveidošanās šķīdumā atliek:  $\text{K}^+$  un  $\text{NO}_3^-$  joni saskaņā ar reakcijas vienādojumu un  $\text{I}^-$  joni (KI pārkuma dēļ).

Saskaņā ar Paneta–Fajansa likumu tikai viens no trim šķīdumā esošajiem joniem – jodīdjons – var adsorbēties uz AgI kristāliņu virsmas, jo tas spēj turpināt AgI kristālrežģi. Pretjoniem šajā gadījumā jābūt pozitīviem, un šķīdumā ir tikai viena veida pozitīvie joni –  $\text{K}^+$  joni –, kuri tad arī ir pretjoni.

Rakstot micellas formulu, šoreiz nešķīstošās vielas kristāliņa apzīmējumam  $[\text{mAgI}]$  seko  $n$  jodīdjons – potenciālnoteicošo jonu



*Lai ķīmiskas reakcijas rezultātā nogulsņu vietā rastos sols, izejvielu koncentrācijām jābūt mazām un pēc reakcijas šķīdumā jāatrodas joniem, kas piešķir daļiņām lādiņu.*



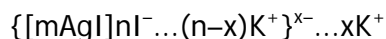
Atkarībā no tā, kura no izejvielām tiek ņemta pārākumā, pagatavojot šķīdumu, vienas un tās pašas vielas šķīdums var būt gan pozitīvs, gan negatīvs.

slānis. No pavisam  $n$   $K^+$  joniem viena daļa  $(n-x)$  būs saistīti pretjoni un atradīsies adsorbcijas slāņa iekšpusē. Granulas lādiņš šoreiz ir:

$$\text{granulas lādiņš} = -n + (n-x) = -n + n - x = -x$$

(ievērojiet, ka  $n$   $I^-$  joni ir negatīvi, bet  $(n-x)$   $K^+$  joni – pozitīvi).

Šādu granulas lādiņu kompensē atlikušie  $x$   $K^+$  joni, un micellas formula kopumā ir:

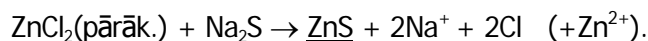


Ievērosim, ka attēlotā koloīddalīņa, tāpat kā neredzams iepriekš aprakstītā, ir AgI koloīddalīņa, taču tās ir ļoti atšķirīgas – to lādiņš ir pretējs. Iepriekšējā piemērā pārākumā bija ņemts  $AgNO_3$ , par potenciālnoteicošajiem joniem kļuva  $Ag^+$  joni un izveidojās pozitīvi lādētas koloīddalīņas. Ņemot pārākumā KI, par potenciālnoteicošajiem joniem kļūst  $I^-$  joni un iegūtās koloīddalīņas ir negatīvas.

Varam secināt, ka atkarībā no tā, kura no izejvielām tiek ņemta pārākumā, pagatavojot šķīdumu, vienas un tās pašas vielas šķīdums var būt gan pozitīvs, gan negatīvs.

2. piemērs. Šķīdums tiek iegūts, sajaucot kopā  $ZnCl_2$  un  $Na_2S$  šķīdumu:

a) pārākumā ņemts  $ZnCl_2$  :



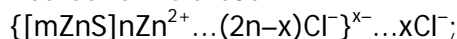
Šķīdumā pēc reakcijas:  $Na^+$  un  $Cl^-$  joni saskaņā ar reakcijas vienādojumu,  $Zn^{2+}$  joni – pārākuma dēļ. Dalīņas kodolu veido nešķīstošais  $ZnS$ . No klātesošajiem joniem uz  $ZnS$  virsmas adsorbējas tikai  $Zn^{2+}$  joni, tādēļ  $n$   $Zn^{2+}$  joni adsorbējas uz  $ZnS$  kristāliņu virsmas un veido potenciālnoteicošo jonu slāni.

Par pretjoniem var būt vienīgi  $Cl^-$  joni, jo citu negatīvu jonu šķīdumā nav. Šajā gadījumā pretjonu un potenciālnoteicošo jonu skaits nebūs vienāds, jo  $n$   $Zn^{2+}$  jonu kopējais lādiņš ir  $+2n$ . Pretjonu negatīvajam lādiņam tāpat jābūt  $-2n$ , tādēļ kopumā nepieciešami  $2n$  hlorīdjonu.

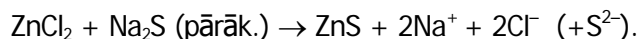
Daļa no šiem  $2n$  hlorīdjonu –  $(2n-x)$  tiks stingri piesaistīti kodola virsmai un ieies granulas sastāvā, tādēļ granulas lādiņš būs:

$$\text{granulas lādiņš} = +2n - (2n-x) = 2n - 2n + x = +x;$$

bet atbilstošā micellas formula būs:



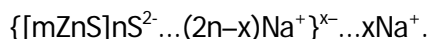
b) ja pārākumā ņemts  $Na_2S$  :



No klātesošajiem joniem tikai  $S^{2-}$  var adsorbēties uz  $ZnS$  virsmas, tādēļ  $n$  sulfīdjonu veidos potenciālnoteicošo jonu slāni ar kopējo lādiņu  $-2n$ .  $Na^+$  joni būs pretjoni, un to skaits būs  $2n$ . No šiem  $n$  nātrija joniem viena daļa –  $(2n-x)$   $Na^+$  jonu būs saistīti pretjoni un ieies granulas sastāvā, tādēļ granulas lādiņš būs:

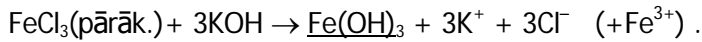
$$\text{granulas lādiņš} = -2n + (2n-x) = -2n + 2n - x = -x;$$

bet vēl  $x$   $Na^+$  joni atradīsies granulas tuvumā, kompensējot tās lādiņu:

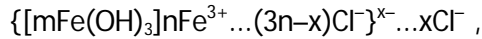


3. piemērs. Sols tiek iegūts reakcijā starp  $\text{FeCl}_3$  un  $\text{KOH}$ :

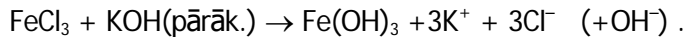
a) pārākumā ņemts  $\text{FeCl}_3$ :



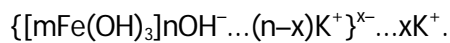
Saskaņā ar micellu veidošanās principiem potenciālnoteicošie joni būs  $\text{Fe}^{3+}$ , pretjoni būs  $\text{Cl}^-$ , un iegūtās micellas formula būs:



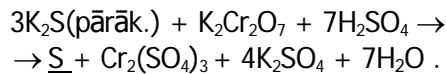
b) pārākumā ņemts  $\text{KOH}$ :



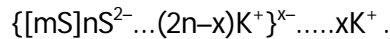
Ja pārākumā ir  $\text{KOH}$ , par potenciālnoteicošajiem joniem var būt vienīgi  $\text{OH}^-$  joni, par pretjoniem  $\text{K}^+$  joni, veidojot micellas ar formulu:



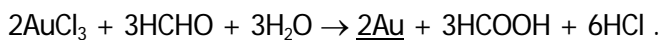
*Micellu veidošanās oksidēšanās–reducēšanās reakcijās.* Dažu vienkāršu vielu – parasti nemetālu (piemēram, S, Se, As) solus var iegūt, oksidējot savienojumus, kuros šiem elementiem ir negatīva oksidēšanas pakāpe. Tā, piemēram, sēra solu var iegūt, oksidējot sulfidjonus:



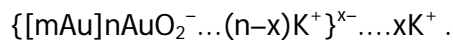
Pārākuma dēļ atliek sulfidjoni, kuri ir potenciālnoteicošie joni,  $\text{K}^+$  joni ir pretjoni, un tiek iegūtas micellas ar šādu uzbūvi:



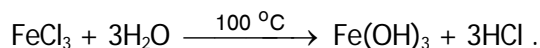
Dažu metālu (piemēram, Ag un Au) solus var iegūt, reducējot šo metālu jonus. Zelta solu, piemēram, var iegūt, ar formaldehīdu reducējot  $\text{AuCl}_3$  kālija aurāta  $\text{KAuO}_2$  klātbūtnē:



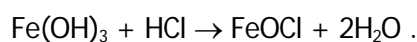
$\text{KAuO}_2$  sastāvā esošie  $\text{AuO}_2^-$  joni adsorbējas uz Au daļiņām, kļūstot par potenciālnoteicošajiem joniem,  $\text{K}^+$  joni ir pretjoni, un tiek iegūtas micellas



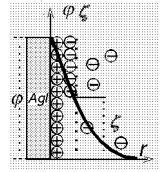
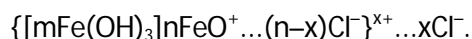
*Micellu veidošanās hidrolīzes reakcijās.* Sāļu hidrolīzi sekmē šķīduma atšķaidīšana un karsēšana. To ievērojot, no  $\text{FeCl}_3$  var iegūt  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  solu:

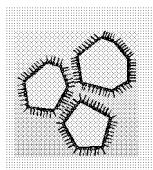


Lielākā daļa  $\text{HCl}$  pāriet gāzes fāzē, bet nelielā atlikusī daļa reagē atpakaļ ar  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , veidojot  $\text{FeO}^+$ , kuri ir potenciālnoteicošie joni, veidojoties  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  solam:



$\text{Cl}^-$  joni ir pretjoni, un  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sola micellas formula kļūst:





### Solu pagatavošana ar disperģēšanas metodi

1. *Mehāniskas disperģēšanas metodes.* Mehāniski sasmalcinot vielu speciālās koloīdu dzirnavās, kas ir divi pretējos virzienos rotējoši dimanta diski, ir iespējams panākt, ka tās daļiņu izmēri atbilst koloīddalīņu izmēriem. Daudz lielākas grūtības rodas, kad sasmalcināto vielu jāizkļiedē dispersijas vidē. Iedomāsimies tādus ikdienišķus piemērus kā miltu pievienošana mērcei vai kakao pagatavošana. Sasmalcinātās vielas daļiņas viegli saķep un vienmērīgas izkļiedēšanās vietā veido kunkuļus. Šī iemesla dēļ, maļot disperso fāzi koloīdu dzirnavās, tai jau maļšanas procesā pievieno stabilizatoru un nelielu daudzumu dispersijas vides – lai iegūto daļiņu virsma solvatētos. Lielāku daudzumu dispersijas vides pakāpeniski pievieno pēc maļšanas.

2. *Disperģēšana ar ultraskaņu.* Lielas jaudas ultraskaņa ar frekvenci  $3-8 \times 10^5$  Hz izraisa tik spēcīgas svārstības dispersās fāzes rupjo daļiņu iekšienē, ka rupjās daļiņas sasmalcinās sīkākās.

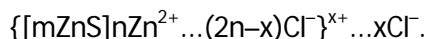
3. *Disperģēšana elektriskajā lokā.* Ja pagatavojamā sola dispersā fāze ir metāls, tad var no šā metāla pagatavot elektrodus un radīt elektrisko loku zem ūdens. Temperatūra elektriskajā lokā ir tik liela, ka metāls iztvaiko, bet pēc tam kondensējas sīku daļiņu veidā, kuras veido koloīdālo šķīdumu.

4. *Solu iegūšana peptizācijas rezultātā.* Pie disperģēšanas metodēm pieder arī solu iegūšana ar peptizācijas metodi. **Peptizācija** ir svaigi iegūtu nogulšņu pāreja solā. Nogulsnes šajā gadījumā var tikt iegūtas gan ķīmiskas reakcijas rezultātā, gan arī jau esoša sola koagulācijā.

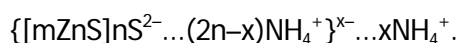
Abos gadījumos peptizācija ir iespējama tik ilgi, kamēr nogulsnes ir svaigas un starp atsevišķajām daļiņām nogulsnēs pastāv tikai starpmolekulārās iedarbības spēki. Nogulsnēm stāvot, atsevišķo daļiņu starpā izveidojas ķīmiskas saites, un tad peptizācija vairs nav iespējama.

Izšķir ķīmisko un adsorbcijas peptizāciju.<sup>1</sup>

Adsorbcijas peptizācija. Adsorbcijas peptizācijā nogulsnēm tiek uzliets šķīdums, kas satur *peptizatoru*. Viens no peptizatora sastāvā esošajiem joniem ir tāds, kas var adsorbēties uz nogulšņu daļiņu virsmas un tādēļ izraisa micellu veidošanos. Tā, piemēram, ZnS nogulšņu pārvēršanai solā var izmantot peptizatoru ZnCl<sub>2</sub>. Zn<sup>2+</sup> joni adsorbējas uz ZnS daļiņu virsmas un kļūst par potenciālnoteicošajiem joniem, Cl<sup>-</sup> joni kļūst par pretjoniem, un tiek iegūts sols ar šāda sastāva micellām:

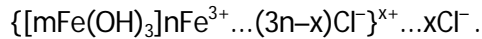


Tikpat labi par peptizatoru varētu izmantot savienojumu, kas satur S<sup>2-</sup> jonus, piemēram, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S šķīdumu. Šādā gadījumā izveidoto micellu formula būtu:

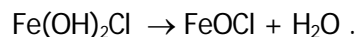
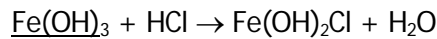


<sup>1</sup> Ja nogulsnes iegūtas kāda sola koagulācijā, ir iespējama arī *peptizācija ar šķīdinātāju* – nogulsnes mazgājot, var tikt aizskaloti joni, kas izraisīja koagulāciju, un nogulsnes pāriet atpakaļ solā.

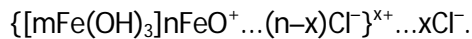
Fe(OH)<sub>3</sub> nogulsnēm pievienotais peptizators FeCl<sub>3</sub> tās pārvērš solā ar micellas formulu



Ķīmiskā peptizācija. Atšķirībā no adsorbcijas peptizācijas ķīmiskajā peptizācijā peptizators rodas reakcijas rezultātā. Tā, piemēram, Fe(OH)<sub>3</sub> nogulšņu pāreju solā izraisa arī HCl neliela daudzuma pievienošana. Tā kā HCl daudzums ir neliels, tas izreaģē ar nelielu daļu no kopējā dzelzs hidroksīda daudzuma, turklāt reakcija notiek šādi:



Ferilhlorīda FeOCl sastāvā ietilpstošie FeO<sup>+</sup> joni adsorbējas uz dzelzs hidroksīda daļiņu virsmas, kļūstot par potenciālnoteicošajiem joniem, pretjoniem ir hlorīdjoni, un rodas sols ar micellas formulu



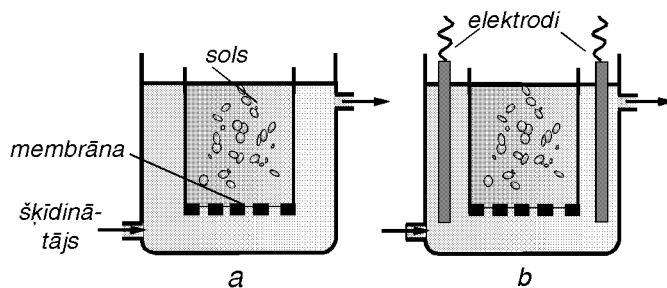
### XI.2.3. KOLOIDĀLO ŠĶĪDUMU ATTĪRĪŠANA

Tikko pagatavoti soli (it īpaši ar ķīmiskām metodēm pagatavotie) satur elektrolītu piemaisījumus. Elektrolītu piemaisījumu klātbūtne samazina solu stabilitāti, tādēļ pēc pagatavošanas soli jāattīra.

Solu attīršanas metodes ir dialīze, elektrodialīze un ultrafiltrācija. Visās tajās izmanto dialīzes membrānas, kas izgatavotas no celulozes acetāta, nitrocelulozes vai stiklšķiedras un kuru poras ir tik sīkas, ka tās laiž cauri mazmolekulāros piemaisījumus, bet aiztur koloīdāļiņas.

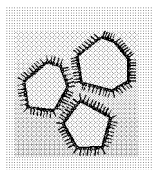
*Solu attīršanas metodes pamatojas uz puscaurlaidīgu membrānu izmantošanu.*

**Dialīze.** Dialīze ir visvienkāršākā no solu attīršanas metodēm (sk.XI.8. att. a.) Dialīzē solu no tīras dispersijas vides (piemēram, ūdens) atdala ar puscaurlaidīgu membrānu.



XI.8. att. Dialīze (a) un elektrodialīze (b)

Ārējā traukā dispersijas vide tiek nepārtraukti mainīta, lai starpība starp piemaisījumu koncentrāciju solā un ārējā traukā būtu maksimāla un attīršana notiktu ātrāk. Piemaisījumu molekulas un joni izkļūst cauri membrānai ārējā traukā, un sols pakāpeniski attīrās. Dialīzes process ir ļoti lēns, tas var norisēt dienām ilgi, turklāt tas prasa lielu dispersijas vides patēriņu.



Jāievēro arī, ka dialīzi nedrīkst veikt pārāk ilgi, jo, kad piemaisījumi ir atdalījušies, cauri membrānai sāk iet pretjoni un potenciālnoteicošie joni, t.i., sāk noārdīties elektriskais dubultslānis uz koloīddalīņu virsmas, un var sākties daļiņu salīpšana.

**Elektrodialīzē** (sk. XI.8. att. b) dialīzes process tiek paātrināts ar elektriskā lauka palīdzību. Elektrodialīzē nav jāgaida, kamēr piemaisījumu joni izklūs cauri membrānai difūzijas ceļā – tos pievelk šķīdumā iegremdētie elektrodi, tādēļ process norisinās nesalīdzināmi ātrāk.

Elektrodialīzei ir svarīgs lietojums medicīnā – *mākslīgā niere*, kas attīra pacienta asinis no piemaisījumiem, būtībā ir elektrodializators. Joprojām tiek veikti intensīvi pētījumi, lai atrastu aizvien labākas membrānas un samazinātu mākslīgās nieres aparāta izmērus, jo pašlaik pie mākslīgās nieres pieslēgtie pacienti nevar pārvietoties tās lielo izmēru dēļ.

**Ultrafiltrācija** ir koloidālo šķīdumu attīrīšanas metode, kurā daļa dispersijas vides tiek izspiesta caur puscaurlaidīgu membrānu ar lielu spiedienu. Ultrafiltrāciju gan vairāk lieto, lai šķīdumus attīrītu no koloīddalīņu izmēra piemaisījumiem (kā jau minēts, arī ūdeni no mikroorganismiem) vai arī lai koloidālos šķīdumus koncentrētu.

#### XI.2.4. LIOFOBO SOLU STABILITĀTE UN KOAGULĀCIJA

Disperso sistēmu stabilitāte ir to spēja saglabāt laikā nemainīgas īpašības. Izšķir divus disperso sistēmu stabilitātes veidus:

kinētiskā stabilitāte – stabilitāte pret daļiņu nosēšanos (sedimentāciju);

agregatīvā stabilitāte – stabilitāte pret daļiņu salīpšanu.

Jāievēro, ka kristālu augšana ir patvaļīgs process, tādēļ, ja nav klāt stabilizējošu faktoru, sola daļiņas salīp katrā sadursmē, veidojot arvien lielākas daļiņas, līdz kamēr daļiņu izmērs kļūst tik liels, ka tās sāk izgulsnēties.

Abi stabilitātes veidi ir savā starpā saistīti – agregatīvās stabilitātes zudums galu galā izraisa arī kinētiskās stabilitātes zudumu. Tomēr katru no abiem stabilitātes veidiem nodrošina savi atšķirīgi faktori, tādēļ aplūkosim katru no abiem stabilitātes veidiem atsevišķi.

##### **Disperso sistēmu kinētiskā stabilitāte**

*Kinētiskā stabilitāte raksturo sistēmas spēju saglabāt vienmērīgu daļiņu sadalījumu visā sistēmas tilpumā, t.i., tā ir stabilitāte pret daļiņu nosēšanos (sedimentāciju).*

*Disperso sistēmu kinētiskā stabilitāte ir stabilitāte pret daļiņu nosēšanos.*

Vairumā gadījumu dispersās fāzes blīvums ir lielāks nekā dispersijas vides blīvums, tādēļ smaguma spēka iedarbības rezultātā daļiņu koncentrācija koloidālā šķīduma apakšējos slāņos ir lielāka nekā augšējos. Jo vienmērīgāk daļiņas izkārtojas pa dispersās sistēmas augstumu, jo lielāka ir sistēmas kinētiskā stabilitāte. Kvantitatīvi salīdzinot dažādu disperso sistēmu kinētisko stabilitāti, par tās mēru ir pieņemts koloīdšķīduma staba augstums

$h_{1/2}$ , kurā tā koncentrācija palielinās divas reizes (salīdzinājumā ar koncentrāciju apakšējos slāņos), – jo tas ir lielāks, jo sistēma ir kinētiski stabilāka.

Kinētisko stabilitāti vai nestabilitāti nosaka koloīddalīņu Brauna kustības<sup>1</sup> un Zemes pievilkšanas spēka samērs. Ja spēka komponente, kas Brauna kustībā virza daļiņu vertikāli augšup, ir lielāka vai vienāda ar Zemes pievilkšanas spēku, tad daļiņas neizgulsnējas un sols ir kinētiski stabils. Tas ir iespējams, ja daļiņu izmērs nepārsniedz 1000 nm – tādās sistēmās Brauna kustība vēl ir pietiekami intensīva.

Kopumā varam teikt, ka kinētiskā stabilitāte ir atkarīga no koloīddalīņu izmēriem (jo tie mazāki, jo lielāka kinētiskā stabilitāte) un no temperatūras (kuru paaugstinot molekulu un jonu triecieni pret koloīddalīņām kļūst biežāki, un Brauna kustības intensitāte pieaug).

**Sedimentācijas līdzsvars un tā izmantošana.** Runājot par īstajiem šķīdumiem, uzskatām par pašsaprotamu, ka šķīduma koncentrācija ir vienāda visos šķīduma slāņos.

Koloīdālajos šķīdumos, kur daļiņu izmērs ir lielāks, tā uzskatīt vairs nevar – smaguma spēka iedarbībā daļiņu koncentrācija sola apakšējos slāņos ir lielāka nekā augšējos. Dispersās fāzes daļiņu sadalījumu pa dispersās sistēmas augstumu *monodispersās sistēmās*<sup>2</sup> apraksta Laplasa–Perēna vienādojums:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{Mg}{RT} \times \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho_0} \times (h_2 - h_1)$$

kur  $C_1$  un  $C_2$  – dispersās fāzes daļiņu koncentrācija augstumos  $h_1$  un  $h_2$ ,

$M$  – daļiņas masa,

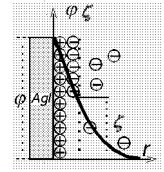
$g$  – gravitācijas konstante,

$\rho$  – dispersās fāzes blīvums,

$\rho_0$  – dispersijas vides blīvums.

No vienādojuma varam redzēt, ka :

- ja dispersās fāzes blīvums ir lielāks par dispersijas vides blīvumu, t.i., ( $\rho - \rho_0 > 0$ ), tad daļiņu koncentrācija lielākā augstumā ir lielāka, t.i., daļiņām ir tendence nosēsties;
- ja dispersās fāzes blīvums ir mazāks par dispersijas vides blīvumu ( $\rho - \rho_0 < 0$ ), tad dispersās fāzes daļiņu koncentrācija augstākajos slāņos ir lielāka nekā zemākajos, t.i., daļiņām ir tendence uzpeldēt.

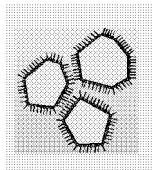


*Koloīddalīņu Brauna kustība atšķirībā no molekulu vai jonu siltumkustības ir sekundāra – to izraisa molekulu un jonu triecieni pret koloīddalīņu, kuri laika vienībā nav kompensēti.*

*Koloīdālajos šķīdumos atšķirībā no īstajiem šķīdumiem daļiņu koncentrācija visos šķīduma slāņos nav vienāda.*

<sup>1</sup> Kā zinām, molekulas un joni šķīdumos atrodas nepārtrauktā siltumkustībā.. Koloīddalīņas ir nesalīdzināmi smagākas par molekulām vai joniem, tādēļ tās patstāvīgi siltumkustībā iesaistīties nespēj, taču arī tās atrodas nepārtrauktā haotiskā kustībā, ko sauc par Brauna kustību. Koloīddalīņu Brauna kustība atšķirībā no molekulu vai jonu siltumkustības ir sekundāra – to izraisa molekulu un jonu triecieni pret koloīddalīņu, kuri laika vienībā nav kompensēti. Iedomāsimies, piemēram, ka noteiktā laika sprīdī koloīddalīņai uzgrūžas 100 molekulu no labās puses, 60 no kreisās, 90 no augšas un 70 no apakšas. Nav grūti iedomāties, ka daļiņa šajā laika sprīdī pavirzīsies pa labi un uz leju.

<sup>2</sup> T.i., tādās, kurās visu daļiņu izmēri ir vienādi. Sols faktiski ir *polidispersi*, t.i., daļiņu izmērs ir dažāds, taču vienādojums ļauj izdarīt dažus kvalitatīvus secinājumus arī attiecībā uz soliēm.



Varam redzēt arī, ka daļiņu sadalījums pa augstumu ir atkarīgs no gravitācijas konstantes. Uz šo īpašību pamatojas dispersās fāzes atdalīšana no vides ar centrifugēšanu. Centrifūgai rotējot pietiekami ātri, tiek iegūts centrālās spēks, kas var pat miljoniem reizi pārsniegt gravitācijas spēku, un tādēļ daļiņas izgulsnējas trauka dibenā.

#### XI.2.4.1. DISPERSO SISTĒMU AGREGATĪVĀ STABILITĀTE

*Agregatīvā stabilitāte ir sistēmas spēja pretoties daļiņu salīpšanai, t.i., spēja saglabāt noteiktu dispersitātes pakāpi.*

*Solu agregatīvo stabilitāti galvenokārt nodrošina koloīd-daļiņu lādiņš – jo tas ir lielāks, jo spēcīgāk daļiņas savstarpējā sadursmē viena no otras atgrūžas.*

Liofobajos solos to galvenokārt nodrošina koloīd-daļiņu lādiņš – ja daļiņu lādiņš ir pietiekami liels, tad daļiņas savstarpējā sadursmē cita no citas elektrostātiski atgrūžas, ja ne – tās sadursmes rezultātā salīp. Koloīd-daļiņu salīpšanas procesu sauc par **koagulāciju**.

Solu koagulāciju var izraisīt:

- elektrolīta pievienošana (turklāt koagulācijas izraisīšanai pietiek ar niecīgu elektrolīta daudzumu);
- neelektrolīta pievienošana (pret neelektrolītiem soli ir daudz stabilāki nekā pret elektrolītiem);
- divu koloīdālo šķīdumu saliešana, ja to koloīd-daļiņām ir pretējs lādiņš (solu savstarpējā koagulācija);
- temperatūras maiņa;
- apstarošana ar UV vai rentgenstariem;
- mehāniska iedarbība (intensīva maisīšana, kratīšana, apstrāde ar ultraskaņu u.c.);
- strauja pH maiņa.

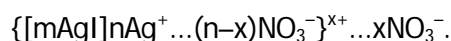
Par koagulāciju sākumā liecina neredzamas pazīmes, kuras var novērot tikai ultramikroskopā.

Procesam turpinoties, parādās redzamās pazīmes: krāsas maiņa, opalescences palielināšanās līdz pat duļķojumam un nogulsņu – *koagela* veidošanās. Dažos gadījumos koagulācijas rezultātā veidojas nevis nogulsnes, bet gan sietveida struktūra visā sistēmas tilpumā, un sistēma sarec. Uz šo īpašību pamatojas viens no paņēmieniem, kā var iegūt t.s. *sauso spirtu* – to veic, ar spirtu izraisot kalcija acetāta sola koagulāciju.

Pats galvenais faktors solu agregatīvajā stabilitātē ir koloīd-daļiņu lādiņš (precīzāk, potenciāls uz to ārējās virsmas, uz kuru tad arī iedarbojas pievienotie elektrolīti).

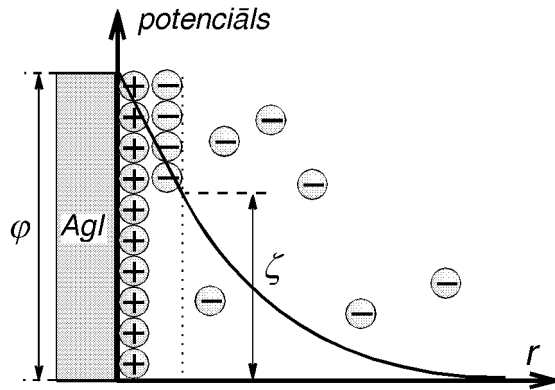
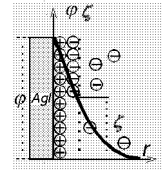
#### XI.2.5. POTENCIĀLI UZ KOLOĪDDAĻIŅU VIRSMAS

Lai saprastu potenciālu veidošanos uz koloīd-daļiņu virsmas, uzzīmēsim koloīd-daļiņu, sākot zīmējumu ar nešķīstošās vielas kristāliņa vienu skaldni un pozitīvos un negatīvos jonus apzīmējot ar aplīšiem (sk. XI.9. att.). Izvēlēsimies par piemēru AgI solu ar pozitīvi lādētām daļiņām, kura micellas formula ir





Uz sudraba jodīda kristāliņa [mAgI] virsmas atrodas potenciālnoteicošo ( $\text{Ag}^+$ ) jonu slānis, kurš piešķir kristāliņa virsmai pozitīvu potenciālu. Šo potenciālu, kurš rodas starp potenciālnoteicošo jonu slāni un šķīdumu, turpmāk saucim par koloīddalīņas **termodinamisko potenciālu** un apzīmēsim ar grieķu burtu  $\varphi$  (fi).



XI.9. att. Termodinamiskā ( $\varphi$ ) un elektrokinētiskā ( $\zeta$ ) potenciāla rašanās uz koloīddalīņas virsmas

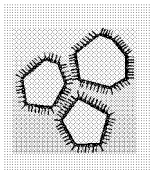
Termodinamiskā potenciāla lielums ir proporcionāls potenciālnoteicošo jonu skaitam, tādēļ zīmējumā tas attēlots tik liels, cik liels ir potenciālnoteicošo jonu slāņa augstums. Saistītie pretjoni kompensē daļu no termodinamiskā potenciāla, tādēļ potenciāls adsorbcijas slāņa iekšienē samazinās. Potenciālu, kas novērojams uz adsorbcijas slāņa virsmas, sauc par **elektrokinētisko potenciālu** un apzīmē ar grieķu burtu  $\zeta$  (dzeta).

Elektrokinētiskais potenciāls ir pats svarīgākais solu stabilitātes faktors, jo, atrazdamies uz daļiņas t.s. *slīdēšanas robežvirsmas* (XI.9. att. apzīmēta ar pārtrauktu līniju), tas nosaka koloīddalīņas spēju pretoties salīpšanai ar citām koloīddalīņām. Mēdz teikt, ka  $\zeta$  potenciāls ir agregatīvās stabilitātes kvantitatīvais mērs. Katram solam ir sava noteikta kritiskā  $\zeta$  potenciāla vērtība. Ja  $\zeta$  potenciāls kļūst mazāks par šo kritisko vērtību, tad elektrostatiskās atgrūšanās spēki vairs nespēj pretoties koloīddalīņu salīpšanai, un sākas koagulācija. Lielākajam vairumam solu kritiskā  $\zeta$  potenciāla vērtība ir robežās no 30 līdz 110 mV.

Elektrokinētiskais potenciāls ir daļa no termodinamiskā potenciāla. Lai varētu novērtēt elektrokinētiskā un termodinamiskā potenciāla samēru, zīmējot koloīddalīņas šķērsgriezumu (sk. XI.9. att.), saistītos pretjonus attēlosim, novietojot katru no tiem pret potenciālnoteicošo jonu un sākot no augšas. Ja potencialnoteicošo jonu un pretjonu lādiņi ir vienāda lieluma (bet, protams, pretējas zīmes), tad katrs no saistītajiem pretjoniem kompensē viena potenciālnoteicošā jona lādiņu. Tātad elektrokinētiskā potenciāla radīšanā faktiski piedalās tikai nekompensētie potenciālnoteicošie joni, tādēļ arī XI.9. attēlā elektrokinētiskā potenciāla lielums attēlots atbilstoši nekompensēto potenciālnoteicošo jonu staba augstumam.

*Termodinamiskā potenciālā lielumu nosaka visi potenciālnoteicošie joni, bet elektrokinētiskā potenciāla lielumu – tikai nekompensētie potenciālnoteicošie joni.*

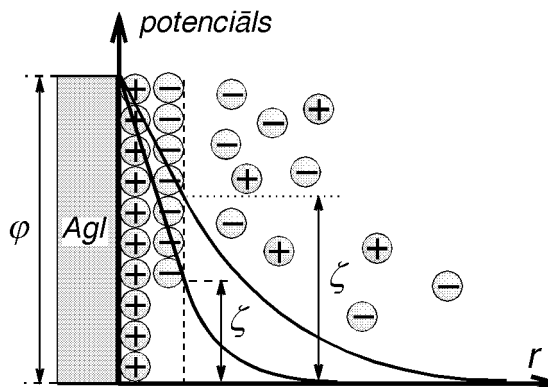
*Elektrokinētiskais potenciāls ir daļa no termodinamiskā potenciāla.*



### XI.2.6. SOLU KOAGULĀCIJA AR ELEKTROLĪTIEM

**Elektrolītu ietekme uz elektrokinētiskā potenciāla lielumu.** Pievienojot solam elektrolītu, daļiņu elektrokinētiskais potenciāls samazinās (salīdziniet XI.9. un XI.10. att.), jo vienlaicīgi pieaug gan pozitīvo, gan negatīvo jonu koncentrācija šķīdumā, tādēļ jā sākas jonu difūzijai koloīddalīņu adsorbcijas slānī.

Solā, kura daļiņa attēlota XI.10. att., potenciālnoteicošie joni ir pozitīvi, bet pretjoni – negatīvi.



XI.10. att. Elektrokinētiskā ( $\zeta$ ) potenciāla samazināšanās elektrolīta pievienošanas rezultātā:

$\zeta_a$  – elektrokinētiskais potenciāls pirms elektrolīta pievienošanas,

$\zeta_b$  – elektrokinētiskais potenciāls pēc elektrolīta pievienošanas

*Tie elektrolīta joni, kuru lādiņš ir pretējs daļiņas lādiņam, iekļūst adsorbcijas slānī un samazina daļiņas  $\zeta$  potenciālu.*

Tā kā potenciālnoteicošo jonu skaits ir lielāks par saistīto pretjonu skaitu, adsorbcijas slāņa lādiņš kopumā ir pozitīvs, tādēļ tajā iekļūst tikai pievienotā elektrolīta negatīvie joni. Ieejot adsorbcijas slānī, katrs negatīvais jons kompensē viena potenciālnoteicošā jona lādiņu, tādēļ elektrokinētiskā potenciāla vērtība pēc elektrolīta pievienošanas (sk.XI.10. att.) ir mazāka nekā pirms pievienošanas. Jo lielāka būs pievienotā elektrolīta koncentrācija, jo vairāk pretējas zīmes jonu iekļūs adsorbcijas slānī un jo mazāks kļūs koloīddalīņas elektrokinētiskais potenciāls. Noteiktā elektrolīta koncentrācijā tas kļūs mazāks par kritisko – un sāksies sola koagulācija.

**Koagulācija ar dažāda lādiņa joniem. Šulces–Hārdija likums.** Kā redzējām, koagulāciju izraisa tas elektrolīta jons, kura lādiņa zīme ir pretēja koloīddalīņas lādiņam. Pievienojot elektrolītu solam, pretēji lādētie joni ieiet adsorbcijas slānī, tādējādi samazinot daļiņu elektrokinētisko potenciālu.

Elektrolīta spēju izraisīt sola koagulāciju kvantitatīvi raksturo ar t.s. **koagulējošo spēju**  $V_{koag}$ , kuru atrod kā

$$V_{koag} = \frac{V_{sola}}{n},$$

kur  $V_{koag}$  – jona koagulējošā spēja,

$n$  – tā ekvivalentu molu skaits,

$V_{sola}$  – sola tilpums, kuram šis elektrolīta daudzums ir pievienots.

Elektrolīta koagulējošo spēju definē kā sola tilpumu litros, ko spēj koagulēt šā elektrolīta viens ekvivalentu mols. Praksē izmanto arī koagulējošās spējas apgriezto lielumu – t.s. **koagulācijas sliekšni**  $C_{koag}$  (mol/l), kurš rāda, cik ekvivalentu moli elektrolīta jāpievieno 1 litram sola, lai izraisītu redzamu koagulāciju, t.i.,

$$C_{koag} = \frac{1}{V_{koag}}.$$

Ja salīdzinām dažāda lādiņa jonu koagulējošās spējas, izrādās, ka jona koagulējošā spēja strauji pieaug, pieaugot jona lādiņam. To viegli saprast, ja atkārtosim iepriekšminētos apsvērumus par elektrolīta ietekmi uz elektrokinētiskā potenciāla lielumu, taču vienvērtīga jona vietā izvēlēsimies, piemēram, divvērtīgu. Atšķirības ir šādas:

- divvērtīgs jons labāk adsorbējas, tādēļ tas vieglāk iekļūst adsorbcijas slānī;
- katrs divvērtīgais jons kompensē uzreiz divu potenciālnoteicošo jonu lādiņu, tādēļ  $\zeta$  potenciāla samazināšanās ir daudz straujāka nekā ar vienvērtīgiem joniem.

Gluži loģiski, ka, izvēloties jonu ar vēl lielāku lādiņu, tā iedarbība uz solu būs vēl spēcīgāka. Tagad varam formulēt **Šulces–Hārdija likumu**:

*koagulāciju izraisa tas elektrolīta jons, kura zīme ir pretēja daļiņas lādiņam, un jonu koagulējošā spēja pieaug, palielinoties lādiņa lielumam.*

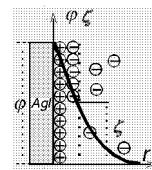
Ir kvantitatīvi pierādīts, ka dažādu jonu koagulējošās spējas ir aptuveni proporcionālas to lādiņa sestajai pakāpei:

$$V_{koag(I)}:V_{koag(II)}:V_{koag(III)} = 1 : 60 : 700.$$

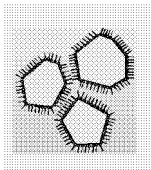
Salīdzinot vienāda lādiņa jonu koagulējošās spējas, tās, tāpat kā adsorbcijas spējas, pieaug, samazinoties jonu hidratācijai, tādēļ liela izmēra joni solu koagulāciju izraisa spēcīgāk nekā maza izmēra joni. Citiem vārdiem sakot, vienāda lādiņa jonu koagulējošās spējas atbilst to liotropajām rindām:



Koagulācija ar vairākvērtīgiem joniem. Ja koagulāciju izraisa trīsvērtīgi un četrvērtīgi joni, tad parādās īpatnības, kuras kādreiz tika nosauktas par *nepareizajām koagulētāju rindām*. Trīsvērtīgo un četrvērtīgo jonu adsorbcijas spēja ir ļoti liela, turklāt, ieejot koloīddalīņu adsorbcijas slānī, tie aizņem katrs vienu vietu, bet kompensē vairāku potenciālnoteicošo jonu lādiņu. Šī iemesla dēļ zināmā koagulējošo jonu koncentrācijā notiek daļiņu "pārlādēšanās" – koagulāciju izraisošo jonu lādiņš micellu adsorbcijas slānī kļūst lielāks par potenciālnoteicošo jonu lādiņu un daļiņas lādiņa zīme mainās uz pretējo. Vēl nedaudz palielinot vairākvērtīgā jona koncentrāciju šķīdumā, daļiņas elektrokinētiskais potenciāls (tagad jau ar pretēju zīmi) kļūst lielāks par kritisko, un



*Koagulējošā spēja strauji pieaug, palielinoties jona lādiņam, jo vairākvērtīgs jons labāk adsorbējas un kompensē vairāku potenciālnoteicošo jonu lādiņu.*



*Solu var aizsargāt pret koagulāciju, ja tiem pietiekamā daudzumā pievieno lielmolekulārās vielas.*

sols kļūst atkal stabils. Turpinot pievienot elektrolītu pēc šīs "otrās stabilitātes", atkal sākas koagulācija.

**Solu aizsargāšana pret koagulāciju.** Par solu aizsargāšanu sauc liofobo solu stabilitātes paaugstināšanu pret elektrolītiem, nelielos daudzumos pievienojot aizsargvielas. *Aizsargvielas* var būt olbaltumvielas, ogļhidrāti, ciete u.c. Aizsargājošo iedarbību izskaidro ar to, ka aizsargvielas adsorbējas uz koloīddaliņām, ietverot tās apvalkā, kas apgrūtina divu koloīddaliņu salīpšanu.

Aizsargāšanas parādībai ir liela nozīme dzīvajos organismos. Asins sastāvā ir vairākas ūdens vidē nešķīstošas vielas ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , holesterīns u. c.), kuras asinīs atrodas koloīdšķīduma veidā. Tajā pašā laikā asins sastāvā vienmēr ir elektrolīti (vispirms jau NaCl), kam vajadzētu izraisīt šo koloīddaliņu koagulāciju. Koagulācija tomēr nenotiek, jo koloīddaliņas no tās aizsargā asins plazmas olbaltumvielas. Ja olbaltumvielu aizsargspēja samazinās, tad minētās vielas veido nogulsnes – rodas žultsakmeņi, nierakmeņi, notiek holesterīna nogulsnešanās uz asinsvadu sienām.

Koloīddaliņu aizsargāšanu izmanto arī tādu ārstniecisko preparātu izgatavošanai, kuri tiek ievadīti organismā koloidālu šķīdumu veidā. Lai organisma šķīdumos esošie elektrolīti tūlīt neizraisītu ārstniecisko preparātu koagulāciju, tiem pievieno olbaltumvielas.

### XI.2.7. ELEKTROKINĒTISKĀS PARĀDĪBAS SOLOS

Elektrokinētiskās parādības dispersajās sistēmās ir saistītas vai nu ar elektriskā lauka izraisītu dispersās fāzes, vai dispersijas vides kustību, vai otrādi – elektriskā lauka rašanos koloīddaliņu vai dispersijas vides pārvietošanās rezultātā. Elektrokinētiskās parādības ir pavisam četras.

1. Elektroforēze ir elektriskā lauka izraisīta dispersās fāzes daļiņu kustība.
2. Elektroosmoze ir elektriskā lauka izraisīta dispersijas vides pārvietošanās caur nekustīgu disperso fāzi.

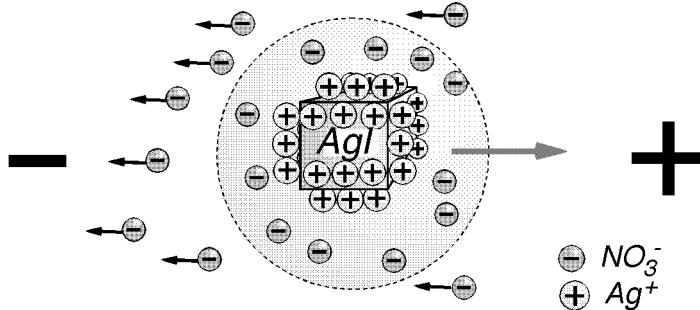
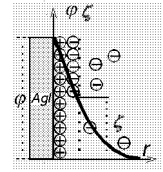
Šīs abas parādības tika atklātas pirmās, un tās mēdz saukt par *tiesajām elektrokinētiskajām parādībām*.

Abas pārējās elektrokinētiskās parādības ir attiecīgi elektroforēzes un elektroosmozes *apgrieztās elektrokinētiskās parādības*.

3. Sedimentācijas potenciāla rašanās ir elektroforēzei apgrieztā elektrokinētiskā parādība, kurā dispersās fāzes daļiņu kustība vienā noteiktā virzienā (piemēram, to nosēšanās smaguma spēka iedarbībā) izraisa elektriskā lauka rašanos.
4. Plūsmas potenciāla rašanās ir elektroosmozei apgrieztā elektrokinētiskā parādība, kurā dispersijas vides kustība attiecībā pret nekustīgu disperso fāzi izraisa elektriskā lauka rašanos.

*Elektrokinētiskajās parādībās notiek vai nu elektriskā lauka izraisīta dispersās fāzes, vai dispersijas vides kustība, vai otrādi – elektriskā lauka rašanās koloīddaliņu vai vides pārvietošanās dēļ.*

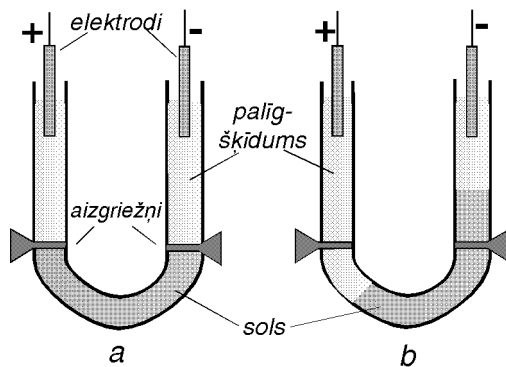
**Elektroforēze.** Iegremdējot elektrodus koloidālajā šķīdumā un pieslēdzot tiem spriegumu, sākas koloīddaliņu (t.i., dispersās fāzes) pārvietošanās virzienā uz pretēji lādēto elektrodu. Brīvie pretjoni vienlaicīgi pārvietojas pretējā virzienā (sk. XII.11. att.).



XI.11. att. Koloīddaliņas (granulas) un brīvo pretjonu pārvietošanās elektroforēzē

XI.12.attēlā parādīts vienkāršs aparāts, ar kuru var elektroforēzi novērot. Palīgšķīdums ir bezkrāsains. Ja sols ir krāsains (krāsainas faktiski ir koloīddaliņas), tad pēc sprieguma pieslēgšanas elektrodiem var vērot krāsainā un bezkrāsainā šķīduma robežas pārvietošanos uz vienu no elektrodiem.

Elektroforēze ir dispersās fāzes daļiņu kustība elektriskajā laukā.



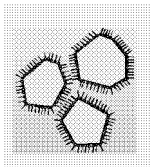
XI.12. att. Aparāts elektroforēzei: a– pirms strāvas pieslēgšanas; b – tad, kad strāva zināmu laiku ir plūdusi

Zinot elektrodu polaritāti, varam noteikt koloīddaliņu lādiņa zīmi. Savukārt, izmērot daļiņu (krāsu robežas) pārvietošanās ātrumu un izmantojot Helmholca–Smoluhovska vienādojumu, var izrēķināt daļiņu elektrokinētiskā potenciāla vērtību:

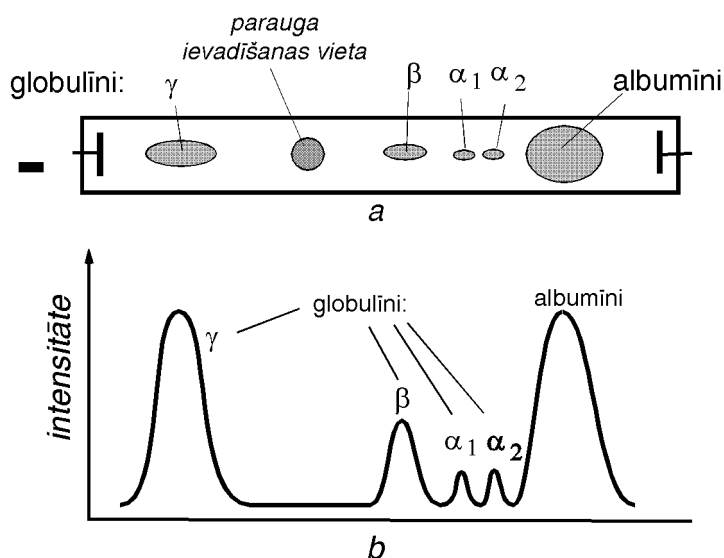
$$\zeta = \frac{\eta l v}{\epsilon E}$$

- kur  $\eta$  – šķīduma viskozitāte, Pa,
- $l$  – attālums starp elektrodiem, m,
- $\epsilon$  – vides dielektriskā caurlaidība, F/m,
- $E$  – elektrodiem pieliktais spriegums V,
- $v$  – daļiņu pārvietošanās ātrums, m/s.

Bioloģijā elektroforēzi izmanto baktēriju un olbaltumvielu lādiņa noteikšanai. Šo metodi plaši lieto arī praktiskajā medicīnā: slimību diagnostikai, ārstniecības līdzekļu ievadīšanai caur ādu vai gļotādām.



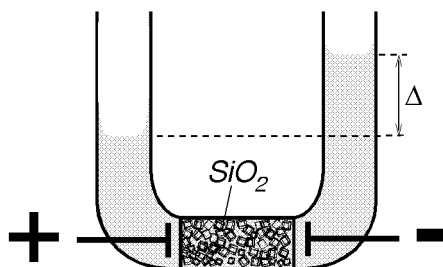
Asins elektroforēzi diagnostikā sāka izmantot relatīvi nesen. Diagnostikas nolūkiem asins elektroforēzi izdara nevis šķīdumā, bet gan uz piesūcināta papīra vai arī gelā. Pieslēdzot strāvu, asins olbaltumvielas, kurām ir dažāda masa un lādiņš, sāk pārvietoties uz elektrodiem. Pēc zināma laika, kad vieglākās olbaltumvielas ir nonākušas tuvu elektrodiem, procesu pārtrauc, un var uzsākt iegūtās *elektroforetogrammas* (sk.XI.13. att. *a*) pētīšanu. Ar optiskiem paņēmieniem (mērot gaismas absorbciju) izpētīt sākotnējo elektroforetogrammu, iegūst XI.13. attēlā *b* redzamajai līdzīgu līkni.



XI.13. att. Asins seruma elektroforetogramma:  
*a*– eksperimentāli iegūtās elektroforetogrammas izskats,  
*b*– līkne, ko iegūst, izmērot gaismas absorbciju visā elektroforetogrammas garumā

Asins plazmas elektroforetogramma visiem veseliem cilvēkiem ir gandrīz vienāda. Dažādu saslimšanu rezultātā elektroforetogrammas pīķu augstums būtiski mainās, turklāt šīs izmaiņas ir katrai slimībai atšķirīgas.

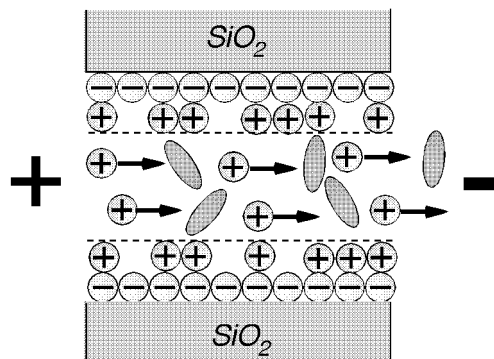
**Elektroosmoze.** Elektroosmoze ir parādība, kad dispersijas vide (piemēram, ūdens) pārvietojas elektriskajā laukā caur nekustīgu disperso fāzi. Šo parādību var novērot, piemēram, ja izveidojam tādu iekārtu, kas līdzīga XI.14. attēlā redzamajai.



XI.14. att. Ierīce elektroosmozes novērošanai

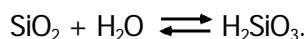
U veida stikla caurulītes vidū iebērtas kvarca smiltis, caurulītē iekausēti elektrodi un tajā ieliets ūdens. Pirms sprieguma

pieslēgšanas elektrodiem ūdens līmenis abās pusēs atradīsies vienādā augstumā. Pieslēdzot spriegumu, novērojama ūdens līmeņa celšanās negatīvā elektroda pusē.<sup>1</sup> Elektroosmozes cēloņi kļūst saprotami, aplūkojot XI.15. attēlu.



XI.15. att. Starp diviem smilšu ( $\text{SiO}_2$ ) graudiņiem izveidotā kapilāra šķērsgriezums

Kapilāros, kas veidojas starp smilšu graudiņiem,  $\text{SiO}_2$  virsma nokļūst kontaktā ar ūdeni, un virsmā esošais  $\text{SiO}_2$  daļēji pārvēršas silīcijskābē:



Silīcijskābe, kā zināms, ir ūdenī nešķīstoša, tā šķīdumā nepāriet, bet paliek smilšu graudiņu virsmas slānī. Lai gan silīcijskābe ir ļoti vāja skābe, tomēr niecīgos apmēros tā disociē:

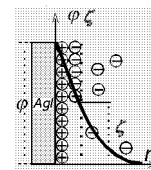


Radušies  $\text{HSiO}_3^-$  joni paliek smilšu graudiņu virsmā, bet ūdeņraža joni nokļūst šķīdumā. Līdzīgi kā koloīddalīņu veidošanās procesā, šeit  $\text{HSiO}_3^-$  joni ir potenciālnoteicošie joni uz smilšu graudiņu virsmas un piešķir tiem negatīvu lādiņu. Ūdeņraža (hidroksonija) joni ir pretjoni un izkārtojas divos slāņos – daļa atrodas adsorbcijas slānī un ir stingri piesaistīta smilšu graudiņu virsmai, bet otra daļa ir brīvie pretjoni un atrodas kapilāra vidusdaļā.

Kad tiek pieslēgts spriegums, brīvie ūdeņraža joni sāk kustību uz negatīvā elektroda pusi. Tā kā kapilārs ir šaurs, tie kustoties izgrūž uz negatīvā elektroda pusi arī ūdens molekulas (kurām, kā jau neitrālām daļiņām, citādi nebūtu iemesla pārvietoties elektriskajā laukā).

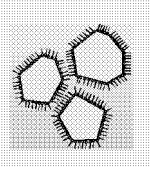
Elektroosmoze novērojama arī dzīvajos audos elektroprocedūru laikā – zem katoda (negatīvā elektroda) notiek audu uzbrišana, jo uz katodu caur audi elektroosmozes ceļā pārvietojas ūdens. Elektroosmozi dažkārt lieto purvainu vietu nosusināšanai vai ātrai liekā mitruma aizvadīšanai no grunts, porainu ķermeņu žāvēšanai vai piesūcināšanai ar šķīdumiem.

**Sedimentācijas potenciāls.** Sedimentācijas potenciāla rašanās (*Dorna efekts*) ir elektroforēzei pretējā parādība – elektriskā lauka rašanās koloīddalīņu orientētas kustības rezultātā. Lai novērotu šo

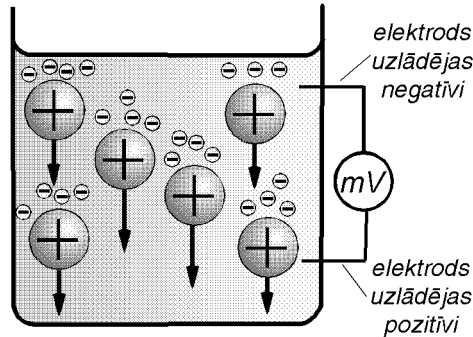


*Elektroosmozē dispersijas vide elektriskā lauka ietekmē pārvietojas caur nekustīgu disperso fāzi. Elektroosmoze notiek tādās dispersajās sistēmās, kurās ir daudz sīku kapilāru.*

<sup>1</sup> Kā labi zinām, vienkārši iegremdējot elektrodus ūdenī un pieslēdzot tiem spriegumu, nekāda ūdens pārvietošanās nenotiks.



elektrokinētisko parādību, jāpanāk, ka koloīddalīņas kustas vienā virzienā. Radīt daļiņu orientētu kustību vienā virzienā bez elektriskās strāvas palīdzības praktiski iespējams tikai vienā veidā – izmantojot smaguma spēku, kurš visas koloīddalīņas velk uz leju.

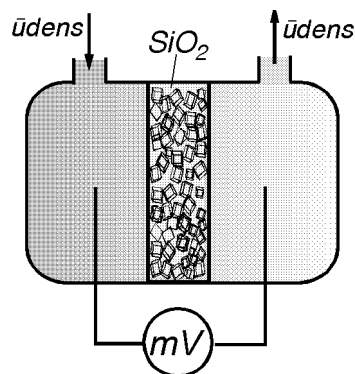


XI.16. att. Sedimentācijas potenciāla rašanās

Sedimentācijas potenciāls ir potenciālu starpība, kas rodas, kad dispersās fāzes daļiņas smaguma spēka iedarbībā nosēžas.

Sedimentācijas potenciāla rašanos var novērot, ja koloidālo šķīdumu sakrata un ielej traukā, kurā atrodas dažādos augstumos iekausēti elektrodi. Sola sakratīšanas rezultātā izveidojas daļiņu vienmērīgs sadalījums pa augstumu, kurš koloidālajiem šķīdumiem nav raksturīgs, tādēļ koloīddalīņas smaguma spēka ietekmē sāk grīmt uz leju. Kā atceramies, daļiņai pārvietojoties, brīvie pretjoni no tās nedaudz atpaliek. XI.16. attēlā parādītajā gadījumā pašas daļiņas ir uzlādētas pozitīvi, bet pretjoni – negatīvi. Kamēr vēl nav sasniegts sedimentācijas līdzsvars un daļiņas turpina grīmt, pretjoni no tām nedaudz atpaliek. Rezultātā šķīduma apakšējie slāņi iegūst pozitīvāku, bet augšējie – negatīvāku lādiņu.

**Plūsmas potenciāls.** Plūsmas potenciāla rašanās (*Kvinkes efekts*) ir elektroosmozei pretējā parādība – elektriskā lauka rašanās, dispersijas videi pārvietojoties attiecībā pret disperso fāzi.



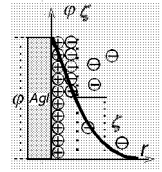
XI.17. att. Iekārta plūsmas potenciāla novērošanai

Plūsmas potenciāls rodas, ja dispersijas vide mehāniska spēka iedarbībā pārvietojas caur nekustīgas dispersās fāzes kapilāriem.

Plūsmas potenciāla rašanos var novērot iekārtā, kas līdzīga elektroosmozes novērošanas iekārtai, bet kurai cauri tiek radīta dispersijas vides plūsma. XI.17.attēlā parādītajā iekārtā ūdens tiek sūknēts cauri kvarca smilšu slānim. Kamēr notiek ūdens pārvietošanās, mērinstruments uzrāda potenciālu starpību starp abiem traukā iekausētajiem elektrodēm.



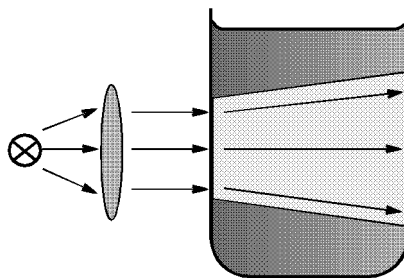
Runājot par elektroosmozi, jau aplūkojām, kā veidojas elektriskais dubultslānis uz smilšu graudiņu un ūdens robežvirsmas (sk.XII.15. att.). Kā redzējām, tā rezultātā šķīdumā, kas aizpilda kapilārus starp smilšu graudiņiem, parādās ūdeņraža joni. Ja cauri smilšu slānim mehāniska spēka iedarbībā tiek dzīts ūdens, tad ūdens molekulas, kustoties cauri kapilāriem, izstumj savā kustības virzienā arī kapilāros esošos ūdeņraža jonus. Rezultātā šķīdums tajā trauka pusē, uz kuru plūst ūdens, uzlādējas pozitīvi attiecībā pret šķīdumu otrā trauka pusē. Līdz ar to, kamēr vien turpināsies šķīduma plūsma, pastāvēs arī potenciālu starpība starp abām trauka pusēm – plūsmas potenciāls.



XI.2.8. SOLU OPTISKĀS ĪPAŠĪBAS

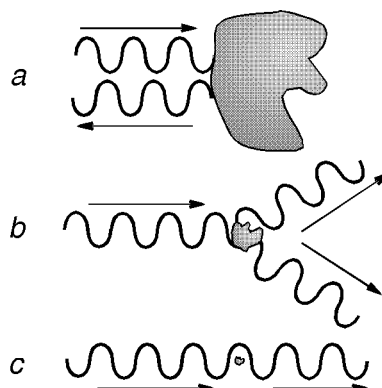
**Tindala efekts.** Ja solu apgaismo no sāniem ar paralēlu gaismas kūli, tad novērojams Tindala efekts (sk. XI.18. att.), atšķirībā no īstajiem šķīdumiem, kuros gaismas stara ceļš nav redzams, solos var redzēt gaismas ceļu. Gaismas ceļš redzams izplūstoša konusa veidā, jo notiek gaismas izkliede.

*Atšķirībā no īstajiem šķīdumiem solos gaismas stars ir redzams, jo koloīddaliņas izkliedē gaismu.*

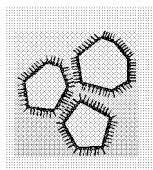


XI.18. att. Tindala efekts

Tindala efekta cēlonis ir tas, ka koloīddaliņas izkliedē gaismu. Gaismas izkliede ir novērojama tādās dispersās sistēmās, kurās daļiņu izmērs ir samērojams ar pusi no gaismas viļņa garuma (sk.XI.19. att.).



XI.19. att. Gaismas ceļš dažādās dispersās sistēmās:  
 a – gaismas atstarošanās no rupji disperso sistēmu daļiņām,  
 b – gaismas izkliede uz koloīddaliņām solos,  
 c – gaismas kvants "nepamana" daļiņu īstajā šķīdumā

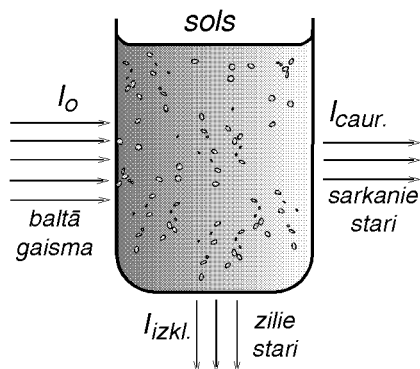


Bezkrāsaini soli sāniskā apgaismojumā izskatās zilgani, bet caurejošā apgaismojumā - sarkanīgi, jo zilie stari izkļūstas spēcīgāk, nekā sarkanie.

Rupji dispersās sistēmās dispersās fāzes daļiņu izmērs ir daudz lielāks par gaismas viļņa garumu ( $a \gg \lambda$ ), tādēļ gaisma no daļiņām var vienīgi atstaroties (sk. XI.19. att. a). Īstajos šķīdumos gaismas viļņa garums ir daudz lielāks par daļiņu izmēriem, tādēļ gaismas kvants "nepamana", ka tā ceļā ir daļiņas, un nekādas optiskas parādības nav novērojamas.

Koloidālajos šķīdumos, kuros daļiņu izmērs ir samērojams ar pusi gaismas viļņa garuma ( $a \sim \lambda/2$ ), gaismas kvants "paklūp" pret daļiņām un maina savu virzienu. Rezultātā solā veidojas raksturīgs gaišais konuss.

**Opalescence.** Par opalescenci sauc parādību, ka sola krāsa mainās atkarībā no apgaismojuma virziena un novērošanas leņķa. Apgaismojot bezkrāsainu solu ar baltu gaismu (atcerēsimies, ka baltā gaisma sastāv no visu iespējamo krāsu gaismām), sols izskatās zilgans, ja novērojam to taisnā leņķī pret apgaismojuma virzienu, un sarkanīgs, ja to novērojam caurejošā gaismā (sk. XI.20. att.). Ja apgaismojam solu ar monohromatisku gaismu,<sup>1</sup> tad opalescence nebūs novērojama.



XI.20. att. Redzamās gaismas ceļš caur solu

Opalescences parādību varam izprast, aplūkojot *Releja vienādojumu*, kurš saista izkļūstās gaismas intensitāti ar gaismas viļņa garumu, sola koncentrāciju un daļiņas tilpumu:

$$I_{izkl.} = I_0 \times K \times \frac{CV}{\lambda^4},$$

kur  $I_{izkl.}$  – izkļūstās gaismas intensitāte,  
 $I_0$  – krītošās gaismas intensitāte,  
 $K$  – koeficients, kurš ir atkarīgs no vides gaismas laušanas koeficienta,  
 $C$  – koloīddaļiņu skaits sola tilpuma vienībā,  
 $V$  – koloīddaļiņas tilpums,  
 $\lambda$  – starojuma viļņa garums.

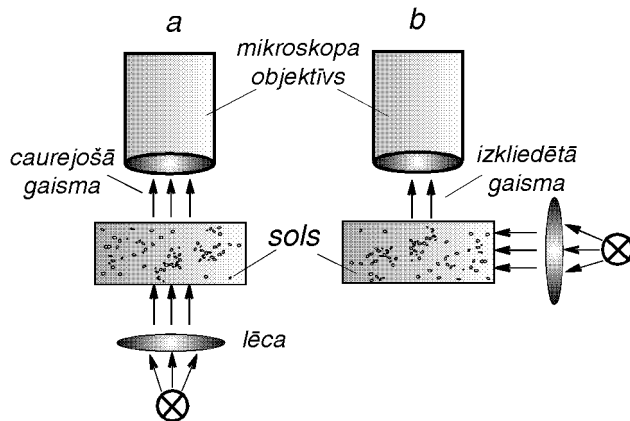
No Releja vienādojuma redzam, ka izkļūstās gaismas intensitāte strauji samazinās, pieaugot gaismas viļņa garumam, – tā ir apgriezti proporcionāla viļņa garuma ceturtajai pakāpei. Visīsākais viļņa garums no redzamas gaismas ir zilajai gaismai (ap 400 nm),

<sup>1</sup> T.i., gaismu ar vienu noteiktu viļņa garumu (frekvenci).

tādēļ zilie stari izkliedējas visvairāk, un tādēļ arī bezkrāsaini soli sāniskā apgaismojumā izskatās zilgani. Lielākais viļņa garums no redzamās gaismas kvantiem ir sarkanajai gaismai ( $\lambda > 600 \text{ nm}$ ). Šī iemesla dēļ sarkanā gaisma izkliedējas vismazāk (t.i., tā iet cauri solam, virzienu nemainot), tādēļ, lūkojoties uz bezkrāsainu solu caurejošā gaismā, tas izskatās sarkanīgs.

Releja vienādojumu var izmantot arī, lai noteiktu daļiņu koncentrāciju, ja zināms vienas daļiņas tilpums, vai otrādi – lai noteiktu daļiņas tilpumu, ja zināms to skaits sola tilpuma vienībā.

**Ultramikroskopija.** Tā kā koloīddaļiņu izmēri ir ļoti mazi, tās parastajā mikroskopā nav saskatāmas. Parastajā mikroskopā novērošana notiek caurejošā gaismā (sk. XI.21. att. a), t.i., objekti parastajā mikroskopā kļūst redzami tādēļ, ka tie gaismu aiztur. Ja daļiņu izmēri ir pārāk mazi, tās gaismu neaiztur un nav saskatāmas.

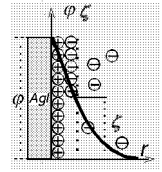


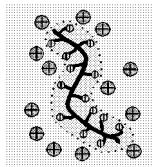
XI.21. att. Gaismas staru ceļš: a – parastā mikroskopā, b – ultramikroskopā:

Ultramikroskopa palielinājums nav lielāks par palielinājumu parastajā mikroskopā, tomēr koloīddaļiņas tajā ir saskatāmas, jo tajā ir atšķirīgs gaismas avota novietojums (sk. XI.21. att. b). Mikroskopa objektīva nokļūst tikai daļiņu izkliedētā gaisma un daļiņas novērojamas kā spīdoši punkti uz melna fona. Citiem vārdiem sakot, ultramikroskopā nav redzamas pašas daļiņas, bet gan to izkliedētā gaisma.

Ultramikroskopiju var izmantot koloīddaļiņu koncentrācijas noteikšanai (vienkārši saskaitot daļiņas zināmā tilpumā) vai arī daļiņu izmēru noteikšanai – ja daļiņu koncentrācija tiek noteikta ar ultramikroskopijas palīdzību, bet daļiņu kopējā masa, piemēram, nosverot sauso atlikumu pēc sola ietvaicēšanas, tad var izrēķināt vienas daļiņas masu un tālāk, zinot blīvumu, tās izmērus.

*Ultramikroskopā, izmantojot sānisku apgaismojumu, var novērot tik mazas daļiņas, kādas ar tāda paša palielinājuma parasto mikroskopu nav saskatāmas. Būtībā redzamas ir nevis pašas daļiņas, bet gan to izkliedētā gaisma.*



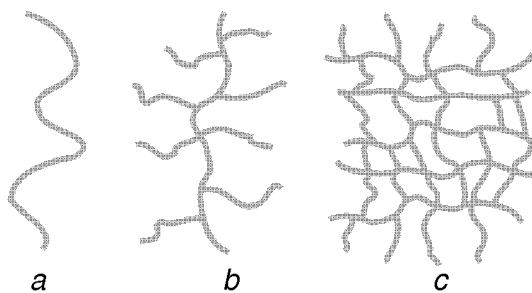


### XI.3. LIELMOLEKULĀRO VIELU ŠĶĪDUMI

#### XI.3.1. VISPĀRĪGAS ZIŅAS

**Makromolekulu uzbūve.** Lielmolekulāro vielu (LMV) jeb polimēru makromolekulas sastāv no elementārvienībām – atomu grupām ar noteiktu ķīmisku uzbūvi, kuras atkārtojas. LMV veidojas dabā vai tiek iegūtas sintētiski no mazmolekulāriem savienojumiem – monomēriem. LMV relatīvā molekulmolmasa ir robežās starp 5000 un desmitiem miljonu.

LMV ir plaši izplatītas augu un dzīvnieku valstī: ogļhidrāti (ciete, celuloze, lignīns), olbaltumvielas (vilna, muskuļaudi, dabiskais zīds, ragi, nagi), nukleīnskābes, kaučuks. To molekulas pārsvarā ir lineāras.



XI.22. att. Polimēru molekulu tipi: a – lineāras, b – sazarotas, c – telpiskas

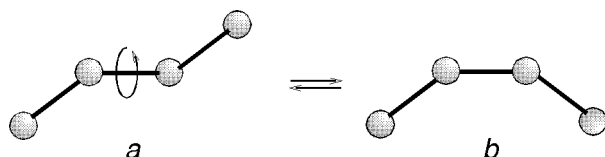
*Lielmolekulāro vielu uzbūve var būt lineāra, sazarota vai telpiska.*

Tehnikā un sadzīvē izmanto arī sintētiskās lielmolekulārās vielas – plastmasas, sintētiskās šķiedras, sintētisko kaučuku. Lielmolekulārajām vielām ar lineārām molekulām, kā, piemēram, polietilēnam, parasti nav visai labas mehāniskās īpašības, jo, polimēru mehāniski deformējot (piemēram, stiepjot), lineāras molekulas var slīdēt cita pret citu, un tādēļ materiāls viegli padodas deformācijai. Šā iemesla dēļ tiek ražoti arī sintētiskie polimēri ar sazarotu molekulas uzbūvi vai arī tādi, kuros ar kovalentu starpmolekulāro saišu palīdzību veidojas telpiska struktūra (sk.XI.22. att.).

LMV molekulu izmēri ir lieli – tie var sasniegt tūkstošus un pat desmitiem tūkstošu nanometru. Tomēr LMV makromolekulām salīdzinājumā ar koloīddaliņām, kuru izmērs ir līdzīgs, ir raksturīga tā īpatnība, ka liels ir tikai molekulu garums, bet molekulas diametrs šķērsgriezumā ir tāds pats kā mazmolekulārām vielām, t.i., ar kārtu 0,1 nm. Šī īpatnība ietekmē arī citas īpašības – lielmolekulāro vielu šķīdumos ir ļoti vāji novērojams Tindala efekts, un LMV molekulas nav saskatāmas elektronu mikroskopā.

Viena no būtiskākajām LMV makromolekulu īpašībām ir to *lokanība*. Makromolekulas ir lokanas tādēļ, ka ap vienkāršajām ( $\sigma$ ) saitēm ir iespējama atsevišķu molekulas daļu rotācija. XI.23. attēlā parādīts makromolekulas fragments, kas sastāv no četriem

oglekļa atomiem. Fragmenta galējiem oglekļa atomiem rotējot ap šo saiti, notiek pakāpeniska pāreja starp stāvokli *a*, kurā fragmenta galējie atomi ir maksimāli attālināti viens no otra un viss fragments atrodas uz vienas ass, un stāvokli *b*, kurā galējie atomi atrodas mazākajā iespējamajā attālumā viens no otra, bet viss fragments kopumā ir izliekts.

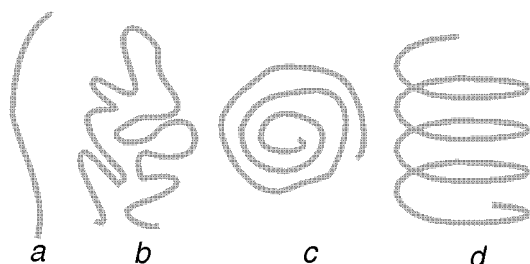


XI.23. att. Ilustrācija makromolekulu lokanībai – makromolekulas fragmenta formas maiņa, rotējot ap vienu  $\sigma$  saiti

Šādi rotējot ap daudzām saitēm, molekula var pieņemt visdažādākās formas. Makromolekulas formas, kuras pāriet viena otrā bez ķīmisko saišu pārraušanas, sauc par *konformācijām*.

Lielmolekulāro vielu makromolekulas var atrasties šādās konformācijās: izstiepties nūjiņas veida konformācijā, veidot neregulāru kamolu, saritināties regulārā kamolā, ko sauc par **globulu**, vai arī veidot spirāles, kas ir īpaši raksturīgi olbaltumvielām (sk. XI.24. att.).

Makromolekulu lokanību nodrošina tas, ka ir iespējama rotācija ap  $\sigma$  saitēm.



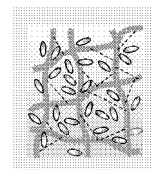
XI.24. att. Makromolekulu konformācijas:  
*a* – nūjiņa; *b* – kamols; *c* – globula; *d* – spirāle (olbaltumvielu otrējā struktūra)

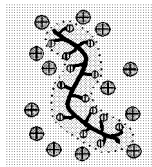
Olbaltumvielu spirāles ir ļoti stabilas pat šķīdumos, jo olbaltumvielu atrašanās spirāles formā stabilizē ūdeņraža saites, kas pastāv starp atsevišķiem spirāles vijumiem.

Molekulu konformācijas mainās, bet katrā sistēmā viens no konformāciju veidiem ir sastopams visbiežāk, piemēram, atšķaidītos polimēru šķīdumos visvarbūtīgākā ir globulas veida konformācija.

Lielās molmasas un molekulu lokanības un elastīguma dēļ lielmolekulārām vielām ir vairākas kopīgas īpašības:

- lielmolekulārās vielas spēj veidot plēves un šķiedras;
- tām nav noteiktas kušanas temperatūras – sintētiskās LMV karsējot pakāpeniski kļūst mīkstas un tikai tad pārvēršas šķīdumā;
- karsējot lielmolekulāro vielu molekulas sašķeļas vairākās mazāka izmēra molekulās;
- arī tad, ja lielmolekulārā viela spēj šķīst konkrētajā šķīdinātājā, lielmolekulārās vielas nepāriet šķīdumā uzreiz,





*Daudzas LMV un to šķīdumu īpašības nosaka starpmolekulārā iedarbība.*

*Visā LMV molekulas garumā veidojas tik daudz starpmolekulāro iedarbību, ka kopā tās kļūst stiprākas par kovalento ķīmisko saiti molekulas iekšienē.*

process sākas ar šķīdinātāja uzsūkšanu un lielmolekulārās vielas uzbriešanu;

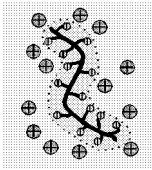
- ja lielmolekulārā viela satur tās pašas funkcionālās grupas, ko kāda mazmolekulāra viela, tā var piedalīties tajās pašās reakcijās, taču visas reakcijas noris daudz lēnāk.

**Starpmolekulārās saites.** Starpmolekulāro saišu pastāvēšana starp divām dažādām LMV makromolekulām vai vienas makromolekulas dažādiem fragmentiem ir viens no būtiskākajiem faktoriem, kas jāņem vērā, lai saprastu pašu lielmolekulāro vielu un to šķīdumu īpašības. Kas attiecas uz LMV šķīdumiem, ievērosim jau iepriekš, ka LMV šķīdumu eksistence ir nepārtraukta cīņa starp starpmolekulāro saišu veidošanos un makromolekulu solvatāciju (ūdens šķīdumos – hidratāciju). Ja starpmolekulārās saites var veidoties netraucēti, tad tās saista kopā vispirms divas, tad vairākas LMV molekulas, galu galā izveidojoties tik smagam molekulu asociātam, kas vairs nespēj atrasties šķīdumā un izgulsnējas no tā. Makromolekulu solvatācija ir tā, kas neļauj divām makromolekulām pietuvoties tādā attālumā, lai veidotos stipras starpmolekulārās saites. Starp LMV makromolekulām šķīdumos pastāv visi starpmolekulāro mijiedarbību veidi:

1. **Elektrostatiskā mijiedarbība**, kas izpaužas kā divu blakus esošu molekulu (vai vienas molekulas fragmentu) pretēji lādētu grupu savstarpējā pievilksnās, piemēram, olbaltumvielās pievilksnās starp  $\text{-NH}_3^+$  un  $\text{-COO}^-$  grupām;
2. **Ūdeņraža saites**, kuras var veidoties starp tādu funkcionālo grupu, kurā ūdeņraža atoms ir saistīts ar stipri elektronegatīvu atomu, un funkcionālo grupu, kurā ietilpst atoms ar nedalītajiem elektronu pāriem, piemēram, olbaltumvielās starp  $\text{=N-H}$  grupas ūdeņraža atomu un  $\text{-C=O}$  grupas skābekļa atomu.
3. **Hidrofobā mijiedarbība**, kura ir iespējama starp diviem ogļūdeņraža radikāļiem LMV molekulās (vai vienas LMV molekulas atsevišķos fragmentos). Mācoties par virsmaktīvām vielām, redzējām, ka ūdens šķīdumos izšķīdušo vielu hidrofobās grupas traucē ūdens molekulu elektrostatisko mijiedarbību, tādēļ ūdens molekulas pakāpeniski izstumj virsmaktīvo vielu molekulas uz šķīduma virsmas. Ja hidrofoba grupa pieder lielmolekulārās vielas molekulai, tad daļiņa kopumā ir pārāk smaga un ūdens molekulas nespēj to izstumt no šķīduma. Šī iemesla dēļ ūdens molekulas, cenšoties mijiedarboties savā starpā, "sastumj" tuvumā atrodošās hidrofobās grupas kopā. Rezultātā radikāļi mazāk traucē ūdens molekulu elektrostatiskajai mijiedarbībai, tādēļ sistēmas kopējā enerģija samazinās. Lai atrautu abas grupas vienu no otras un novietotu tās šķīdumā katru atsevišķi, enerģija ir jāpievada.
4. **Van der Vālsa spēki**, – t.i., starpmolekulārā mijiedarbība, kas izpaužas visos trijos veidos – kā orientācijas, indukcijas un dispersijas mijiedarbība.

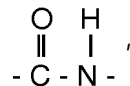
Katrai atsevišķai starpmolekulārajai saistībai ir neliela enerģija (mazāk par 50 kJ/mol) salīdzinājumā ar "īstām" ķīmiskajām saitēm, kurās tā ir ar kārtu 400 kJ/mol. Tomēr jāievēro, ka katra makromolekula var veidot desmitiem un simtiem starpmolekulāro





Otrējā struktūra veidojas tādēļ, ka olbaltumvielas molekulām ir enerģētiski izdevīgi ieņemt tādu telpisko formu, lai starp atsevišķām molekulas daļām ( $\alpha$ -struktūrā) vai divām olbaltumvielas molekulām ( $\beta$ -struktūrā) varētu izveidoties liels skaits ūdeņraža saišu.

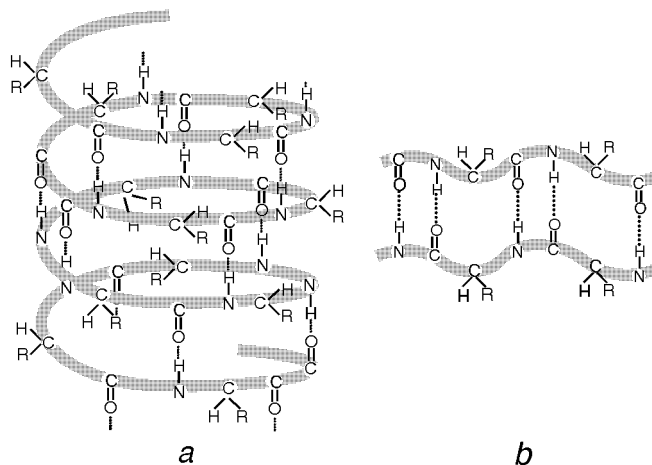
Fragmentu



kurš savieno divu aminoskābju atlikumus, sauc par peptīdsaiti.

Par olbaltumvielas pirmējo struktūru sauc  $\alpha$ -aminoamīnskābju secību olbaltumvielas molekulā (t.i., faktiski atlikumu  $R_1, R_2, \dots$  secību).

**Otrējā struktūra.** Pastāv divu veidu olbaltumvielu otrējās struktūras (sk.XI.25. att.).



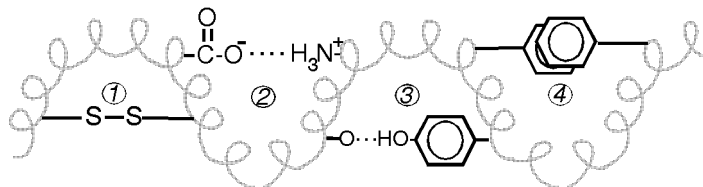
XI.25. att. Olbaltumvielas otrējā struktūra:  
a-  $\alpha$ -spirāle, b - lentveida  $\beta$ -struktūra

Olbaltumvielas otrējā  $\alpha$ -struktūra, veidojas, vienai olbaltumvielas molekulai saritinoties spirālē, bet otrējā  $\beta$ -struktūra – divām olbaltumvielas molekulām saistoties lentveida struktūrā.

Abos gadījumos attiecīgās formas otrējo struktūru kopā satur galvenokārt ūdeņraža saites, kas veidojas starp paralēlo spirāles vijumu vai divu paralēlo molekulu peptīdsaišu ūdeņraža un skābekļa atomiem.

Starpmolekulārā mijiedarbība starp atsevišķiem olbaltumvielu otrējās struktūras fragmentiem rada trešējo struktūru – spirāles vai lentveida struktūras izkropļojumus.

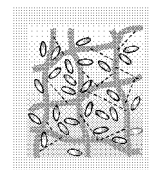
**Trešējā un ceturtējā struktūra.** Olbaltumvielu trešējā struktūra veidojas kā otrējās struktūras kropļojumi (sk. XI.26. att.). Zīmējumā attēlotā olbaltumvielas spirāle nav taisna, jo tās atsevišķus fragmentus saista dažāda tipa starpmolekulārā mijiedarbība un disulfīdsaites.



XI.26. att. Olbaltumvielu trešējā struktūra.  
Otrējās struktūras kropļojumus rada :1- disulfīdsaites, 2- elektrostātiskā mijiedarbība, 3- ūdeņraža saite, 4- hidrofobā mijiedarbība



Ir pazīstama arī olbaltumvielu *ceturtnā struktūra* – trešējās struktūras elementu izkārtotā lielākos agregātos, t.i., kristālisku struktūru veidošanās no olbaltumvielas molekulām.



### XI.3.3. LMV ŠĶĪDUMI SALĪDZINĀJUMĀ AR ĪSTAJIEM ŠĶĪDUMIEM UN SOLIEM

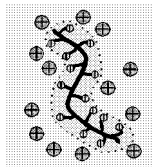
Lielmolekulāro vielu šķīdumi pēc būtības ir īstie šķīdumi – izšķīdusī viela tajos ir atsevišķu molekulu veidā. Tomēr makromolekulu izmēri atbilst koloīddalīņu izmēriem, tādēļ arī tās šķīdumu īpašības, kuras nosaka dispersās fāzes daļiņu izmēri, ir līdzīgas koloīdālo šķīdumu īpašībām. Faktiski koloīddalīņu izmēriem atbilst tikai makromolekulu garums, taču šķīdumā molekulas ir saritinājušās irdenos kamolos, kuru izmērs ir tuvs micellu izmēram liofobajos solos.

*LMV šķīdumos pastāv atsevišķu molekulu veidā, taču šo molekulu izmēri ir tādi kā koloīddalīņu izmēri.*

XI.1. tabula. LMV šķīdumu īpašību salīdzinājums ar solu un īsto šķīdumu īpašībām

Īpašība	Īstie šķīdumi	LMV šķīdumi	Liofobie soli
Rašanās	patvaļīgi	patvaļīgi (vispirms uzbriestot)	ar speciālām metodēm
Kinētiskā vienība	molekula	makromolekula	micella
Daļiņu izmērs	$<10^{-9}$ m	$10^{-9}$ – $10^{-7}$ m	$10^{-9}$ – $10^{-7}$ m
Robežvirsmas starp disp. fāzi un vidi	nav	nav	ir
Termodinamiskā stabilitāte	stabili	stabili	nestabili
Stabilitātes faktori	nav vajadzīgi	solvātapvalks (lādiņš)	lādiņš (solvātapvalks)
Tindala efekts	nav	vāji izteikts	izteikts
Viskozitāte	liela	liela	maza
Osmotiskais spiediens	liels	mazs	mazs
Difūzija	ātra	lēna	lēna
Disp. fāzes daļiņu spēja izkļūt cauri membrānām	spēj	nespēj	nespēj

LMV šķīdumiem piemīt gan īsto šķīdumu, gan arī liofobo solu īpašības. LMV šķīdumos, tāpat kā īstajos šķīdumos, starp šķīdinātāju un LMV makromolekulām nepastāv fāžu robežvirsmas – sistēma ir homogēna un tādēļ stabila. LMV makromolekulu lielo izmēru dēļ to difūzija, tāpat kā koloīddalīņu difūzija solos, notiek lēni. LMV šķīdumu osmotiskais spiediens ir mazs tāpēc, ka LMV lielo molmasu dēļ LMV molārā koncentrācija šķīdumos ir ļoti maza.



Dažas LMV šķīdumu īpašības nosaka tas, ka LMV molekulām liels ir tikai garums, bet to šķēsgriezums ir tikpat liels kā mazmolekulārām vielām.

Pat tad, ja izdodas iegūt šķīdumu, kurā LMV ar molmasu 20 000 g/mol masas daļa ir 20%, pieņemot, ka šķīduma blīvums ir vienāds ar 1 g/ml, tā molaritāte būs tikai

$$C_M = m/M = 200/20000 = 0,01 \text{ mol/l.}^1$$

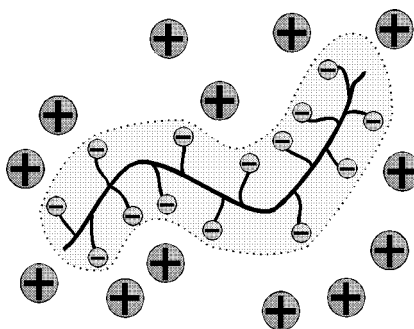
LMV šķīdumu optiskās īpašības ir līdzīgas koloīdšķīdumiem – var novērot Tindala efektu, taču makromolekulu mazā šķēsgriezuma izmēra dēļ tas ir daudz mazāk izteikts.

Daudzo starpmolekulāro saistību dēļ koncentrētos šķīdumos LMV molekulas veido asociātus. Tā paša iemesla dēļ notiek arī LMV šķīdumu sarecēšana, veidojot gelus (recekļus). LMV šķīdumi, līdzīgi īstajiem šķīdumiem, veidojas patvaļīgi, šķīduma veidošanās notiek bez iejaukšanās no ārpuses vai speciālu metožu izmantošanas, piemēram, vienkārši atstājot LMV kontaktā ar šķīdinātāju. LMV šķīšanās atšķirībā no īstajiem šķīdumiem ir obligāta uzbriešanas stadija, kura nepiemīt mazmolekulārām vielām. Uzbriešanas stadijā LMV molekulas vispirms, nepārejot šķīdumā, solvatējas, un tādēļ LMV slānis uzbriest. Tā rezultātā vājinās starpmolekulārā saistība un atsevišķās LMV molekulas gūst iespēju pāriet šķīdumā.

LMV šķīdumu, īsto šķīdumu un koloīdālo šķīdumu īpašību salīdzinājums apkopots XI. 1. tabulā.

#### XI.3.4. LMV ŠĶĪDUMU ĪPAŠĪBAS

**Olbaltumvielu stāvoklis šķīdumos.** Lielmolekulārās vielas, tāpat kā mazmolekulārās, var būt gan neelektrolīti (piemēram, polietilēns un citi sintētiskie polimēri), kurus iegūst, polimerizējot nepiesātinātos ogļūdeņražus, gan arī elektrolīti, t.i., tādi, kas šķīdumos spēj disociēt jonus.



XI.27. att. Lielmolekulārās vielas polijons un pretjoni šķīdumā

Lielmolekulāros elektrolītus sauc par *polielektrolītiem*. Tiem disociējot, rodas *polijons* – makromolekula ar lielu lādiņu skaitu un pretjoni. Piemēram, ja lielmolekulārās vielas molekula satur daudzas karboksilgrupas, tai disociējot, radīsies polijons ar

<sup>1</sup> Salīdzinājumam: 20% NaCl šķīduma molaritāte ir 3,9 mol/l, tādēļ NaCl šķīduma osmotiskais spiediens ir aptuveni 400 reīzu lielāks.

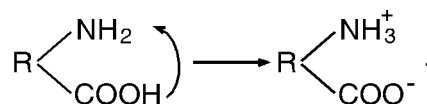
daudziem negatīviem lādiņiem ( $-\text{COO}^-$  grupām) un pretjoni – hidroksonija joni (sk. XI.27. att.).

Polielektrolīti var būt:

- poliskābes, piemēram, agars, nukleīnskābes, šķīstošā ciete;
- polibāzes – tikai sintētiskās LMV;
- amfolīti, piemēram, dabiskās olbaltumvielas un sintētiskie polipeptīdi.

Olbaltumvielas pieder pie pēdējās grupas – amfolītiem, jo to molekulās ir gan skābas grupas (galvenokārt karboksilgrupas), gan arī bāziskas grupas (galvenokārt aminogrupas). Olbaltumvielas molekulai veidojoties no aminoskābēm, katra aminoskābes molekula peptīdsaites veidošanai izmanto karboksilgrupu un aminogrupu. Vienā molekulas galā noteikti saglabājas brīva aminogrupa, otrā – karboksilgrupa. Bez tam aminogrupas un karboksilgrupas atrodas arī olbaltumvielu makromolekulu sānu virknēs.<sup>1</sup>

Olbaltumvielu šķīdumos notiek protona pārnese no karboksilgrupām uz aminogrupām, veidojot bipolāru jonu:

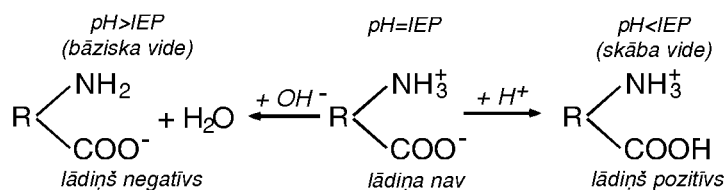


(Shēmā parādīta tikai viena no olbaltumvielas karboksilgrupām un aminogrupām, ar R ir apzīmēta visa milzīgā olbaltumvielas makromolekula.)

Šādā formā olbaltumvielas molekulai kopumā lādiņa nav, jo pozitīvo un negatīvo lādiņu skaits molekulā ir vienāds.

*Stāvokli, kurā olbaltumvielas molekulai pozitīvi un negatīvi lādēto grupu skaits ir vienāds un tā kopumā ir elektriski neitrāla, sauc par izoelektrisko stāvokli.*

Katrai olbaltumvielai ir sava noteikta, raksturīga šķīduma pH vērtība, kad tā atrodas izoelektriskajā stāvoklī. Šo pH vērtību sauc par olbaltumvielas **izoelektrisko punktu** (IEP). Izsekosim, kas notiek, ja vides pH ir atšķirīgs no olbaltumvielas izoelektriskā punkta:

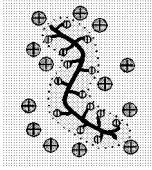


Olbaltumvielai nonākot vidē, kas ir skābāka par izoelektrisko punktu, notiek vides ūdeņraža jonu pievienošanās olbaltumvielas –  $\text{COO}^-$  grupām, un karboksilgrupa zaudē negatīvo lādiņu. Tā kā aminogrupas pozitīvais lādiņš saglabājas, olbaltumvielas makromolekula kopumā iegūst pozitīvu lādiņu.

*Katrai olbaltumvielai ir savs noteikts izoelektriskais punkts – šķīduma pH vērtība, kurā olbaltumvielas molekulām pozitīvo un negatīvo lādiņu skaits ir vienāds.*

*Šķīdumos, kas ir skābāki par olbaltumvielas IEP, tās molekulām ir pozitīvs lādiņš, bet šķīdumos, kas ir sārmaināki par IEP, olbaltumvielas molekulām ir negatīvs lādiņš.*

<sup>1</sup> Jo olbaltumvielu sastāvā ietilpst arī tādās aminoskābes, kuru molekulās ir divas aminogrupas vai divas karboksilgrupas, viena no kurām atliek arī pēc peptīdsaišu izveidošanas.



Izoelektriskajā punktā daudzām olbaltumvielas šķīduma īpašībām ir ekstremālas vērtības.

Olbaltumvielai nonākot vidē, kas ir bāziskāka par tās izoelektrisko punktu, savukārt vides hidroksidjoni reaģē ar  $-\text{NH}^+$  grupām, atņemot tām protonu. Olbaltumvielas aminogrupas zaudē pozitīvo lādiņu, tādēļ makromolekulas lādiņš kopumā kļūst negatīvs, jo karboksilgrupas saglabājas  $-\text{COO}^-$  veidā.

Izoelektriskais punkts ir svarīgs olbaltumvielu raksturojošs lielums. Izoelektriskajā stāvoklī olbaltumvielai:

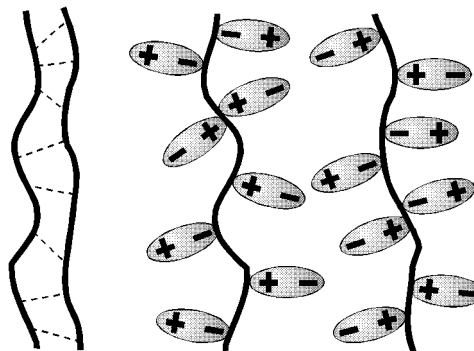
- molekulā ir vienāds skaits pozitīvo un negatīvo lādiņu, molekula kopumā ir elektriski neitrāla, tādēļ tā elektroforēzē nepārvietojas;
- pretēji lādēto grupu skaits ir vienāds, tās savstarpēji pievelkas, tādēļ olbaltumvielas makromolekula saritinās globulā;
- lādiņu atrašanās galvenokārt kamola iekšienē traucē makromolekulai iedarboties ar polārajām ūdens molekulām, tādēļ molekulas hidratācija ir minimāla.

Sakarā ar olbaltumvielas makromolekulu minimālo hidratāciju izoelektriskajā stāvoklī virknei olbaltumvielas īpašību ir ekstremālas vērtības:

- olbaltumvielas šķīdība ūdenī ir minimāla,<sup>1</sup>
- šķīduma viskozitāte ir minimāla,
- šķīduma sarecēšanas ātrums ir maksimāls,
- olbaltumvielas uzbriešana ir minimāla,
- šķīduma stabilitāte ir minimāla, t.i., visvieglāk veikt olbaltumvielu *izsālīšanu*.

Kā tiešu metodi IEP noteikšanai izmanto elektroforēzi – maina vides pH un konstatē, kādas pH vērtības gadījumā olbaltumvielas molekulas elektriskajā laukā nepārvietojas. IEP var noteikt arī netieši – pētīt tikko minēto īpašību atkarību no pH un konstatēt, kādas pH vērtības gadījumā tā ir minimāla (vai maksimāla).

**LMV pāreja šķīdumā. Uzbriešana.** Sausas lielmolekulārās vielas makromolekulas ir savā starpā saistītas ar lielu daudzumu starpmolekulāro saišu.



XI.28. att. Lielmolekulāro vielu molekulu hidratācija atvirza makromolekulas vienu no otras

<sup>1</sup> Olbaltumvielas šķīdība ūdenī ir atkarīga no pH, un, kad  $\text{pH} = \text{IEP}$ , tā ir vismazākā.

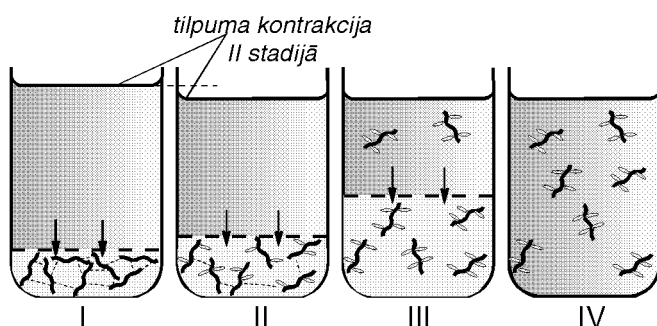
Nonākot kontaktā ar šķīdinātāju, LMV molekulas uzreiz pāriet šķīduma nevar – pirms tam ir jāpārvar starpmolekulārā saistība un molekulas jāatdala viena no otras. Šī iemesla dēļ LMV šķīšana sākas ar *uzbriešanu* – procesu, kurā LMV slānis uzsūc šķīdinātāju, makromolekulas solvatējas, atbīdās viena no otras, un starpmolekulārās saites tiek pakāpeniski sarautas (sk. XI.28. att.).

*Uzbriešana ir patvaļīgs LMV tilpuma palielināšanās process mazmolekulāra šķīdinātāja absorbcijas rezultātā.*

Uzbriešana ir osmotisks process, kurā šķīdinātāja molekulas difundē lielmolekulārājā vielā. Izsekosim uzbriešanas procesam, par piemēru izvēloties olbaltumvielu šķīšanu ūdenī (sk. XI.29. att.).

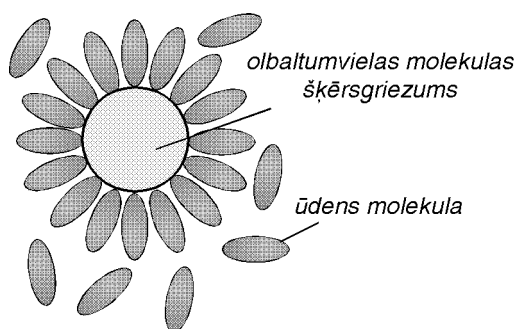
Uzbriešana norisinās 4 stadijās.

*I stadija.* Aplejot olbaltumvielu ar ūdeni, ūdens molekulas iekļūst starp makromolekulām, un notiek makromolekulu hidratācija.



XI.29. att. LMV šķīšanas procesa stadijas:  
 I – pirms uzbriešanas, II – hidratācija,  
 III – ierobežotā uzbriešana – gela veidošanās,  
 IV – neierobežotā uzbriešana (šķīšana)

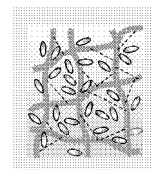
*II stadija.* Ūdens molekulas veido ūdeņraža saites ar makromolekulu hidrofilajām grupām. Tā rezultātā starp makromolekulām izveidojas orientētu ūdens molekulu monoslānis (t.s. saistītais ūdens) – hidratāpvalka pirmais slānis, bet ap to veidojas otrais – hidratāpvalka difūzais slānis (sk.XI.30. att.).



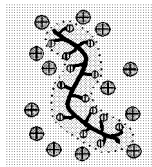
XI.30. att. Olbaltumvielas divslāņu hidratācija

Ūdens molekulu stingrā orientācija saistītajā slānī izraisa sistēmas kopējā tilpuma samazināšanos, ko sauc par *kontrakciju*. Makromolekulu hidratācija ir eksotermisks process, tādēļ briešanu tās sākumfāzē neveicina temperatūras paaugstināšana.

*III stadija.* Turpinās ūdens molekulu difūzija olbaltumvielas slānī, ūdens molekulas atbīda makromolekulas citu no citas. LMV



LMV molekulu starpā pastāv starpmolekulārā saistība, kura jāpārvar, lai atsevišķās LMV molekulas varētu pāriet šķīdumā. Uzbriešanas laikā makromolekulām izveidojas solvāpvalki, kuri atbīda tās citu no citas un vājina starpmolekulāro iedarbību.



*Uzbriešana var būt ierobežota (LMV uzbriest, bet nepāriet šķīdumā) un neierobežota (process beidzas ar LMV izšķīšanu).*

*Izoelektriskajā punktā uzbriešana ir minimāla.*

slāņa tilpums palielinās, un veidojas elastīgais gels jeb receklis. Ir iespējama ierobežota vai neierobežota uzbriešana. Ierobežotā uzbriešana beidzas III stadijā (piemēram, gumija benzīnā briest, bet nešķīst, želatīns aukstā ūdenī tāpat).

*IV stadija.* Ja notiek neierobežota uzbriešana, tad procesam ir vēl IV stadija, kurā uzbriešana pāriet šķīšanā – izzūd robežvirsmas starp LMV slāni un ūdeni, un izveidojas šķīdums.

LMV briešanu kvantitatīvi raksturo ar uzbriešanas pakāpi  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{V - V^0}{V^0} = \frac{m - m^0}{m^0},$$

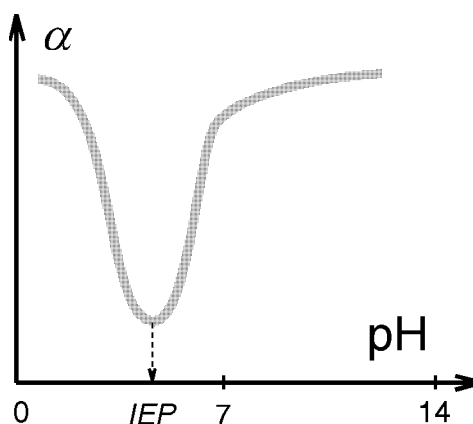
kur  $V^0$  un  $V$  ir LMV slāņa tilpums pirms un pēc uzbriešanas,  $m^0$  un  $m$  ir LMV masa pirms un pēc uzbriešanas.

Uzbriešanas pakāpe rāda, cik tilpuma vai masas vienības šķīdinātāja saista viena sausas LMV tilpuma vai masas vienība.

Ierobežotās uzbriešanas gadījumā LMV tilpums un masa sasniedz noteiktu līmeni un turpmāk nemainās. LMV uzbriešanas procesu ietekmē šādi faktori.

1. **Temperatūra.** Uzbriešanas II stadija ir eksotermiska (siltums izdalās), tādēļ šajā stadijā temperatūras paaugstināšana briešanu kavē. III un IV stadija ir endotermiska: III stadijā enerģija tiek patērēta ūdens osmotiskai uzsūkšanai polimēra slānī; IV stadijā – makromolekulu izkļiedēšanai šķīduma tilpumā. Šī iemesla dēļ beigu fāzē (III un IV stadijā) temperatūras paaugstināšana uzbriešanu veicina. Piemēram, pagatavojot žeļeju ar želatīna palīdzību, tas vispirms jāuzbriedina aukstā ūdenī, bet tad jāsilina, lai želatīns izšķīstu. Ja sildīšanu sāk uzreiz, t.i., kamēr nav izveidojušies hidratāpvalki, želatīns neizšķīst vispār.

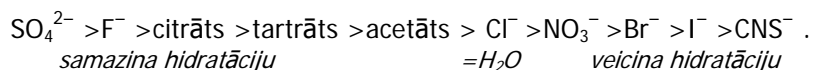
2. **Šķīduma pH.** Uzbriešanas process ir saistīts ar makromolekulu hidratāciju. Tā kā olbaltumvielu hidratācija izoelektriskajā stāvoklī ir minimāla, uzbriešanas pakāpe ir minimāla, ja  $\text{pH} = \text{IEP}$  (sk. XI.31. att.).



XI.31. att. Olbaltumvielas uzbriešanas pakāpes atkarība no vides pH

3. **Elektrolīti.** Elektrolītu klātbūtne izpaužas to ietekmē uz makromolekulu hidratāciju. No elektrolītu joniem galveno iespaidu uz olbaltumvielu hidratāciju atstāj anjoni (jo tie paši ir spēcīgāk hidratēti).

Dažādu anjonu ietekmi uz makromolekulu hidratāciju var izteikt, sakārtojot tos anjonu liotropajā rindā:



Tie joni, kas liotropajā rindā atrodas pa kreisi no  $\text{Cl}^-$  jona, paši hidratējas spēcīgi, tādēļ veicina ūdens strukturēšanos<sup>1</sup> un samazina makromolekulu hidratāciju. Savukārt tie joni, kas atrodas pa labi no hlorīdiona, veicina ūdens struktūras noārdīšanu, tādējādi palielinot makromolekulu hidratāciju.

Joni, kas samazina LMV hidratāciju, briešanu kavē, bet joni, kas palielina LMV hidratāciju, – briešanu veicina. Hlorīdjons ietekmi uz uzbriešanas procesu neatstāj.

**LMV šķīdumu stabilitāte.** LMV šķīdumu agregatīvo stabilitāti nodrošina makromolekulu hidrātapvalks, kurš kavē starpmolekulāro saišu veidošanos. Ja LMV ir polielektrolīts, tad zināma nozīme šķīdumu stabilitātē ir arī molekulu lādiņam, taču lādiņa nozīme ir daudz mazāka nekā solos.

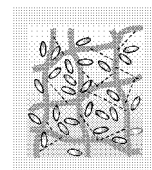
Olbaltumvielas izgulsnēšanos no šķīduma var panākt, pievienojot šķīdumam elektrolītus lielā koncentrācijā. Šo procesu sauc par olbaltumvielu **izsālīšanu**. Olbaltumvielu izsālīšana ārēji līdzīga liofobo solu koagulācijai, jo abos gadījumos dispersā fāze izdalās no vides pēc elektrolīta pievienošanas. Tomēr atšķirībā no solu koagulācijas LMV izsālīšanai ir nepieciešami lieli elektrolīta daudzumi, tā nepakļaujas Šulces–Hārdija likumam, un tajā izšķirīga loma nav vis daļiņu potenciāla samazināšanai, bet gan hidrātapvalka noņemšanai un arī apstāklim, ka LMV šķīdība koncentrētos elektrolītu šķīdumos ir mazāka nekā ūdenī.

**LMV šķīdumu sarecēšana.** Starp atsevišķām LMV molekulām šķīdumos pastāv starpmolekulārā mijiedarbība. Ja LMV koncentrācija ir pietiekami liela un apstākļi ir labvēlīgi (zema temperatūra, nav mehāniskas iedarbības u.c.), tad starpmolekulārās saistības dēļ rodas struktūra, kas aptver visu šķīduma tilpumu (sk. XI.32. att.).

Šīs struktūras veidošanās *imobilizē* šķīdinātāja molekulas – tās zaudē spēju brīvi pārvietoties pa šķīduma tilpumu, iestrēgst cilpās, kuras izveidojas starp vairākām LMV makromolekulām. Šī iemesla dēļ LMV šķīdumiem piemīt anomāli liela viskozitāte – struktūras veidošanās dēļ viskozitāte stipri pārsniedz teorētiski sagaidāmo.<sup>2</sup>

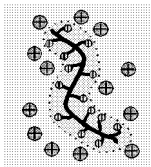
<sup>1</sup> Ūdenī pastāv līdzsvars starp brīvām ūdens molekulām un ūdens molekulu asociātiem, no kuriem visbiežāk sastopama daļiņa  $(\text{H}_2\text{O})_4$ :  $(\text{H}_2\text{O})_4 \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$ . Joni, kuri liotropajā rindā atrodas pa kreisi no hlorīdiona, paši labi hidratējas un tādēļ veicina struktūras veidošanos ūdenī, t.i., samazina brīvo ūdens molekulu skaitu. Tie joni, kuri atrodas pa labi no hlorīdiona, hidratējas vāji, bet izjauc ūdens struktūras, palielinot brīvo ūdens molekulu skaitu.

<sup>2</sup> Mazmolekulāro vielu šķīdumos viskozitāti un šķīduma koncentrāciju saista Einšteina vienādojums  $\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi)$ , kur  $\eta$  un  $\eta_0$  ir attiecīgi šķīduma un tīra šķīdinātāja viskozitāte,  $\alpha$  ir koeficients, kas atkarīgs no dispersās fāzes daļiņu formas (piemēram, sfēriskām daļiņām  $\alpha = 2,5$ ), bet  $\varphi$  ir dispersās fāzes tilpuma daļa (ieskaitot solvātapvalku). LMV šķīdumu viskozitāte struktūras veidošanās dēļ ir lielāka nekā pēc Einšteina vienādojuma aprēķinātā.

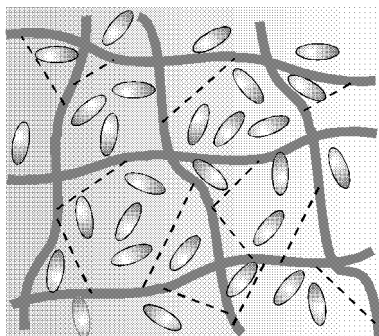


*Tie joni, kas paši spēcīgi hidratējas, saista ūdeni un samazina olbaltumvielas molekulu hidratāciju. Tie joni, kas paši vāji hidratējas, izjauc ūdens struktūru, radot vairāk brīvu ūdens molekulu, tā sekmējot olbaltumvielas hidratāciju.*

*Pievienojot LMV šķīdumam lielu daudzumu elektrolīta, notiek LMV izsālīšana no šķīduma.*



Ja LMV makromolekulas šķīdumā veido pietiekami blīvu struktūru, tad tā aptver visu šķīduma tilpumu un šķīdums zaudē tecētspēju – notiek **sarecēšana**, kuras rezultātā veidojas *recekļi* jeb *geli*. Sarecēšana ir plaši pazīstama parādība ikdienā – tā tiek izmantota želeju, marmelādes un galerta pagatavošanā, tāpat būsīm pamanījuši, ka mēdz sarecēt ledusskapī atstāts stiprs gaļas buljons vai reizēm pat zupa. Bez tikko nosauktajiem geli ir arī tādi plaši pazīstami pārtikas produkti kā rūgušpiens (it sevišķi lauku rūgušpiens), arī kefīrs, biezpiens, siers.



XI.32. att. Ūdens molekulu mobilizācija LMV makromolekulu veidotās struktūras cilpās

*Starpmolekulārās saistības dēļ LMV šķīdumā izveidojas struktūra. Ja šī struktūra ir tik blīva, ka šķīdinātāja molekulas tajā iestrēgst, šķīdums sarec.*

LMV šķīdumu sarecēšanu labvēlīgi ietekmē visi tie faktori, kuri sekmē starpmolekulārās saistības veidošanos.

Svarīgākie faktori, kas ietekmē sarecēšanu, ir LMV koncentrācija un temperatūra.

Ja LMV koncentrācija nav pietiekami liela, struktūra nevar aptvert visu šķīduma tilpumu, tādēļ šķīdums kļūst viskozs, taču nesarec (piemēram, "veikala" rūgušpiens). Želatīna šķīdums viegli sarec pazeminātās temperatūrās, ja želatīna koncentrācija ir 1%. Ja koncentrācija ir 3%, želatīna šķīdums sarec jau istabas temperatūrā. Savukārt 0,5% želatīna šķīdums ir daudz viskozāks par ūdeni, taču nesarec arī pazeminātā temperatūrā.

Temperatūras ietekme ir viegli saprotama – paaugstinot temperatūru, intensīvāka kļūst gan ūdens molekulu siltumkustība (tās kļūst spējīgas "izlauzties" no šķīduma struktūras cilpām), gan arī LMV makromolekulu svārstību kustība (tiek daļēji sagrauta starpmolekulārā saistība). Līdz ar to temperatūras paaugstināšana kavē, bet pazemināšana veicina LMV šķīduma sarecēšanu.

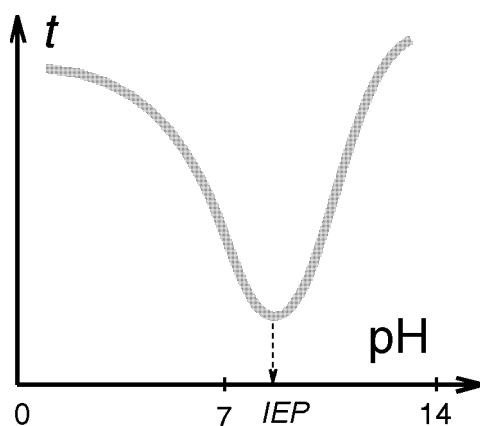
Bez temperatūras un LMV koncentrācijas sarecēšanu ietekmē arī visi tie faktori, kas izmaina LMV makromolekulu hidratāciju. Sarecēšanu stimulē faktori, kuri hidratāciju samazina, jo tie vienlaikus atvieglo starpmolekulāro saišu veidošanos:

7. Šķīduma pH. Ja šķīduma pH vērtība sakrīt ar LMV izoelektrisko punktu, tad makromolekulu hidratācija ir minimāla, tādēļ starpmolekulārā saistība veidojas visvieglāk un sarecēšana notiek vislabāk (XI.33. attēlā tam atbilst minimāls sarecēšanas laiks, t.i., maksimāls sarecēšanas ātrums).



pH vērtībai novirzoties uz vienu vai otru pusi no olbaltumvielas IEP, LMV makromolekulas kļūst spēcīgāk hidratētas un sarecēšana notiek lēnāk.

2. Elektrolītu klātbūtne. Elektrolīti iedarbojas uz LMV sarecēšanu atbilstoši anjonu liotropajai rindai. Tie anjoni, kas samazina makromolekulu hidratāciju (piemēram, sulfātjons, fluorīdjons, acetātjons), veicina sarecēšanu, bet tie anjoni, kuri palielina LMV hidratāciju (piemēram, jodīdjons vai rodanīdjons), šķīdumu sarecēšanu kavē.



XI.33. att. pH ietekme uz LMV šķīduma sarecēšanas laiku

3. LMV makromolekulu forma. Arī LMV makromolekulu forma atstāj iespaidu uz LMV šķīdumu sarecēšanu – jo garākas un vairāk sazarotas ir makromolekulas, jo sarecēšana noris vieglāk.

**Gelu veidi un to īpašības.** Atkarībā no tā, vai gels rodas, sarecot LMV šķīdumam vai solam, gelus iedala:

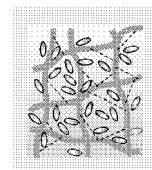
- *trauslajos gēlos*, kuri rodas liofobo solu koagulācijas rezultātā;
- *elastīgajos gēlos* jeb recekļos, kuri rodas, sarecot LMV šķīdumiem.

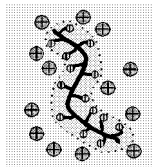
Trauslie geli ir *neatgriezeniski*. Struktūru trauslajos gēlos veido cietas koloīd daļiņas. Tos žāvējot, šķīdinātājs iztvaiko, taču gela tilpums nemainās, jo struktūra ir cieta. Pēc izžāvēšanas atliek trausls veidojums, kuram pievienojot šķīdinātāju neradīsies ne gels, ne sols. Trauslie geli, tāpat kā liofobie soli, no kuriem tie rodas, ir heterogēnas sistēmas.

Elastīgie geli ir *atgriezeniski*, jo ir iespējama daudzkārtēja LMV šķīduma pāreja gelā (sarecēšana) un gela pāreja atpakaļ šķīdumā. Iztvaicējot šķīdinātāju no elastīgajiem gēliem, starpmolekulārā saistība "sarauj" struktūru mazākā izmērā. Izžāvētam gelam no jauna pievienojot šķīdinātāju, tas uzbriest līdz sākotnējam izmēram, atgūstot iepriekšējo struktūru un īpašības.

Gelos ir novērojamas īpatnējas parādības: sinerēze un tiksotropija.

*Sarecēt spēj gan LMV šķīdumi, gan soli, taču iegūtajiem gēliem ir atšķirīgas īpašības.*

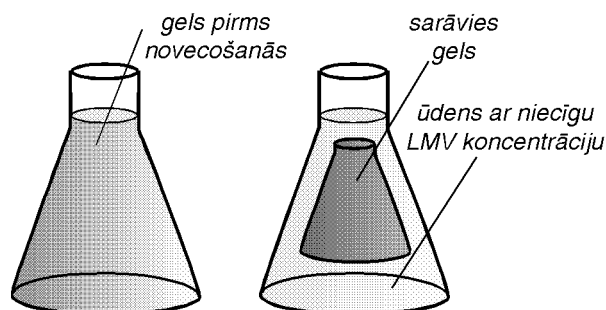




*Sinerēzē, summējoties starpmolekulārās iedarbības spēkiem, gels saraujas mazākā izmērā, izspiežot ārā daļu šķīdinātāja.*

*Tiksotropija ir gela spēja mehāniskas iedarbības rezultātā pārvērsties šķīdumā, bet, šo iedarbību pārtraucot, atpakaļ gelā.*

**Sinerēze** notiek elastīgo gelu novecošanās rezultātā – gels saraujas mazākā tilpumā, izspiežot ārā lieko šķīdinātāju.<sup>1</sup> Sinerēzes cēlonis ir tas, ka, LMV šķīdumam sarecot, vēl nav izveidojies maksimāli iespējamais starpmolekulāro saišu skaits starp atsevišķām LMV makromolekulām, tādēļ starpmolekulārās saites turpina veidoties arī pēc sarecēšanas.



XI.34. att. Sinerēze

Kad izveidojies pietiekami liels starpmolekulāro saišu skaits, tas savēl LMV struktūru ciešāk, t.i., mazākā tilpumā, un liekais ūdens tiek no tās izspiests. Praksē sinerēzi izmanto, iegūstot no rūgušpiena biezpienu, no biezpiena sieru, un citur.

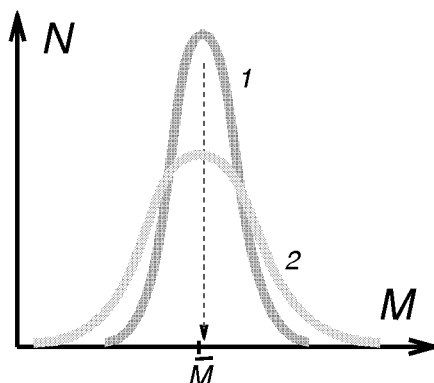
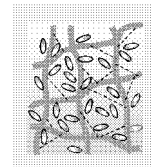
**Tiksotropija** ir atgriezeniska gela pāreja šķīdumā un atpakaļ vienā un tajā pašā temperatūrā. Atstājot LMV šķīdumu mierā, veidojas starpmolekulārā saistība, tādēļ šķīdums kļūst viskozs un pakāpeniski sarec. Ja uz to iedarbojas mehāniski – maisa, krata utt., tad mehāniskā iedarbība noārda starpmolekulārās saites un gels pāriet vispirms viskozā šķīdumā, kurš, mehānisko iedarbību turpinot, kļūst šķidrāks. Ja mehānisko iedarbību pārtrauc, starpmolekulārās saites atjaunojas – šķīdums atkal kļūst viskozāks, līdz beidzot no jauna sarec.

Tiksotropas īpašības piemīt šūnu protoplazmai un muskuļu šķiedrām: fizioloģiskā miera laikā tās ir recekļa veidā, bet uzbudinājuma ietekmē pārvēršas šķīdumā. Praksē ar tiksotropiju sastopamies, kad krāsojam ar eļļas krāsu – krāsai piemīt tiksotropas īpašības. Tieši šī iemesla dēļ sabiezējušu krāsu vajag ilgstoši maisīt, nevis steigties pievienot šķīdinātāju. Ja struktūra tiek noārdīta maisot, tad krāsa pēc tās uzklāšanas uz vertikālas virsmas nenotecēs, jo kļūs viskozāka un sarecēs. Ja krāsas sašķīdināšanai pievienosim šķīdinātāju, tā neturēsies uz vertikālām virsmām. Tiksotropas īpašības piemīt arī cementa javai, kuru tāpat ir vispirms jācenšas padarīt šķidrāku maisot, bet ūdens jāpievieno tikai tad, ja maisīšana nedod vēlamo rezultātu.

**LMV polidispersitāte.** LMV molekulām rodies no monomēriem (gan dabā, gan sintētiski), vienā makromolekulā var savienoties atšķirīgs monomēru skaits, tādēļ izveidotās makromolekulas ir dažāda garuma. Līdz ar to atšķirībā no mazmolekulārām vielām LMV molmasa nav noteikts lielums.

<sup>1</sup> Iedomājieties istabas temperatūrā atstātu rūgušpienu. Pēc zināma laika sinerēzes rezultātā izveidojas divi slāņi. Viens no tiem, kuru parasti saucam par sūkalām, ir tas, ko gels ir sarauzoties izspiedis.

Lielmolekulārās vielas raksturo ar t.s. *vidējo molmasu*  $\bar{M}$ , kāda piemīt vislielākajam molekulu skaitam, taču ap šo vidējo molmasu grupējas molekulas gan ar lielākām, gan mazākām masām. Aprakstīto LMV īpašību sauc par **polidispersitāti**, bet līknes, kas attēlo LMV makromolekulu sadalījumu pēc masas, – par *polidispersitātes līknēm* (sk. XI.35. att.).



*Vienas un tās pašas LMV visu molekulu masas nav vienādas, taču visvairāk ir tādu molekulu, kuru masas ir tuvas vidējai molmasai.*

*XI.35. att. Divu dažādu LMV polidispersitātes līknes:  
1 – atsevišķās molmasas grupējas cieši ap  $\bar{M}$  (maza polidispersitāte),  
2 – atsevišķās molmasas plaši izkliedētas ap to pašu  $\bar{M}$  (liela polidispersitāte)*

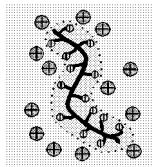
Kā redzams, lielam skaitam molekulu piemīt vidējā molmasa  $\bar{M}$  vai arī molmasas, kas ir nedaudz lielākas vai mazākas par vidējo. Ir sastopamas arī molekulas, kuru molmasa būtiski atšķiras no  $\bar{M}$ , taču to skaits samazinās, palielinoties molmasas atšķirībai no  $\bar{M}$ .

Vienai un tai pašai LMV atkarībā no iegūšanas apstākļiem polidispersitātes līknes var būt atšķirīgas. Rūpnieciski iegūto polimēru kvalitāte ir augstāka, ja molekulas ciešāk grupējas ap vidējo molmasu (t.i., ja polidispersitātes līkne ir šaurāka), jo molekulām ar atšķirīgām molmasām tehniskie parametri arī ir atšķirīgi, tādēļ plata polidispersitātes līkne sintētiskajam polimēram vienlaikus nozīmē lielāku īpašību nenoteiktību.

**Vidējā skaita un vidējā svara molmasa.** LMV molmasas noteikšanai izmanto dažādas metodes – osmotiskā spiediena, koligatīvo īpašību, šķīduma viskozitātes, šķīduma gaismas izkliedes mērījumus, ultracentrifugēšanu, difūzijas ātruma noteikšanu u.c.

Kā izrādās, izmantojot dažādas noteikšanas metodes, vienam un tam pašam LMV paraugam iegūst divas dažādas molmasas. Vienu no tām – t.s. *vidējo skaita molmasu*  $\bar{M}_n$  – iegūst ar metodēm, kurās molmasa ir atkarīga tikai no molekulu skaita (piemēram, osmotiskā spiediena un citu koligatīvo īpašību mērījumi), otru – t.s. *vidējo svara molmasu*  $\bar{M}_w$  – ar tām metodēm, kurās nozīme ir arī molekulu izmēriem (difūzijas ātrums, gaismas izkliede, ultracentrifugēšana). Izņēmums ir molmasas noteikšana no šķīduma viskozitātes mērījumiem. Tajā tiek iegūta molmasas vērtība, kura atrodas starp vidējo svara un vidējo skaita molmasu.

*Eksperimentāli nosakot LMV molmasu, iegūst divus dažādus lielumus atkarībā no tā, vai noteikšanas metode ir jutīga pret daļiņu skaitu vai to izmēriem.*



Vidējā skaita molmasa ir aprēķināma šādi:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i},$$

kur  $M_i$  – atsevišķas LMV frakcijas mola masa,  
 $N_i$  – molekulu skaits, kam piemīt konkrētā masa  $M_i$   
 ( $N_i$  summa veido kopējo LMV molekulu skaitu);

bet vidējā svara molmasa – šādi:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i M_i w_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i M_i^2 N_i}{\sum_i M_i N_i},$$

kur  $w_i$  ir kopējais svars frakcijai ar molmasu  $M_i$   
 ( $w_i$  summa veido LMV kopējo svaru).

*Monodispersā sistēmā vidējā skaita un vidējā svara molmasa ir vienāda.*

Ja LMV ir monodispersa, t.i., visām makromolekulām ir vienādas masas, tad ir vienalga, ar kuru no paņēmieniem tiek aprēķināta molmasa, abos gadījumos tiek iegūts vienāds rezultāts, t.i.,  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$ . Ja LMV ir polidispersa, t.i., visu molekulu masa nav vienāda, tad vidējā skaita un vidējā svara molmasa ir atšķirīga, turklāt šī atšķirība ir jo lielāka, jo vairāk sistēmā ir tādu molekulu, kuru molmasas ir stipri atšķirīgas no vidējās, t.i., paplašinoties polidispersitātes līknei.

Šī iemesla dēļ *polidispersitāte g* kā kvantitatīvs rādītājs ir vidējas svara un vidējas skaita molmasas attiecība:

$$g = \bar{M}_w / \bar{M}_n.$$

Monodispersai sistēmai  $g = 1$ , polidispersai –  $g > 1$ , jo, kā izrādās,  $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$ . Lai skaitliski par to pārliecinātos, aprēķināsim  $\bar{M}_w$  un  $\bar{M}_n$  "polidispersā sistēmā", kas sastāv no 10 molekulām ar masu 10 000 un 10 molekulām ar masu 100 000. Šādā gadījumā<sup>1</sup>

$$\bar{M}_n = \frac{10 \times 10000 + 10 \times 100000}{10 + 10} = 55000 \text{ g/mol un}$$

$$\bar{M}_w = \frac{10 \times 10000^2 + 10 \times 100000^2}{10 \times 10000 + 10 \times 100000} = 91818 \text{ g/mol.}$$

**LMV šķīdumu osmotiskais spiediens.** Mazmolekulāro vielu atšķaidītu šķīdumu osmotiskais spiediens pakļaujas van't Hofa likumam, un to var aprēķināt pēc van't Hofa vienādojuma:

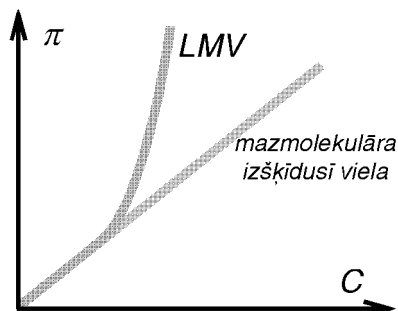
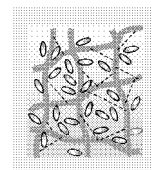
$$\pi = CRT,$$

kur  $\pi$  – osmotiskais spiediens, Pa;  
 $C$  – šķīduma molaritāte, mol/l;  
 $R$  – universālā gāzu konstante (8,31 kJ/mol.K);  
 $T$  – temperatūra, K.

<sup>1</sup> Ievērosim, ka šāda sistēma ir nereāla. Praksē abas dažādās vidējās molmasas atšķiras mazākā mērā.

LMV šķīdumu osmotiskajam spiedienam piemīt divas galvenās īpatnības.

1. LMV molmasas ir ļoti lielas, tādēļ pat tādos šķīdumos, kuros LMV masas daļa sastāda 10% un vairāk, molaritāte ir ļoti maza, līdz ar to mazs ir arī osmotiskais spiediens.

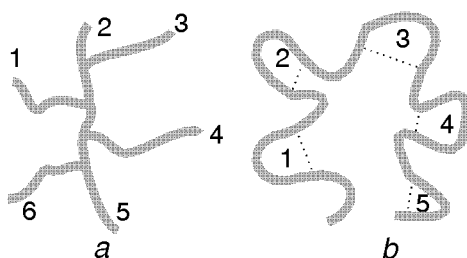


XI.36. att. Osmotiskā spiediena atkarība no šķīduma koncentrācijas

2. LMV šķīduma osmotiskais spiediens pieaug straujāk, nekā to paredz van't Hofa likums (sk. XI.36. att.).

LMV šķīdumu osmotiskā spiediena novirze no van't Hofa likuma ir izskaidrojama ar to, ka lielmolekulāro vielu makromolekulās var izdalīt *segmentus*, kuri šķīdumā daļēji izturas kā atsevišķas daļiņas (sk. XI.37. att.). Visvienkāršāk patstāvīgu segmentu eksistenci saprast, ja makromolekula ir sazarota – tad katrs atzars var svārstīties neatkarīgi no molekulas kopumā un "tēlot" atsevišķu daļiņu, bet to varam iedomāties arī kā gadījumu, ja molekula ir izlocījusies, veidojot vairākas cilpas.

LMV šķīduma osmotiskais spiediens ir lielāks, nekā to paredz van't Hofa likums, jo LMV makromolekulas atsevišķiem segmentiem ir zināma kustības brīvība, un tādēļ tā dod palielinātu ieguldījumu šķīduma īpašībās.



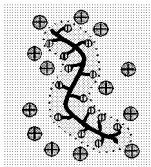
XI.37. att. Daļēji patstāvīgi segmenti LMV molekulā:  
a– ja molekula ir sazarota, b– ja molekula ir izlocījusies, veidojot vairākas cilpas

Osmotiskā spiediena atkarību no polimēra koncentrācijas šķīdumā izsaka Hallera vienādojums:

$$\pi = \frac{m}{M} RT + bm^2 ,$$

kur  $m$  – šķīduma masas koncentrācija, g/l,  
 $b$  – koeficients, kurš raksturo šķīdinātāja dabu.

Koeficienta  $b$  vērtība ir atkarīga no makromolekulu formas, garuma un diametra, to asociācijas pakāpes. Ja veidojas molekulu asociāti, tad atsevišķas daļiņas lomā ir asociāts, kurš sastāv no vairākām molekulām, tādēļ osmotiskais spiediens samazinās, bet  $b$  var kļūt pat negatīvs.

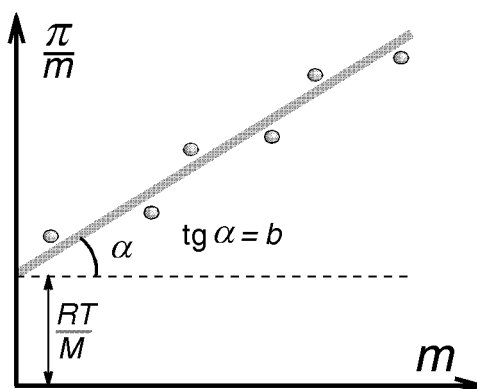


Osmotiskā spiediena mērījumus var izmantot LMV molmasas noteikšanai. Šim nolūkam Hallera vienādojumu pārveido, dalot tā abas puses ar  $m$ , un tas kļūst par  $y = a + bx$  tipa taisnes vienādojumu:

$$\pi = \frac{m}{M}RT + bm^2 \quad | :m$$

$$\frac{\pi}{m} = \frac{RT}{M} + bm \quad .$$

Lai noteiktu LMV šķīduma molmasu, dažādās koncentrācijas šķīdumiem izmēra osmotisko spiedienu, tad zīmē grafiku, attēlojot attiecības  $\pi/m$  atkarību no  $m$  (LMV masas 1 litrā šķīduma); (sk. XI.38.att.).



XI.38. att. LMV molmasas un Hallera vienādojuma konstantes  $b$  grafiska noteikšana

Nogrieznis, kuru iegūtais grafiks atšķēļ no ordinātu ass, ir vienāds ar attiecību  $RT/M$ , tādēļ, zinot temperatūru, kādā veikti mērījumi, var aprēķināt LMV molmasu. Grafika nolieces leņķa ctangenss savukārt ir vienāds ar Hallera vienādojuma parametru  $b$ .

### XI.3.5. ASINS OLBAITUMVIELU OSMOTISKĀ SPIEDIENA BIOLOĢISKĀ LOMA

*Onkotiskais spiediens ir tikai 0,5% no visa asins osmotiskā spiediena, taču tas kopā ar asins mehānisko spiedienu regulē šķidruma līdzsvaru starp asinīm un audiem.*

Asins kopējais osmotiskais spiediens ir 780 kPa (7,7 atmosfēras). Gandrīz visu šo lielo osmotisko spiedienu rada elektrolīti (galvenokārt NaCl). Tikai niecīga asins osmotiskā spiediena daļa (apmēram 0,03 atm, t.i., ap 0,5%) ir olbaltumvielu radīta. Tomēr tieši olbaltumvielu radītajam osmotiskajam spiedienam – to sauc par *onkotisko* spiedienu – ir ļoti liela nozīme ūdens līdzsvara regulēšanā starp asinsvadiem un audiem.

Ūdens pārvietošanos no asinsvadiem audos un atpakaļ regulē divi pretēji vērsti spiedienu:

- asins olbaltumvielu onkotiskais spiediens, kurš "sūc" ūdeni virzienā no audiem uz asinsvadiem,<sup>1</sup>

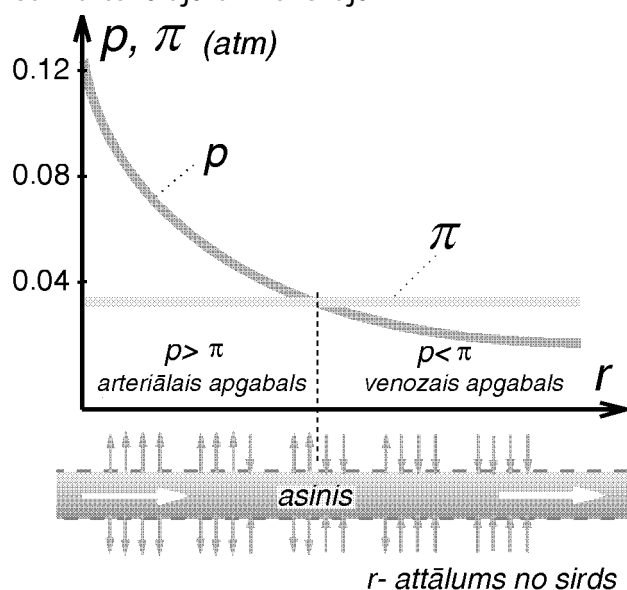
<sup>1</sup> Ievērosim, ka asinsvadu sienas ir puscaurlaidīgas membrānas, caur kurām NaCl kopā ar ūdeni var brīvi pārvietoties. Līdz ar to NaCl radītais osmotiskais spiediens abās pusēs ir vienāds un pats sevi kompensē. Olbaltumvielas savukārt

- asins mehāniskais spiediens, kuru rada sirds muskulis un kuru parasti saucam par *asinsspiedienu*, – tas dzen ūdeni cauri asinsvadu sienīgām no asinīm audos.

Onkotiskais spiediens ir izšķīdušo vielu radīts, tādēļ tas ir vienāds visa asinsvada garumā. Mehāniskais spiediens asinsvados asinsvadu sienīgu elastības dēļ samazinās, palielinoties attālumam no sirds (sk.XI.39. att.).

Kā jau redzējām iepriekš, asinsspiediens un onkotiskais spiediens izraisa ūdens pārvietošanos pretējos virzienos. Atkarībā no abu spiedienu lieluma samēra asinsvadu varam iedalīt divos apgabalos – arteriālajā un venozajā.

*Veselā organismā vienāds ūdens daudzums arteriālajā apgabalā difundē šūnās un venozajā apgabalā atgriežas asinsvados.*



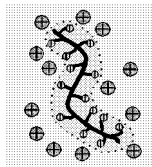
XI.39.zīm Asinsspiediena un onkotiskā spiediena darbība ūdens līdzsvarā starp asinīm un audiem

*Arteriālajā apgabalā*, t.i., tajā, kurā sirds muskuļa radītais asinsspiediens vēl ir liels, asinsspiediens vēl ir lielāks par onkotisko spiedienu, t.i.,  $p > \pi$ . Tā kā asinsspiediens izraisa ūdens plūsmu no asinīm audos, bet onkotiskais – no audiem asinīs, šajā apgabalā rezultējošā plūsma ir no asinīm uz audiem. Tā rezultātā arteriālajā apgabalā audi saņem arī asinīs izšķīdušās barības vielas un skābekli.

*Venozajā apgabalā*  $p < \pi$ , jo asinsspiediens asinsvadu sienīgu elastības dēļ ir jau samazinājies un kļuvis mazāks par onkotisko spiedienu. Šajā apgabalā tādēļ lielāka ir onkotiskā spiediena izraisītā ūdens plūsma – no audiem uz asinīm un rezultējošā plūsma arī ir šajā virzienā. Līdz ar ūdens plūsmu no audiem venozajās asinīs nokļūst arī izšķīdusi ogļskābā gāze un citi vielmaiņas produkti.

Ja organisma sirdsdarbība ir normāla un asinīs ir arī normāls olbaltumvielu koncentrācijas līmenis, tad katrā asinsrites ciklā vienāds daudzums ūdens arteriālajā zarā pārvietojas no asinīm audos, bet venozajā atgriežas no audiem asinīs, līdz ar to asins tilpums saglabājas pastāvīgs.

cauri asinsvadu sienīgām difundēt nevar, tādēļ, lai izlīdzinātu koncentrāciju, ūdens no audiem osmozes ceļā dodas iekšā asinīs.



*Gan paaugstināta asinsspiediena, gan olbaltumvielu trūkuma dēļ asinīs rodas tūska.*

Novirzes no normas rodas abos gadījumos – gan tad, ja ir palielināts asinsspiediens, gan tad, ja olbaltumvielu līmenis asinīs ir pārāk zems.

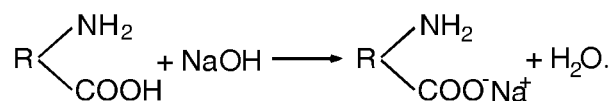
1. Ja ir palielināts asinsspiediens, tad asinsspiediena līkne (sk. XI.39. att.) atrodas augstāk. Tas nozīmē, ka it kā pagarinās arteriālais apgabals – tā asinsvada daļa, kurā rezultējošā ir ūdens plūsma no asinīm audos. Rezultātā līdzsvars ir izjaukts – vairāk ūdens no asinīm nonāk audos nekā atgriežas atpakaļ, un rodas tūska.

2. Ja ilgstošas badošanās rezultātā ir samazinājusies olbaltumvielu koncentrācija asinīs, tad onkotiskais spiediens kļūst mazāks – onkotiskā spiediena līmenis pavirzās uz leju. Rezultāts ir līdzīgs iepriekšējam gadījumam – vairāk ūdens pārvietojas no asinīm audos nekā atgriežas asinīs, un rodas t.s. bada tūska.

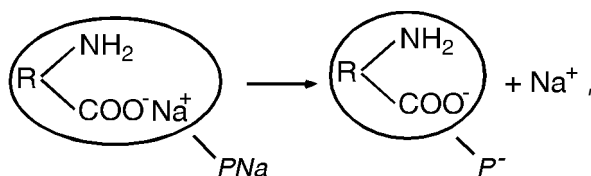
### XI.3.6. DONANA MEMBRĀNAS LĪDZSVARS

Bioloģiskās sistēmās šūnapvalki ir puscaurlaidīgas membrānas, caur kurām var izklūt ūdens un mazmolekulāras vielas, bet nevar izklūt olbaltumvielas. Šūnas iekšienē olbaltumvielas ir, bet ārējā šķīdumā to nav. Izrādās, ka šādā situācijā mazmolekulārā elektrolīta sadalīšanās starp abām membrānas pusēm nenotiek neatkarīgi<sup>1</sup> – olbaltumvielas koncentrācija šūnas iekšienē lielā mērā nosaka to, kā elektrolīts sadalīsies starp abām membrānas pusēm. Dzīvnieku organismā visbiežāk sastopamais elektrolīts ir nātrijs hlorīds, kurš, protams, šķīdumā atrodas Na<sup>+</sup> un Cl<sup>-</sup> jonu veidā.

Lai saprastu tālāko izklāstu, nedaudz pārdomāsim to, kādā formā organismā atrodas olbaltumvielas. Lielākajai daļai no dzīvajos organismos sastopamajām olbaltumvielām izoelektriskie punkti atrodas nedaudz skābā vidē, tādēļ pH = 7,36 (asins pH), tām jau ir bāziska vide, kurā olbaltumvielas atrodas nātrijs sāļu veidā, t.i., tādā veidā, it kā tās būtu izreaģējušas ar nātrijs hidroksīdu (kura organismā, protams, brīvā veidā nav):



Aminogrupas mūs šajā gadījumā neinteresē, jo tās dotajos apstākļos nav jonizētas, tādēļ īsuma labad apzīmēsim visu olbaltumvielas polijonu ar P<sup>-</sup>:



<sup>1</sup> Ja šūnā nebūtu olbaltumvielu, tad elektrolīts no ārējā šķīduma pārvietotos iekšā šūnā tik ilgi, kamēr tā koncentrācija abpus membrānas būtu vienāda. Ja šūnā atrodas olbaltumvielas, tad membrānas līdzsvars iestājas, kad elektrolīta koncentrācijas abpus membrānas nav vienādas.



t.i., olbaltumviela turpmākajā tekstā ir apzīmēta ar PNa, kas sastāv no LMV polijoniem P<sup>-</sup> un Na<sup>+</sup> joniem.

Ja olbaltumvielas šķīdums (šūnas iekšējais šķīdums) ir atdalīts no elektrolīta šķīduma (ārējā šķīduma) ar membrānu, kas pieļauj elektrolīta difūziju, bet nelaiž cauri olbaltumvielu, tad sāksies elektrolīta (mūsu piemērā NaCl) difūzija cauri membrānai iekšā šūnā. NaCl difūzija šūnā nevar turpināties bezgalīgi – pēc noteikta daudzuma NaCl ieiešanas šūnā iestāsies līdzsvars. Līdzsvara stāvoklī vienāds daudzums elektrolīta laika vienībā ieiet šūnā un iziet no tās.

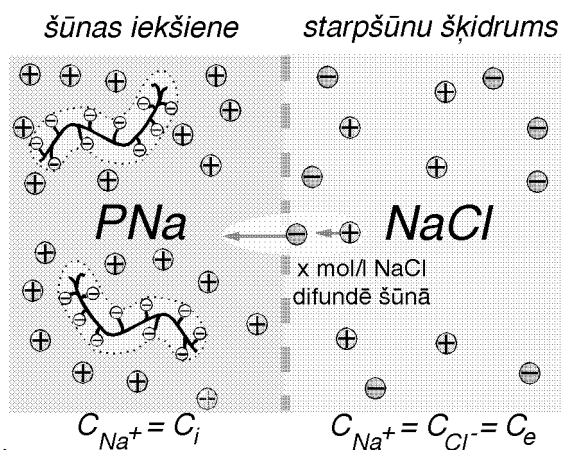
Mūsu uzdevums ir atrast sakarību starp to NaCl daudzumu, kurš ieiet šūnā, un divām sākotnējām koncentrācijām – sākotnējo NaCl koncentrāciju ārējā šķīdumā (apzīmē ar  $C_e$ )<sup>1</sup> un sākotnējo olbaltumvielas koncentrāciju šūnā (apzīmē ar  $C_i$ ).<sup>2</sup>

Izmantojot termodinamikas apsvērumus, Donans atrada, ka membrānas līdzsvars iestājas, kad ir īstenojusies šādi nosacījumi:

- šķīdumi abās membrānas pusēs ir elektriski neitrāli (kas faktiski nozīmē, ka cauri membrānai vienmēr iziet ekvivalents (šajā gad. – vienāds) skaits pretējas zīmes jonu);
- difundēt spējīgo jonu koncentrāciju reizinājums abās membrānas pusēs ir vienāds.

Mūsu pētāmajā situācijā difundēt spējīgie joni ir Na<sup>+</sup> joni un Cl<sup>-</sup> joni. Sākotnējā situācija abās membrānas pusēs ir sekojoša (sk. XI.40. att.).

Šūnas iekšpusē atrodas tikai olbaltumviela, kuras koncentrācija ir  $C_i$ , tādēļ arī Na<sup>+</sup> un P<sup>-</sup> jonu sākotnējā koncentrācija šūnā ir vienāda ar  $C_i$ . Ārējā šķīdumā atrodas tikai NaCl, kura sākotnējā koncentrācija ir  $C_e$ , tādēļ arī Na<sup>+</sup> un Cl<sup>-</sup> jonu sākotnējā koncentrācija ārējā šķīdumā ir vienāda ar  $C_e$ .

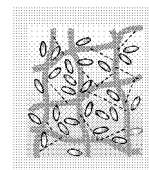


XI.40. att. Daļiņu sākotnējā koncentrācijas abās membrānas pusēs pirms NaCl difūzijas

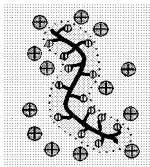
NaCl difūzija sākas ar Cl<sup>-</sup> jonu ieiešanu šūnā, jo šūnas iekšienē sākotnējo hlorīdjonu nav nemaz. Lai īstenotos nosacījums par

<sup>1</sup> No latīņu *externus* – ārējs.

<sup>2</sup> No latīņu *internus* – iekšējs.



*Olbaltumvielu klātbūtne šūnā izmaina elektrolīta līdzsvaru starp šūnu un apkārtējo šķīdumu.*

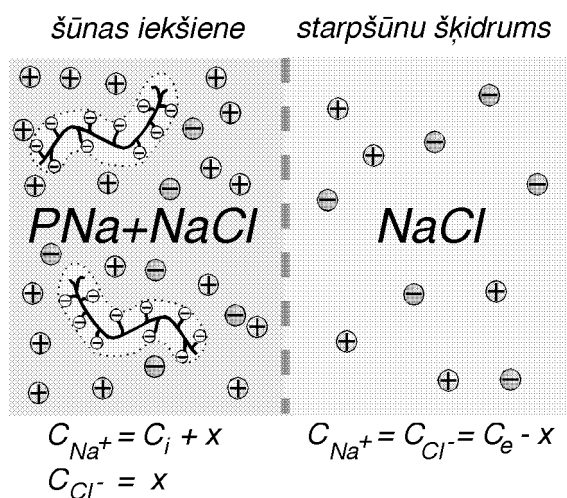


Membrānas līdzsvarā vienādas ir nevis pašas difundētspējīgo jonu koncentrācijas abpus membrānai, bet gan to reizinājumi.

elektroneitralitāti,  $\text{Cl}^-$  joniem ieejot šūnā, tiem tūlīt seko tāds pats skaits  $\text{Na}^+$  jonu, t.i., hlorīdjonu vietā faktiski difundē  $\text{NaCl}$ . Apzīmēsim to  $\text{NaCl}$  daudzumu, kas ieiet šūnā, pirms tiek sasniegts līdzsvars, ar  $x$  mol/l. Daļiņu koncentrācijas abpus membrānas pēc līdzsvara sasniegšanas ir parādītas XI.41. attēlā.

Līdzsvara stāvoklī koncentrācijas ir šādas:

- Šūnas iekšpusē  $\text{Cl}^-$  jonu koncentrācija ir  $x$  mol/l, jo  $x$  mol/l šo jonu iegāja šūnā, bet hlorīdjonu tur pirms tam nebija. Hlorīdjoniem līdzī šūnā iegāja arī  $x$  mol/l  $\text{Na}^+$  jonu, tādēļ nātrija jonu koncentrācija, kas sākotnēji bija  $C_i$ , ir kļuvusi  $(C_i + x)$  mol/l.
- Ārējā šķīdumā gan  $\text{Cl}^-$ , gan  $\text{Na}^+$  koncentrācija ir samazinājusies par  $x$  mol/l  $(C_e - x)$  mol/l.



XI.41. att. Koncentrāciju sadalījums pēc līdzsvara iestāšanās

Tā kā  $\text{Cl}^-$  un  $\text{Na}^+$  līdzsvara koncentrāciju reizinājumam abās membrānas pusēs ir jābūt vienādam, iegūstam šādu vienādojumu:

$$[\text{Na}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = [\text{Na}^+]_e [\text{Cl}^-]_e \quad \text{jeb}$$

$$(C_i + x) \cdot x = (C_e - x)(C_e - x)$$

Atrisināsim vienādojumu attiecībā uz  $x$ :

$$xC_i + 2xC_e + x^2 = C_e^2 + x^2;$$

$x^2$  atrodas abās vienādojuma pusēs, tādēļ tas saīsinās–

$$xC_i + 2xC_e = C_e^2 \quad \text{un}$$

$$x = \frac{C_e^2}{C_i + 2C_e}.$$

Ja elektrolīta ārējā šķīdumā ir ļoti daudz, tas "ignorē" olbaltumvielas klātbūtni šūnā un difundē šūnā tik ilgi, kamēr tā koncentrācijas abpus membrānas kļūst vienādas.

Mums ir izdevies iegūt izteiksmi, kas saista šūnā ieejošā elektrolīta daudzumu  $x$  ar sākotnējo olbaltumvielas koncentrāciju šūnā  $C_i$  un sākotnējo elektrolīta koncentrāciju ārējā šķīdumā  $C_e$ .

Konstatēsim, par ko pārvēršas šī izteiksme trijos  $C_e$  un  $C_i$  samēra robežgadījumos.

1. Ja  $C_e \gg C_i$ , t.i., elektrolīta koncentrācija ārējā šķīdumā ir ļoti liela salīdzinājumā ar olbaltumvielas daudzumu šūnā. Šādā gadījumā varam ignorēt saskaitāmo  $C_i$  izteiksmes saucējā (jo otrs saskaitāmais  $2C_e$  ir daudz lielāks):

$$x = \frac{C_e^2}{2C_e} = \frac{C_e}{2}.$$

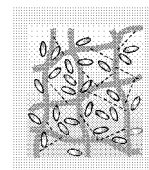
Kā redzam, ja elektrolīta koncentrācija ārējā šķīdumā ir ļoti liela salīdzinājumā ar olbaltumvielas koncentrāciju šūnā, tad elektrolīts starp abām pusēm sadalās vienmērīgi,<sup>1</sup> t.i., tāpat kā gadījumā, ja olbaltumvielas nebūtu nemaz.

2. Ja  $C_e = C_i$ . Šādā gadījumā izteiksmes saucējā varam aizvietot  $C_i$  ar tam vienādo lielumu  $C_e$ , un izteiksme pārveidojas par:

$$x = \frac{C_e^2}{C_e + 2C_e} = \frac{C_e}{3}.$$

Šis ir ļoti interesants secinājums – tas nozīmē, ka, *šūnai nonākot izotoniskā vidē (jo  $C_e = C_i$ ), tajā tomēr iekļūst 1/3 no ārējā šķīdumā esošā elektrolīta daudzuma*. Citiem vārdiem sakot, tas nozīmē, ka dzīvo organismu šūnām (olbaltumvielu klātbūtnes dēļ šūnās) piemīt spēja koncentrēt sevī elektrolītus no vides. Tā, piemēram, albatross tik ļoti uzņem sāļus no jūras ūdens, ka tā organisms ir spiests no sāļiem atbrīvoties – albatrosa knābī ir atveres, pa kurām tek ārā 10% sāļš šķīdums.

3. Ja  $C_e \ll C_i$ , t.i., elektrolīta koncentrācija ārējā šķīdumā ir daudz mazāka nekā olbaltumvielu koncentrācija šūnā, tad izteiksmes skaitītājs kļūst ļoti mazs (ja jau pats  $C_e$  ir ļoti mazs lielums, tad  $C_e^2 \rightarrow 0$ ). Tas arī nav pārsteidzoši – ja jau ārējā šķīdumā ir ļoti maz elektrolīta, tas arī šūnā nedifundē. Pamanīsim tomēr, ka  $x$  šajā gadījumā ir ļoti mazs lielums, taču tas neklūst negatīvs. Šādā veidā varam saprast to, kādēļ saldūdenī dzīvojošie organismi tomēr nezaudē elektrolītus.



*Ja elektrolīta koncentrācija ārējā šķīdumā ir vienāda ar olbaltumvielas koncentrāciju šūnā, tad šūnā difundē trešdaļa ārējā elektrolīta koncentrācijas.*

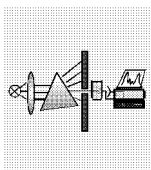
## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

- Nosauciet disperso sistēmu piemērus ar dažādiem dispersijas vides un dispersās fāzes agregātvokļiem.
- Kas ir suspensijas?
- Kas ir emulsijas? Kādam nolūkam nepieciešams emulgators?
- Kādi ir emulsiju tipi? Kurš no emulsiju tiem ir sastopams dabā?
- Kā iegūstamas emulsijas tips ir saistīts ar izmantotā emulgatora īpašībām? Attēlojiet ar zīmējumiem abu tipu emulsiju uzbūvi.
- Izmantojot zināšanas par emulsiju uzbūvi, pamatojiet ziepju mazgājošo darbību. Kādēļ ar ziepēm grūti mazgāt jūras ūdenī?
- Kāda ir augsti koncentrētu emulsiju uzbūve? Kādus augsti koncentrētu emulsiju piemērus jūs zināt? Kādēļ, pēc jūsu domām, ir samērā sarežģīti

<sup>1</sup> Šūnā ieejot  $C_e/2$  mol/l elektrolīta, tikpat paliek arī ārpusē.

- izgatavot sviestmaižu margarīnus ar zemu tauku saturu?
8. Īsi raksturojiet, kas ir liofobie soli un ar ko tie atšķiras no citām dispersajām sistēmām.
  9. Izmantojot Paneta–Fajansa likumu, nosakiet, kuri joni adsorbēsies uz nogulšņu virsmas šādos gadījumos:
    - a) nogulsnēs  $\text{BaSO}_4$ , šķīdumā atrodas nātrijs sulfāts un kālija hlorīds;
    - b) nogulsnēs  $\text{AgBr}$ , šķīdumā sudraba nitrāts un nātrijs nitrāts;
    - c) nogulsnēs  $\text{ZnS}$ , šķīdumā kālija hidroksīds un amonija sulfīds;
    - d) nogulsnēs  $\text{BaCO}_3$ , šķīdumā nātrijs un stroncija nitrāti.
  10. Aprakstiet micellu veidošanos jonselektīvās adsorbcijas rezultātā, izmantojot par piemēru solu, kas iegūts, sudraba nitrātam reaģējot ar nātrijs bromīda pārākumu. Uzrakstiet micellas formulu.
  11. Izmantojot iepriekšējā jautājumā uzrakstīto micellas formulu, parādiet micellas sastāvdaļas – kodolu, potenciālnoteicošo jonu slāni, saistīto un brīvo pretjonu slāņus, granulu, adsorbcijas un difūzijas slāni.
  12. Kādas ir solu iegūšanas metožu grupas? Kādas fizikālās kondensācijas metodes solu iegūšanai jūs varat nosaukt?
  13. Kādi nosacījumi jāievēro, realizējot ķīmisku reakciju, lai nogulšņu vietā varētu rasties sols?
  14. Uzrakstiet micellas formulu (katram solam divas atkarībā no tā, kura viela ņemta pārākumā), ja sols tiek iegūts apmaiņas reakcijās starp šādām vielām:
    - a) kālija jodīdu un sudraba nitrātu,
    - b) dzelzs(III) hlorīdu un nātrijs hidroksīdu.
  15. Sudraba sols tiek iegūts, reducējot sudraba jonus sudraba nitrāta šķīdumā. uzrakstiet sola micellas formulu.
  16. Sēra sols tiek iegūts, oksidējot sulfīdjonus kālija sulfīda šķīdumā. Uzrakstiet micellas formulu.
  17. Kādas disperģēšanas metodes solu pagatavošanai jūs zināt?
  18. Kas ir peptizācija? Ar ko atšķiras adsorbcijas peptizācija no ķīmiskas peptizācijas?
  19. Aprakstiet solu attīrīšanu ar dialīzi, elektrodialīzi un ultrafiltrāciju.
  20. Kas ir solu kinētiskā stabilitāte? Kādi faktori to nodrošina?
  21. Kas ir solu agregatīvā stabilitāte? Kādā veidā var izraisīt solu koagulāciju?
  22. Attēlojiet koloīdālīņu termodinamiskā un elektrokinētiskā potenciāla rašanos. Kāds ir to samērs?
  23. Pamatojiet ar zīmējumu, kāda veida elektrolītu pievienošana ietekmē koloīdālīņu elektrokinētisko potenciālu un solu stabilitāti.
  24. Kā un kādēļ solam pievienotā elektrolīta jonu koagulējošā spēja ir atkarīga no jona lādiņa?
  25. Kas ir solu aizsargāšana, un kāda ir tās praktiskā nozīme?
  26. Raksturojiet elektrokinētiskās parādības – elektroforēzi, elektroosmozi, sedimentācijas potenciāla un plūsmas potenciāla rašanos.
  27. Kādēļ solu optiskās īpašības atšķiras no īsto šķīdumu optiskajām īpašībām? Kas ir Tindala efekts, un kas to izraisa?
  28. Kādu parādību sauc par opalescenci?
  29. Ar ko ultramikroskops atšķiras no parastā mikroskopa, un kādēļ koloīdālīņās tajā kļūst redzamas?
  30. Kādi ir LMV makromolekulu lokanības iemesli?
  31. Kas ir makromolekulu konformācijas? Kādi ir konformāciju veidi?
  32. Kādas starpmolekulārās saites pastāv LMV šķīdumos?
  33. Kā veidojas hidrofobā saistība starp LMV makromolekulām?
  34. Starpmolekulārās saistības enerģija ir daudz mazāka par kovalentās saites enerģiju. Kādēļ starpmolekulārajai saistībai tomēr ir tik liela nozīme LMV īpašībās?
  35. Ko nozīmē jēdziens “olbaltumvielu pirmējā struktūra”? Kā tā veidojas?
  36. Kas ir olbaltumvielu otrējā struktūra, un kādi ir tās veidi?
  37. Parādiet, kā dažādi starpmolekulārās saistības veidi nodrošina olbaltumvielu trešējo struktūru.
  38. Saīdziniet LMV šķīdumus ar īstajiem šķīdumiem un soliēm. Kuras LMV šķīdumu īpašības ir tiem līdzīgas un kuras atšķirīgas?
  39. Raksturojiet olbaltumvielu stāvokli šķīdumos atkarībā no vides pH.
  40. Kas ir olbaltumvielu izoelektriskais stāvoklis, un ko sauc par izoelektrisko punktu?
  41. Raksturojiet olbaltumvielas lādiņu, hidratāciju un ģeometriskā formu izoelektriskajā stāvoklī.
  42. Kurām LMV šķīdumu īpašībām un kādēļ izoelektriskajā stāvoklī ir ekstremālas vērtības?
  43. Kā notiek LMV pāreja šķīdumā? Kādēļ nepieciešama uzbrišana?
  44. Izanalizējiet LMV uzbrišanas un šķīšanas procesu pa stadijām.
  45. Kādi faktori, kā un kādēļ ietekmē LMV briešanu?
  46. Kādi ir galvenie LMV šķīdumu stabilitātes faktori? Kas ir LMV izsālīšana, un kā tā notiek?
  47. Kādēļ LMV šķīdumi sarec?
  48. No kādiem faktoriem, kā un kādēļ ir atkarīga LMV šķīdumu sarecēšana?
  49. Ar ko atšķiras trauslie un elastīgie geli?

50. Kas ir sinerēze, kā tā notiek? Miniet piemērus sinerēzes praktiskai izmantošanai.
51. Raksturojiet tiksotropiju. Kādiem nolūkiem to izmanto praksē?
52. Ko nozīmē jēdziens "LMV polidispersitāte"? Kādēļ ar dažādām metodēm tiek iegūtas divas dažādas LMV vidējās molmasas? Ar ko tās atšķiras?
53. Salīdziniet LMV un mazmolekulāru vielu šķīdumu osmotiskā spiediena atkarību no šķīduma koncentrācijas. Kādi ir atšķirību cēloņi?
54. Kā osmotiskā spiediena mērījumus izmanto LMV molmasas noteikšanai?
55. Kas ir onkotiskais spiediens? Kas to rada?
56. Aprakstiet onkotiskā spiediena un asinsspiediena lomu ūdens līdzsvarā starp asinīm un audiem.
57. Vai varat nosaukt vienu no iespējamiem iemesliem, kādēļ veciem cilvēkiem pietūkst kājas?
58. Vai varat pateikt, kādēļ sirds slimniekiem bieži gribas dzert?
59. Kādreiz cilvēkus pārsteidza tas, ka, nonākot badā, cilvēks zināmu laiku kļūst tievāks, bet, ilgstoši badojoties, atkal izskatās resnāks. Vai varat to izskaidrot?
60. Aprakstiet elektrolīta sadalīšanos starp, šūnas iekšpusi un ārpusi elektrolīta klātbūtnē atkarībā no olbaltumvielas un elektrolīta sākotnējo koncentrāciju samēra.



## XII. PĒTĪŠANAS UN ANALĪZES INSTRUMENTĀLĀS METODEDES

### XII.1. OPTISKĀS METODEDES

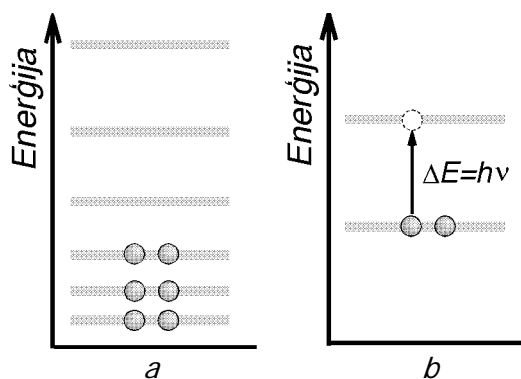
Virkne fizikālķīmisku metožu vielu identificēšanai, to struktūras noteikšanai un kvantitatīvai analīzei balstās uz gaismas (precīzāk – elektromagnētiskais starojums) absorbciju vielās. Visu šo metožu pamatā ir divas pamatatziņas.

1. Viela nevar absorbēt kvantus ar jebkuru gaismas viļņa garumu, bet tikai pilnīgi noteiktus, sev raksturīgus viļņa garumus.
2. Gaismas absorbcija ir tieši proporcionāla gaismu absorbcējošās vielas koncentrācijai.

#### Kādēļ vielas absorbē gaismu?

*Viela absorbē tādus gaismas kvantus, kuru enerģija atbilst elektrona pārejai starp diviem elektrona enerģijas līmeņiem molekulā.*

Katrai vielai ir raksturīgs savs, stingri noteikts elektrona enerģētisko līmeņu izkārtojums (citiem vārdiem sakot, tāpat kā atomos, arī molekulās elektroni nevar kustēties pa jebkurām, bet tikai pa stingri noteiktām orbitām). Līmeņi ar zemākajām enerģijām ir aizņemti, bet ar augstākajām – tukši (sk. XII.1. att.).



XII.1. att. Elektrona enerģijas līmeņi vielā;  
*a* – aizpildīti un neaizpildīti elektronu enerģijas līmeņi hipotētiska savienojuma molekulā; *b* – elektrona pāreja no augstākā aizpildītā uz zemāko neaizpildīto elektronu enerģijas līmeni

Elektrons var pāriet no aizpildīta enerģijas līmeņa uz neaizpildītu, taču, lai tas notiktu, tam jāpiesūķir precīzi tāds enerģijas daudzums  $\Delta E$ , kāda ir starpība starp abu līmeņu enerģijām (pāreja nenotiks ne tad, ja "piedāvātais" enerģijas

daudzums būs par mazu, ne arī tad, ja tas būs par lielu). Šādu enerģijas daudzumu vielai var piešķirt redzamās gaismas (vai UV starojuma) kvanta veidā, ja īstenojas nosacījums, ka gaismas kvanta enerģija precīzi atbilst elektrona līmeņu enerģiju starpībai vielā:

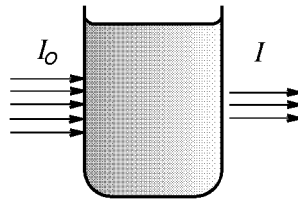
$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

kur  $\Delta E$  – enerģijas līmeņu starpība,  
 $h$  – Planka konstante,  
 $\nu$  – gaismas frekvence,  
 $c$  – gaismas ātrums,  
 $\lambda$  – gaismas viļņa garums.

Parasti iespējamās elektronu pārejas ir vairākas – no pēdējā aizpildītā līmeņa uz pirmo neaizpildīto, no pēdējā aizpildītā uz otro neaizpildīto, no priekšpēdējā aizpildītā uz pirmo neaizpildīto utt. Tādējādi katrai vielai var būt ne tikai viens, bet vairāki raksturīgi viļņa garumi, ko tā absorbē.

**Vielas absorbcijas spektrs un tā iegūšana.** Lai gaismas absorbciju vielā izmantotu jebkurai – kvalitatīvai vai kvantitatīvai vielas raksturošanai, vispirms jākonstatē, kādus gaismas viļņus tā absorbē. Šajā nolūkā tiek uzņemts vielas *absorbcijas spektrs* – absorbcijas atkarība no gaismas viļņa garuma (kvanta enerģijas).

Pašu gaismas absorbciju (vecākās grāmatās var tikt saukta *optiskais blīvums* un apzīmēta ar  $D$ ) kā kvantitatīvu jēdzienu definē šādi (sk.XII. 2. att.).



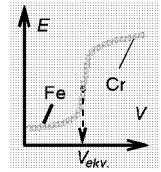
XII.2. att. Gaismas absorbcijas definējums

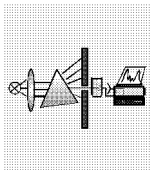
*Absorbcija* ir kā logaritms no krītošās gaismas intensitātes ( $I_0$ ) attiecības pret caurizgājušās gaismas intensitāti ( $I$ ):

$$A = \lg \frac{I_0}{I}.$$

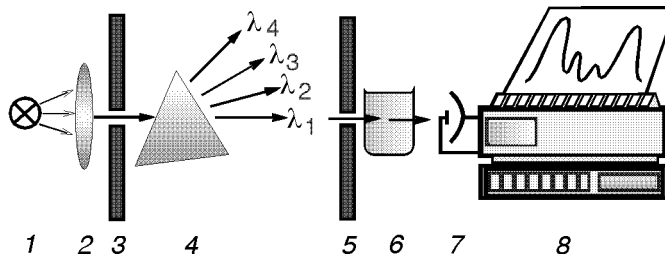
Lai eksperimentāli iegūtu gaismas absorbcijas atkarību no viļņa garuma, nepieciešama ierīce, ar kuras palīdzību varētu mainīt gaismas viļņa garumu un katram viļņa garumam izmērīt gaismas absorbciju. Par šādu ierīci izmanto **spektrofotometru** (sk. XII.3. att.). No gaismas avota (1) gaisma nonāk uz lēcu (2), kas to sakopo paralēlā kūlī, tālāk gaisma caur šauru spraugu krīt (3) uz kvarca prizmu<sup>1</sup> (4). Kā zināms, prizma atšķirīgi lauž dažāda viļņa garuma gaismu, tādēļ, izejot caur prizmu, katrs viļņa garums tiek

<sup>1</sup> Mūsdienīgos aparātos kvarca prizmas vietā bieži lieto difrakcijas režģi, kurš arī dažādi noliec dažādus viļņa garumus. Sākotnēji difrakcijas režģa aparāti bija ļoti dārgi, taču tagadējā tehnika atļauj izmantot nevis pašu difrakcijas režģi, bet gan tā hologrāfisku attēlu un tā samazināt izmaksas.



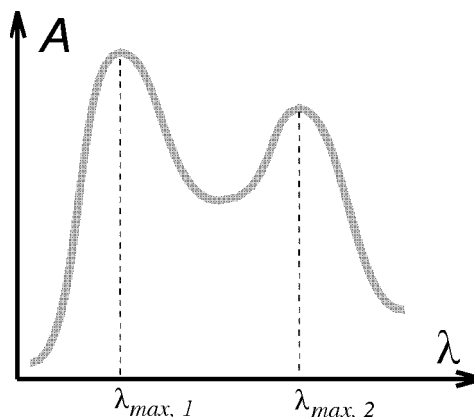


noliekts citādā leņķī. Grozot prizmu ap asi, var caur spraugu (5) uz kivetu ar vielu (6) pēc kārtas vadīt gaismu ar dažādu viļņa garumu. Pēc iziešanas caur vielu stars nonāk uz detektora– fotopretestības (7), kas pieslēgta mērinstrumentam (8).



XII.3. att. Spektrofotometra shēma

Uzņemot vielas absorbcijas spektru, tiek mainīts gaismas viļņa garums un katram viļņa garumam tiek izmērīta absorbcija. Rezultātus attēlot grafikā kā absorbcijas atkarību no gaismas viļņa garuma<sup>1</sup> (sk. XII. 4. att.).



XII.4. att. Hipotētiskas vielas gaismas absorbcijas spektrs, kurā ir divas absorbcijas joslas

Temperatūrās, kas atšķirīgas no absolūtās nulles, absorbcijas spektros šauru līniju vietā ir absorbcijas joslas.

Kā redzams, spektrā novērojamas viena vai vairākas absorbcijas joslas. Katra josla ir izkārtota ap to viļņa garumu, pie kura atbilstošā absorbcija joslā ir maksimāla.<sup>2</sup> Šos viļņa garumus sauc par *maksimumu viļņa garumiem* un apzīmē ar  $\lambda_{\max}$ .

Kā absorbcijas joslu esamība saskaņojama ar iepriekš apgalvoto, ka katra viela absorbē tikai pilnīgi noteiktus viļņa garumus? Ja spektru būtu iespējams uzņemt absolūtās nulles temperatūrā, tajā tiešām parādītos tikai atsevišķi viļņa garumi (kas vienādi ar  $\lambda_{\max}$ ), nevis absorbcijas joslas. Temperatūru palielinot, notiek spektrālīniju "siltuma paplašināšanās". Spektrālīniju siltuma paplašināšanos var izskaidrot, ja ņem vērā, ka katrā elektrona enerģijas līmenī ir vairāki svārstību apakšlīmeņi. Elektronam

<sup>1</sup> Viļņa garumu  $\lambda$  parasti mēra nanometros ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ). Optiskajā spektroskopijā, par kuru šeit faktiski ir runa, izmanto ultravioleto (200–400 nm) un redzamo (400–700 nm) starojuma apgabalu.

<sup>2</sup> Ja absorbciju attēlo atkarībā no kvanta enerģijas, tad spektra joslas ir pilnīgi simetriskas.



pārejot no zemāka elektrona enerģijas līmeņa uz augstāku absolūtās nulles temperatūrā, pāreja notiktu starp viszemākajiem svārstību apakšlīmeņiem abos elektrona enerģijas līmeņos, starp kuriem ir noteikta enerģijas starpība  $\Delta E$ . Paaugstinot temperatūru, pāreja var notikt no dažādiem svārstību apakšlīmeņiem zemākajā elektrona enerģijas līmenī uz dažādiem svārstību apakšlīmeņiem augstākajā elektrona enerģijas līmenī. Katram no iespējamajiem elektrona pārejas variantiem  $\Delta E$  nedaudz atšķiras, tādēļ viena precīzi noteikta viļņa garuma vietā spektrā parādās absorbcijas josla ar maksimumu tajā viļņa garumā, kurā gaismas enerģija precīzi atbilst elektronu enerģijas līmeņu starpībai molekulā. Jo augstāka ir temperatūra, jo vairāk paplašinās absorbcijas joslas.

Tā kā gaismas absorbcija vielā pieaug proporcionāli koncentrācijai, vielas koncentrācijas palielināšana rada spektra intensitātes pieaugumu, nemainot spektra novietojumu.<sup>1</sup> Absorbcijas spektrs ir viena no tām raksturīgajām pazīmēm, pēc kurām vielu iespējams identificēt (pazīt), tādēļ mūsdienās katram jaunsintezētam savienojumam obligāti tiek uzņemts absorbcijas spektrs un tas tiek ievests starptautiskajās datu bankās.

**Bugēra–Lamberta–Bēra likums.** Kad uzņemts vielas absorbcijas spektrs, tad ir zināms, kādus gaismas viļņa garumus viela absorbē, kādus – ne. Visiem tiem gaismas viļņa garumiem, kurus viela absorbē, ir spēkā Bugēra–Lamberta–Bēra (tālāk saīsināti Bēra) likums:

$$A = a \cdot l \cdot C,$$

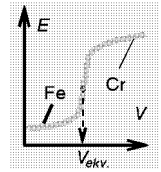
kur  $A$  – gaismas absorbcija,  
 $C$  – vielas koncentrācija šķīdumā, mol/l,  
 $l$  – absorbējošā slāņa biezums, cm,  
 $a$  – molārais absorbcijas koeficients, l/mol cm.

*Molārais absorbcijas koeficients  $a$*  (vecākās grāmatās saukts arī par *ekstinkcijas koeficientu  $\epsilon$* ) rāda, cik liela būs gaismas absorbcija, ja vielas koncentrācija ir 1 mol/l un slāņa biezums ir 1 cm. Formulēsim Bēra likumu vārdos.

*Gaismas absorbcija vielā ir proporcionāla absorbējošā slāņa biezumam un vielas molārajai koncentrācijai.*

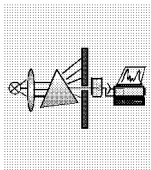
Dažādām elektronu pārejām absorbcijas koeficientu vērtības pie  $\lambda_{\max}$  mēdz būt robežās no  $10^2$  līdz  $5 \cdot 10^5$  (lielākas par  $10^6$  nav iespējamas). Kā redzams no matemātiskās izteiksmes, absorbcija ir jutīgāka pret vielas koncentrācijas maiņu, ja absorbcijas koeficients  $a$  ir pēc iespējas liels, tādēļ arī, izstrādājot konkrētu vielu analīzes metodikas, vispirms uzņem vielas spektru un tālāk cenšas strādāt tādā viļņa garumā, kas ir pēc iespējas tuvs  $\lambda_{\max}$ .

**Fotometrija.** Kad vielas absorbcijas spektrs ir zināms, var izvēlēties nepieciešamo (tuvu  $\lambda_{\max}$ ) viļņa garumu un veikt kvantitatīvus mērījumus ar spektrofotometra palīdzību. Spektrofotometrs ir dārgs aparāts, tādēļ labi atstrādātām kvantitatīvajām analīzēm



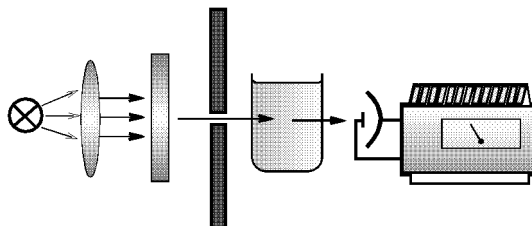
*Absorbcijas spektrs ir raksturīga pazīme, pēc kuras vielu var pazīt.*

<sup>1</sup> Ja vien, mainot šķīduma koncentrāciju, nenotiek molekulu asociācija vai disociācija jonos, ko nereti pavada spektra pārmaiņas.



izmanto vienkāršāku un daudz lētāku ierīci – **fotoelektrokolorimetru**<sup>1</sup> (sk. XII.5. att.).

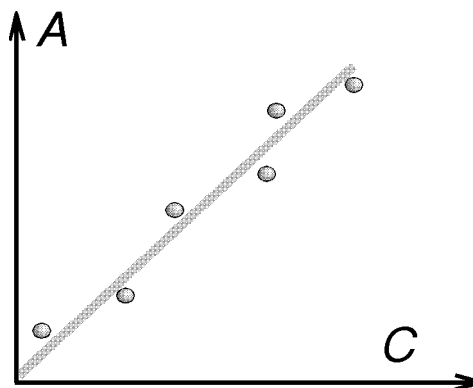
Atšķirībā no spektrofotometra šeit ļoti dārgās prizmas vai difrakcijas režģa vietā ir gaismas filtru komplekts. Izvēloties attiecīgu filtru, no gaismas avota baltās gaismas kūļa izdala viļņa garumu joslu, kurā ietilpst arī nepieciešamais viļņa garums. Pētāmās vielas absorbcijas spektram ir jābūt iepriekš zināmam, lai varētu izvēlēties attiecīgu filtru, kurš laiž cauri tieši tā viļņa garuma gaismu, kuru absorbē pētāmā viela.



XII.5. att. Fotoelektrokolorimetra shēma

*Gaismas absorbcija ir proporcionāla vielas koncentrācijai. To izmanto kvantitatīvajā analīzē.*

Parasti izmanto tā saukto *kalibrēšanas grafika metodi*. Vispirms pagatavo standartšķīdumu sēriju ar zināmām koncentrācijām, tad izmēra visiem standartšķīdumiem absorbciju un konstruē kalibrēšanas grafiku, atliekot absorbciju  $A$  atkarībā no šķīduma koncentrācijas (sk. XII.6. att.).



XII.6. att. Gaismas absorbcijas atkarība no vielas koncentrācijas (Bēra likums)

Kā redzams no Bēra likuma izteiksmes, grafikam jābūt  $y = b \cdot x$  taisnei, kas iet caur nullpunktu, jo gaismas absorbcijas koeficienta reizinājums ar šķīduma slāņa biezumu ir pastāvīgs lielums, koncentrācija ir neatkarīgais mainīgais, bet gaismas absorbcija – atkarīgais:

$$A = a \cdot C.$$

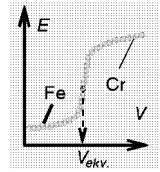
Pēc tam izmēra absorbcijas lielumu pētāmajam nezināmas koncentrācijas šķīdumam un no kalibrēšanas grafika atrod tā koncentrāciju.

<sup>1</sup> Runa par cenām var likties pārsteidzoša, taču šī gadījumā starpība analīzu izmaksās ir ļoti liela – mūsdienīgs spektrofotometrs maksā desmitiem tūkstošu ASV dolāru, bet fotoelektrokolorimetrs – dažus simtus.

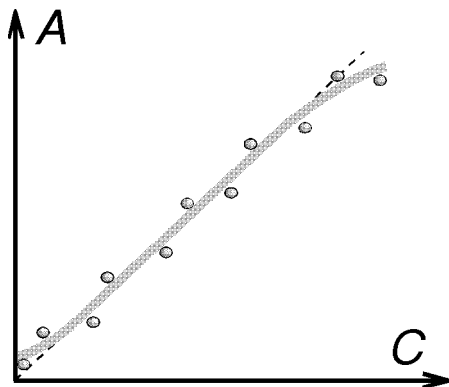
**Atkāpes no Bēra likuma.** Reāliem šķīdumiem Bēra likums labi izpildās vidējās koncentrācijās. Mazās koncentrācijās var iegūt palielinātus absorbcijas lielumus, bet lielās — samazinātus lielumus (sk. XII.7. att.).

Atkāpju cēloņi parasti ir šādi. Mazās koncentrācijās ir mazi gaismas absorbcijas lielumi (līdz ar to lielāka mērīšanas kļūda), turklāt mazās koncentrācijās ļoti liela nozīme ir kivešu virsmas stāvoklim un tīrībai. Lielās koncentrācijās (lieliem  $A$ ) parādās izkliedētās gaismas efekti — cauri spraugai uz detektoru bez iestādītā viļņa garuma nokļūst arī nelielas intensitātes pilnīgi cita viļņa garuma gaisma, kas tur nokļuvusi nejauši — gaismas izkļiedes dēļ aparātā. Tā kā fotodetektors neatšķir gaismas viļņa garumus, arī izkliedētā gaisma tiek pieskaitīta kā paraugam cauri izgājusi gaisma. Lielās koncentrācijās, kad paraugam faktiski iziet cauri tikai ap 1% sākotnējās gaismas intensitātes, tas būtiski maina rezultātu.

Noviržu dēļ ieteicams praktiski izmantot absorbciju intervālu no 0,1 līdz 1,0. Ja pētāmā šķīduma absorbcija izrādās pārāk liela, šķīdumu var atšķaidīt zināmu skaitu reižu un atšķaidījumu ievērot rezultāta aprēķinos, ja pārāk maza — var lietot biežāku kiveti (aparātu komplektos parasti ietilpst kivetes no 0,2 līdz 5 cm biezumā, visbiežāk lietotās ir 1 cm biezas kivetes).



*Liela un maza absorbcijas gadījumā vērojamas novirzes no Bēra likuma, tādēļ jāstrādā noteiktā absorbcijas intervālā.*



XII.7. att. Novirzes no Bēra likuma

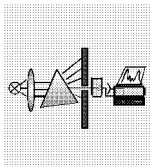
Jaunākajos spektrofotometru modeļos ir panākts, ka izkliedētās gaismas lielums ir ļoti mazs — ap  $10^{-4}$  %. Strādājot ar šādu tehniku, absorbcijas lielumus var mērīt pat līdz 2 absorbcijas vienībām. Novērtēsim mazāko vielas koncentrāciju, ko iespējams konstatēt ar gaismas absorbcijas mērījumiem. Mazākā absorbcija, ko var precīzi mērīt, ir 0,1 vienību liela, lielākais reāli izmantojamais slāņa biezums ir 10 cm, lielākais reāli sastopamais absorbcijas koeficients ir  $a=2 \times 10^5$  l/(mol·cm).

No Bēra varam izteikt koncentrāciju:

$$C = \frac{A}{a \times l}$$

Ievietojot koncentrācijas izteiksmē minimālo absorbcijas vērtību un maksimālā slāņa biezuma un absorbcijas koeficienta vērtību,

*Optiskās analīzes metodes ir jutīgākas par daudzām citām metodēm.*



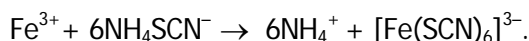
Ja pati analizējamā viela nav krāsaina, tās analīzi tomēr var veikt ar optiskajām metodēm, ja iespējams atrast reaģentu, kas ar šo vielu izveido krāsainu savienojumu.

varam aprēķināt mazāko vielas koncentrāciju, ko var noteikt ar optiskajām metodēm :

$$C_{min} = \frac{A_{min}}{a_{max} \times l_{min}} = \frac{0,1}{2 \cdot 10^5 \times 10} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l.}$$

Kā redzams, optiskajām analīzes metodēm piemīt ļoti augsts jutīgums – ar parastajām analīzes metodēm nevar analizēt koncentrāciju, kas mazāka par  $10^{-4}$ –  $10^{-5}$  mol/l.

Kvantitatīvo analīzi ar optiskās absorbcijas metodēm daudzos gadījumos var veikt arī tad, ja pati nosakāmā viela gaismu vispār neabsorbē. Ja analizējamā viela gaismu neabsorbē, tad jāatrod tāds reaģents, kurš ar šo vielu veido krāsainu savienojumu. Ja reaģentu pieliek pārākumā, tad iegūtais krāsainā reakcijas produkta daudzums (molos) ir tāds pats kā analizējamās vielas daudzums. Tā, piemēram, lai varētu kvantitatīvi noteikt  $\text{Fe}^{3+}$  jonu, kurš pats gaismu absorbē samērā vāji, tam var pielikt pārākumā  $\text{NH}_4\text{SCN}$ :



Iegūtais kompleksais jons ir intensīvi krāsains un, mērot tā gaismas absorbciju, nosaka  $\text{Fe}^{3+}$  daudzumu. Daudziem joniem ir sintezēti speciāli organiskie reaģenti, ar kuriem tie veido krāsainus kompleksus. Iespēja nosakāmo vielu padarīt krāsainu ar ķīmiskās reakcijas palīdzību ārkārtīgi paplašina optiskās metodes lietojumu, tāpēc šobrīd ir izstrādāts tūkstošiem konkrētu vielu noteikšanas metodiku, kas balstās uz optiskiem mērījumiem.

## XII.2. INSTRUMENTĀLĀS TITRĒŠANAS METODES

**Titrēšana** ir reaģenta šķīduma pakāpeniska pievienošana līdz analizējamās vielas pilnīgai izlietošanai – t.s. *ekvivalences punktam*, precīzi mērot izlietotā reaģenta šķīduma tilpumu. Tā ir vienkārša un lēta metode analizējamo vielu koncentrācijas noteikšanai. Lai varētu izmantot titrēšanu, ir jāīstenojas šādiem nosacījumiem:

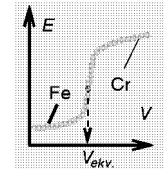
- jābūt tādām reaģentam, kurš pietiekami ātri un bez blakusreakcijām (lai noteiktam izlietotā reaģenta daudzumam viennozīmīgi atbilstu noteikts analizējamās vielas daudzums) izreaģē ar analizējamo vielu;
- jābūt iespējai konstatēt ekvivalences punktu – momentu, kad visa analizējamā viela izlietota, bet reaģents vēl nav pielikts pārākumā.

Dažos gadījumos, piemēram, skābju – bāzu titrēšanā, ekvivalences punktu var konstatēt pēc indikatora krāsas maiņas. Daudzus reducētājus var titrēt ar kālija permanganātu, jo  $\text{KMnO}_4$  šķīdumam ir intensīva krāsa, kura reakcijas rezultātā izzūd. Tomēr daudz vairāk ir tādu gadījumu, kad pirmais nosacījums īstenojas,

bet nav indikatora, kura krāsas maiņa ļautu konstatēt ekvivalences punktu.

Šajos gadījumos ekvivalences punkta noteikšanai var izmantot kādas šķīduma fizikālās īpašības strauju maiņu ekvivalences punktā. Nākamajās nodaļās aplūkosim potenciometrisko titrēšanu, kurā ekvivalences punktu konstatē pēc straujas šķīdumā iegremdēta elektroda potenciāla izmaiņas, un konduktometrisko titrēšanu, kurā ekvivalences punkta konstatēšanai izmanto šķīduma elektrovadītspējas strauju izmaiņu.

Instrumentālās metodes ir iespējams automatizēt, izmantojot automātiskos titratorus ar rezultātu pierakstu uz pašrakstītāja vai arī datora atmiņā. Tādēļ instrumentālās metodes bieži izmanto arī tādu vielu analīzei, kuru noteikšanai krāsu indikatoru ir pieejami – piemēram, skābju – bāzu titrēšanai. Instrumentālās metodes ir jālieto arī tad, ja analizējamais šķīdums ir duļķains vai krāsains un tādēļ nav iespējams saskatīt indikatora krāsas maiņu.



*Instrumentālās titrēšanas metodes izmanto, lai pēc kādas šķīduma fizikālās īpašības straujas maiņas konstatētu ekvivalences punktu.*

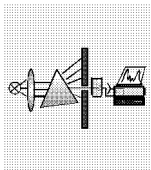
### XII.2.1. POTENCIOMETRISKĀ TITRĒŠANA

**Metodes izmantošanas iespējas.** Potenciometriskā titrēšana ir tāda tilpumanalīzes metode, kurā *ekvivalences punktu konstatē pēc straujas šķīdumā iegremdēta elektroda potenciāla izmaiņas.*

Potenciometrisko titrēšanu ir iespējams izmantot kādas vielas kvantitatīvai analīzei tad, ja ir iespējams atrast vai nu tādu indikatorelektrodu, kura potenciāls ir atkarīgs no analizējamās vielas koncentrācijas, vai arī tādu, kura potenciāls ir atkarīgs no izmantojamā reaģenta koncentrācijas. Pirmajā gadījumā, pievienojot analizējamās vielas šķīdumam reaģentu, analizējamā viela izlietojas, t.i., mainās tās koncentrācija, tādēļ mainās arī elektroda potenciāls. Kad titrants ir pielikts ekvivalentā daudzumā, respektīvi, visa analizējamā viela ir izlietota, notiek strauja indikatorelektroda potenciāla izmaiņa – potenciāla lēciens. Potenciāla lēciens ekvivalences punktā notiek arī otrajā gadījumā, t.i., ja indikatorelektroda potenciāls ir atkarīgs no reaģenta koncentrācijas. Tādā gadījumā potenciāla lēciens arī notiek ekvivalences punktā, jo tad šķīdumā beidzot parādās brīvs reaģents (līdz ekvivalences punktam viss pieliktais reaģenta daudzums tūlīt izreaģēja ar analizējamo vielu). Kā redzam, potenciāla lēciens ir izmantojams ekvivalences punkta konstatēšanai.

Potenciometriskai titrēšanai piemērotu indikatorelektrodu praktiski iespējams atrast šādos tipiskākajos gadījumos:

1. Redokssistēmu titrēšanai. Iegremdējot jebkuras redokssistēmas šķīdumā Pt elektrodu, izveidojas redokselektrods, kura potenciāls ir atkarīgs no redokssistēmas formu koncentrācijām, tādēļ oksidētāju un reducētāju noteikšanā potenciometriskā titrēšana ir praktiski universāla metode. Grūtības rodas vienīgi gadījumos, kad redokssistēmas formu savstarpējas pārejas reakcija notiek lēni.



Potenciometrisko titrēšanu ērti lietot oksidētāju un reducētāju analīzei, jo šķīdumā iegremdēta platīna elektroda potenciāls strauji mainās, kad analizējamā viela ir izreaģējusi.

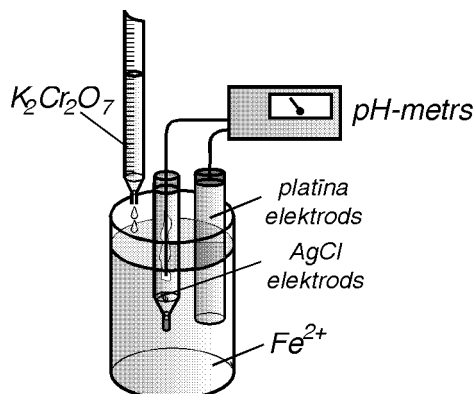
2. Skābju titrēšanai ar sārmu un bāzu titrēšanai ar skābi. Titrēšanas gaitā mainās pH, tādēļ par indikatorelektrodu izmanto stikla elektrodu.

3. Metālu jonu titrēšanai ar trilonu B (kompleksonometrija). Par indikatorelektrodu izmanto Hg elektrodu, jo Hg joni arī veido kompleksu ar trilonu B. Metode nav universāla, to var izmantot tikai atsevišķos gadījumos.

4. Nogulsnesmetodes. Iegremdējot šķīdumā Ag plāksnīti, var titrēt visus tos anjonus, kas ar  $\text{Ag}^+$  joniem veido nogulsnes, piemēram,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  jonus. Veidojas attiecīgi AgCl, AgBr un AgI otrā veida elektrodi, kuru potenciāls ir atkarīgs no attiecīgā halogenīda jona koncentrācijas.

Sīkāk pakavēsimies pie pirmajiem diviem gadījumiem.

**Potenciometriskā titrēšana, nosakot oksidētājus un reducētājus.** Potenciometriski titrējot reducētāju ar oksidētāju, par indikatorelektrodu lieto Pt plāksnīti, kura ar šķīdumā esošām redokssistēmām, veido redokselektrodus. Par salīdzināšanas elektrodu parasti lieto AgCl elektrodu.

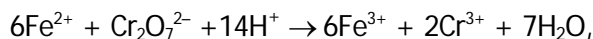


XII.8. att. Potenciometriskās titrēšanas shēma, titrējot  $\text{Fe}^{2+}$  jonus ar  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  joniem

Galvaniskā elementa EDS mērīšanai parasti izmanto pH-metru, kurš ieslēgts EDS mērīšanas režīmā. Galvaniskā elementa EDS būs vienāds ar starpību starp indikatorelektroda un salīdzināšanas elektroda potenciāliem. Tā kā salīdzināšanas elektroda potenciāls ir pastāvīgs lielums, praktiski EDS mainīsies līdz indikatorelektroda potenciāla maiņām

Izvēlēsimies par piemēru  $\text{Fe}^{2+}$  jonu (reducētājs) titrēšanu ar  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  joniem (oksidētājs; sk.XII.8. att.).

Titrējot  $\text{Fe}^{2+}$  jonus ar  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  joniem, notiek reakcija:

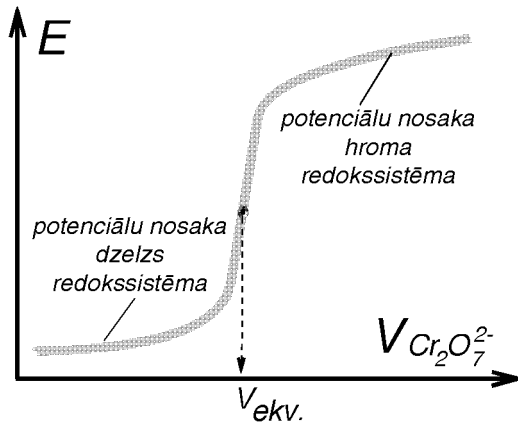
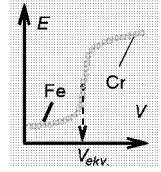


kuras rezultātā  $\text{Fe}^{2+}$  jonu daudzums samazinās, un šķīdumā rodas  $\text{Fe}^{3+}$  un  $\text{Cr}^{3+}$  joni. Līdz ekvivalences punktam šķīdumā atrodas  $\text{Fe}^{2+}$  joni, kas vēl nav izreaģējuši, kā arī  $\text{Fe}^{3+}$  un  $\text{Cr}^{3+}$  joni, kas radušies reakcijas rezultātā. Šķīdumā vēl nav  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  jonu, jo  $\text{Fe}^{2+}$  jonu klātbūtnē viss pieliktais  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  daudzums izreaģē un pārvēršas  $\text{Cr}^{3+}$  jonos. Līdz ar to šķīdumā ir tikai viena redokssistēma  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , kura ar Pt plāksnīti veido redokselektrodu. Šā elektroda

potenciālu apraksta vienādojums:

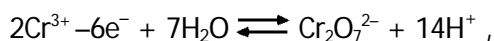
$$E_{Pt} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Titrēšanas gaitā, palielinoties pieliktā  $Cr_2O_7^{2-}$  jona daudzumam, samazinās  $Fe^{2+}$  koncentrācija un pieaug  $Fe^{3+}$  koncentrācija, tādēļ abu dzelzs jonu koncentrāciju attiecība un līdz ar to galvaniskā elementa EDS lēni pieaug (sk. XII.9. att.).



XII.9. att. Titrēšanas līkne, potenciometriski titrējot dzelzs(II) jonus ar dihromātioniem

Ekvivalences punktā visi  $Fe^{2+}$  joni ir oksidēti par  $Fe^{3+}$  joniem, tādēļ ekvivalences punktā  $Fe^{2+}$  jonu šķīdumā vairs nav, un dzelzs redokssistēma vairs nevar noteikt elektroda potenciālu (kā zināms, nav jēgas izteiksmēm, kurām saucējā ir nulle). Ar pirmo pārākumā pielikto kālija dihromāta šķīduma pilienu maisījumā parādās  $Cr_2O_7^{2-}$  joni. Tagad šķīdumā ir  $Fe^{3+}$  un  $Cr^{3+}$  joni, kas radušies reakcijā, un  $Cr_2O_7^{2-}$  joni no pārākumā pieliktā titranta. Šķīdumā ir radusies hroma redokssistēma, kura ar Pt plāksnīti veido redokselektrodu. Hroma redokssistēmas formu savstarpējo pāreju apraksta vienādojums



kura līdzsvara konstantes izteiksme ir:

$$K = \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

tādēļ redokselektroda potenciālu apraksta vienādojums

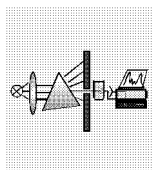
$$E_{Pt} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Ekvivalences punktā, mainoties redokssistēmai, notiek strauja elektroda potenciāla izmaiņa – potenciāla lēciens. Lēciens cēlonis ir būtiskā atšķirība starp abu sistēmu redokssstandartpotenciāliem.

Šajā gadījumā

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V},$$

$$\text{bet } E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = 1,36 \text{ V}.$$



Skābes un bāzes potenciometriski titrē, izmantojot stikla elektrodu.

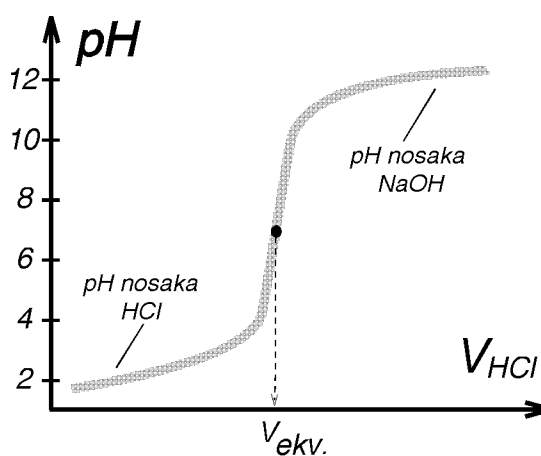
Abu standartpotenciālu starpība  $\Delta E^0 = 1.31 - 0.77 = 0.56 \text{ V} = 560 \text{ mV}$  ir ļoti liela salīdzinājumā ar lēnajām potenciāla izmaiņām (par dažiem mV vai dažiem desmitiem mV), kas rodas vienas redokssistēmas formu koncentrāciju attiecības izmaiņas dēļ. Pēc ekvivalences punkta, turpinot pievienot dihromāta jonus, redokselektroda potenciāls turpina lēni pieaugt, jo, palielinoties šo jonu koncentrācijai, pieaug jonu  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  un  $\text{Cr}^{3+}$  koncentrācijas attiecība. Ekvivalences punktu konstatē pēc potenciāla lēciena viduspunkta titrēšanas līknē.

### Potenciometriskā titrēšana, nosakot skābes un bāzes

Potenciometriski titrējot skābes ar sārmu vai bāzes ar stipru skābi, par indikatorelektrodu lieto stikla elektrodu, kura potenciāls ir atkarīgs no  $\text{H}^+$  jonu koncentrācijas šķīdumā, t.i., no šķīduma pH. Stikla elektrodu slēdz galvaniskajā elementā ar AgCl salīdzināšanas elektrodu. Sudraba hlorīda elektroda potenciāls ir konstants, tādēļ izveidotā galvaniskā elementa EDS ir atkarīgs tikai no stikla elektroda potenciāla izmaiņām. Stikla elektroda potenciālu savukārt nosaka tikai šķīduma pH, tādēļ kā mērinstrumentu izmanto pH-metru pH mērīšanas režīmā, EDS vietā uzreiz nolasot šķīduma pH vērtību.

Titrē, pa porcijām pievienojot titrantu– sārmu (ja nosaka skābes koncentrāciju) vai stipru skābi (ja analizējamā viela ir bāze). Pēc katras titranta porcijas pievienošanas nolasa šķīduma pH un pievienotā titranta tilpumu (ml), konstruē grafiku  $\text{pH} = f(V_{\text{titranta}})$ . Ekvivalences punkta tuvumā, t.i., tad, kad visa nosakāmā viela ir izreaģējusi, notiek pH lēcienveida maiņa. Titrēšanas līknes gaita, nosakot stipru skābi vai bāzi, ir dažāda.

**Potenciometriskās titrēšanas līkne, nosakot stipru skābi ar sārmu vai sārmu ar stipru skābi.** Izsekosim titrēšanas līknei, titrējot stipru skābi (HCl) ar sārmu (NaOH). Stipras bāzes titrēšanas līknē ar skābi pH maiņas cēloņi ir analogi, bet līknes gaita pretēja (salīdziniet līknes XII.10. un XII.11. attēlā).



XII.10. att. Stipras skābes (HCl) potenciometriskās titrēšanas līkne ar sārmu



Titrējot HCl ar NaOH, pirms ekvivalences punkta šķīdumā ir neizreaģējusi HCl. Atšķaidīta stipras skābes šķīduma pH apraksta vienādojums

$$\text{pH} = -\lg C_{sk}$$

kur  $C_{sk}$  – skābes normālā koncentrācija, ekv-mol/l.

Pievienojot skābes šķīdumam sārmu, skābes koncentrācija samazinās un šķīduma pH pieaug. pH pieaugums, kas rodas, samazinoties skābes koncentrācijai, ir lēns, jo pH izteiksmē ņemts logaritms no skābes koncentrācijas, t.i., lai pH izmainītos par 1 vienību, koncentrācijai jāmainās 10 reizi ( $\lg 10=1$ ). Ekvivalences punktā visa skābe ir izreaģējusi ar sārmu. Pieliekot pārākumā 1 pilienu sārna šķīduma, šķīduma pH jau nosaka sārna pārākums. Sārma šķīdumā pH apraksta vienādojums

$$\text{pH} = 14 - \lg C_{sārma}$$

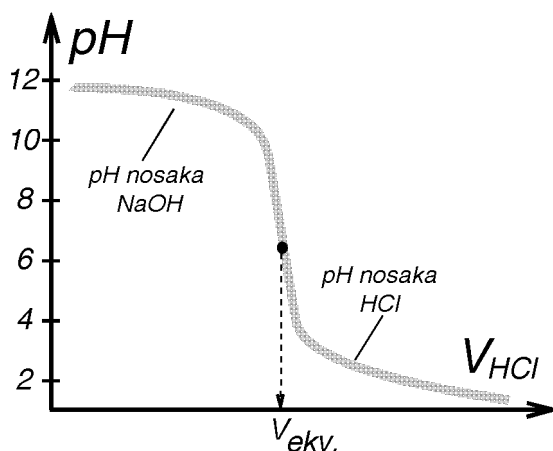
Mainoties vielai, kas nosaka šķīduma pH, ekvivalences punkta tuvumā notiek lēcienveida pH maiņa. Par to varam pārliecināties no šāda skaitliska piemēra. Pieņemsim, ka līdz ekvivalences punktam vēl jāpievieno 1 piliens NaOH. Šķīdumā vēl atlikusi ļoti niecīga HCl koncentrācija, aptuveni 0,0001 ekv-mol/l. Šķīduma pH tādā gadījumā būs

$$\text{pH} = -\lg C_{HCl} = -\lg 0,0001 = 4.$$

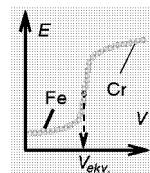
Pievienojot nākamo NaOH pilienu, atlikušais niecīgais HCl daudzums tiek neutralizēts – un šķīdumā izveidojas ļoti neliels NaOH pārākums – arī apmēram 0,0001 ekv-mol/l. Šķīduma pH tagad nosaka NaOH pārākums, tādēļ pH ir

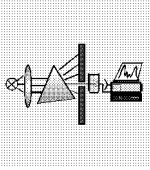
$$\text{pH} = 14 - \lg C_{sārma} = 14 + (-4) = 10.$$

Tātad ekvivalences punktā viena sārna piliena pievienošana ir izraisījusi pH izmaiņu uzreiz par 6 vienībām. Tālāka NaOH pievienošana atkal izraisa lēnu pH pieaugumu (tāpat kā pirms ekvivalences punkta, lai pH mainītu par 1 vienību, sārna koncentrācijai jāpieaug 10 reizi).



XII.11. att. Titrēšanas līkne, titrējot sārmu ar stipru skābi

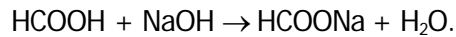




Titrējot sārmu ar stipru skābi, visi apsvērumi ir analogi un iegūtā titrēšanas līkne ir tikko aprakstītās spoguļattēls (sk. XII.11. att.).

**Potenciometriskās titrēšanas līknes, titrējot vāju skābi ar sārmu vai vāju bāzi ar stipru skābi.** Izsekosim titrēšanas līknes gaitai, titrējot vāju skābi (piemēram, skudrskābi HCOOH) ar sārmu. Vājas bāzes (piemēram, NH<sub>4</sub>OH) titrēšanā ar stipru skābi līknes gaita ir analogiska, bet pretēji vērsta.

Titrējot HCOOH ar NaOH, veidojas nātrija acetāts:



*Jo vājāka skābe, jo mazāks ir pH lēcienis ekvivalences punktā.*

Kamēr sārms vēl nav pielikts pārākumā, šķīdumā saglabājas neizreaģējusi skudrskābe, kura kopā ar Na formiātu veido formiāta bufersistēmu. Šķīduma pH pirms ekvivalences punkta tādēļ nosaka bufersistēma

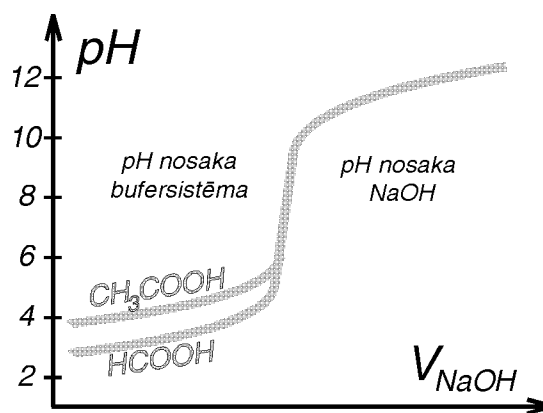
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HCOOH}} + \lg \frac{[\text{HCOONa}]}{[\text{HCOOH}]}.$$

Pievienojot šķīdumam NaOH, pH pieaug, jo pieaug HCOONa koncentrācija un samazinās HCOOH koncentrācija. Pieaugums ir lēns, jo, lai pH mainītos par 1 vienību, sāls un skābes koncentrācijas attiecībai jāizmainās 10 reizi.

Ekvivalences punktā, kad visa skudrskābe ir izreaģējusi, bufersistēma beidz eksistēt. Pēc ekvivalences punkta šķīduma pH nosaka pārākumā pieliktais sārms. Tāpat kā stipras skābes titrēšanā, arī šajā gadījumā notiek pH lēcienveida izmaiņa, tikai pH lēcienis ir mazāks (sk. XII.12. att.).

Izsekosim to skaitliskā piemērā. Brīdī, kad jāpievieno vēl viens sārma šķīduma piliens, lai visa skābe būtu neitralizēta, nātrija formiāta daudzums šķīdumā ir daudz lielāks par skudrskābes daudzumu, to koncentrācijas attiecība ir apmēram 1000/1. Skudrskābes  $\text{p}K = 3,7$ , tādēļ

$$\text{pH} = 3,7 + \lg 1000 = 3,7 + 3 = 6,7.$$



XII.12. att. Titrēšanas līknes potenciometriski titrējot vāju skābi ar sārmu

Pieliekot šķīdumam nākamo sārma pilienu, visa skudrskābe būs izreaģējusi – un šķīdumā radīsies neliels sārma pārākums, apmēram 0,0001 ekv–mol/l, kam atbilst

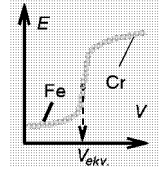
$$\text{pH} = 14 + \lg 0,0001 = 14 - 4 = 10.$$

Kā redzams, pH lēciena lielums būs

$$\Delta\text{pH} = 10 - 7,74 = 2,26$$

pH vienības, t.i., mazāks, nekā titrējot stipru skābi.

Salīdzinot titrēšanas līknes dažādām vājām skābēm, izrādās, ka, jo vājāka ir skābe, jo mazāks pH lēciena titrēšanas līknē. Tas redzams no vājas skābes pH vienādojuma. Jo vājāka skābe, jo lielāka tās  $pK$  vērtība un jo lielāku rezultātu iegūsim, aprēķinot pH vērtību pirms pēdējā neitralizēšanai nepieciešamā sārma piliena pievienošanas.

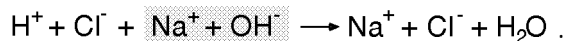


### XII.2.2. KONDUKTOMETRISKĀ TITRĒŠANA

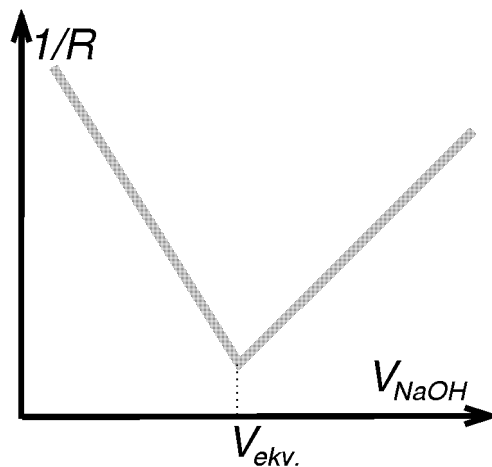
Konduktometriskā titrēšana ir tilpumanalīzes metode, kurā ekvivalences punkta konstatēšanai tiek izmantota šķīduma elektrovadītspējas strauja maiņa. Tas ir iespējams tādos gadījumos, kad titrēšanas gaitā mazkustīgi joni apmainās ar kustīgiem (vai otrādi) vai arī joni tiek saistīti mazdisociētu savienojumu veidā vai nogulsnēs. Analizējot titrēšanas līkņu gaitu, jāpatur vērā, ka pirms ekvivalences punkta šķīdumā nav brīva titranta, jo viss pieliktais daudzums tūlīt izreaģē, bet pēc ekvivalences punkta šķīdumā vairs nav analizējamās vielas, jo tā visa ir izreaģējusi. Konduktometriski titrējot, pietiek vienkārši mērit šķīduma *pretestību*, jo pretestības apgrieztais lielums  $1/R$  ir proporcionāls šķīduma *vadītspējai*. Konduktometriskās titrēšanas līkņu tipi ir vairāki (sk. XII.13. att.).

*Konduktometrisko titrēšanu var izmantot, ja reakcijā kustīgi joni apmainās ar mazkustīgiem vai otrādi.*

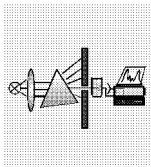
**Stipras skābes titrēšana ar sārnu vai sārma titrēšana ar stipru skābi.** Titrējot HCl ar NaOH, notiek neitralizācijas reakcija:



Pirms ekvivalences punkta ļoti kustīgie  $\text{H}^+$  joni apmainās ar mazkustīgajiem  $\text{Na}^+$  joniem, un šķīduma elektrovadītspēja samazinās.

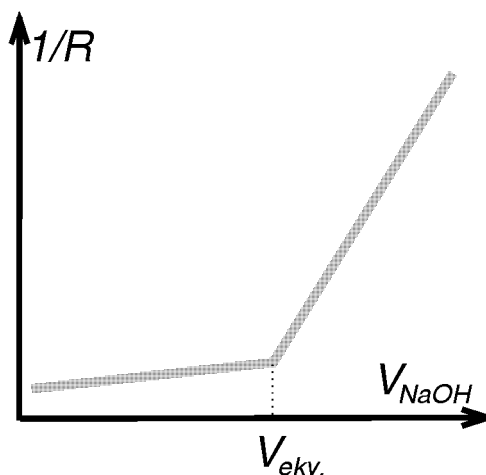
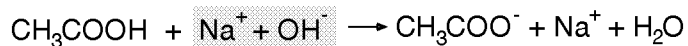


XII.13. att. Konduktometriskās titrēšanas līkne, titrējot stipru skābi ar sārnu



Pēc ekvivalences punkta, turpinot pielikt NaOH, neitralizācija vairs nenotiek, jo visa skābe ir neitralizēta un  $\text{OH}^-$  jonu koncentrācijas palielināšanās dēļ elektrovadītspēja strauji pieaug (sk. XII.13. att.).

**Vājas skābes titrēšana ar stipru sārmu vai vājas bāzes titrēšana ar stipru skābi.** Piemēram, titrējot etiķskābi ar NaOH, pirms ekvivalences punkta notiek neitralizācijas reakcija:

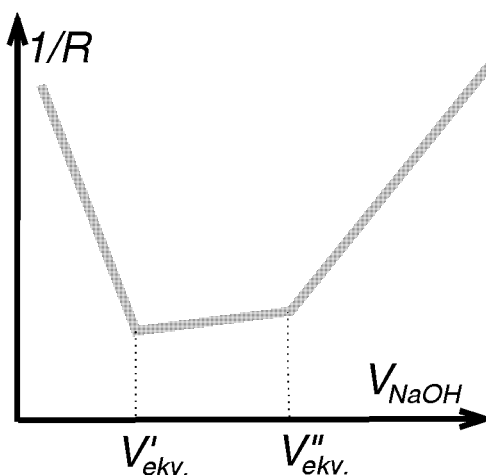


XII.14. att. Konduktometriskās titrēšanas līkne, titrējot vāju skābi ar sārmu

Konduktometriskā titrēšana ir ērti lietojama, ja analizējamā viela ir stiprs elektrolīts.

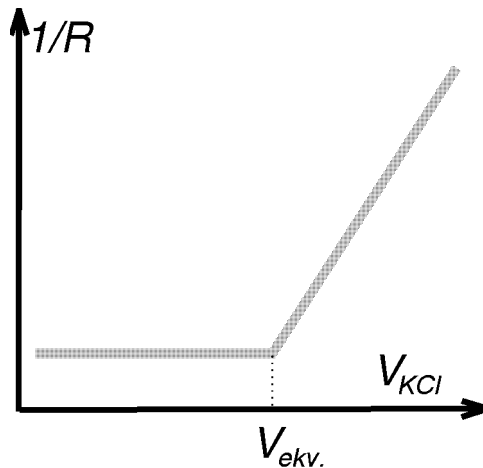
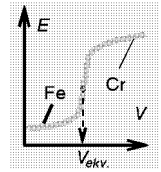
Elektrovadītspēja pirms ekvivalences punkta pieaug, jo mazdisociētā etiķskābe tiek aizstāta ar nātrija acetātu, kas savukārt eksistē jonu veidā.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  un  $\text{Na}^+$  jonu mazā kustīguma dēļ elektrovadītspējas pieaugums ir neliels (sk. XII.14. att.). Pēc ekvivalences punkta  $\text{OH}^-$  jonu koncentrācijas palielināšanās dēļ punkta elektrovadītspēja pieaug strauji.

**Vājas un stipras skābes maisījuma titrēšana ar sārmu.**



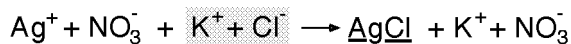
XII.15. att. Konduktometriskās titrēšanas līkne, titrējot stipras un vājas skābes maisījumu ar sārmu

Šajā gadījumā, piemēram, titrējot HCl un CH<sub>3</sub>COOH maisījumu ar NaOH, vispirms neitralizējas stiprākā skābe (bāze), jo tās klātbūtne novirza vājas skābes (bāzes) disociācijas līdzsvaru uz nedisociēto molekulu pusi. Šī iemesla dēļ līknes sākuma posms (sk.XII.15. att.) ir tāds pats kā stipras skābes titrēšanā. Kad stiprā skābe notitrēta, sāk neitralizēties vājā skābe, tādēļ līknes vidusposms ir tāds pats kā līknes sākums XII.14. attēlā. Līknē ir divi ekvivalences punkti, tādēļ var atsevišķi noteikt stiprās un vājās skābes koncentrāciju.



XII.16. att. Konduktometriskās titrēšanas līkne gadījumā, kad rodas nogulsnes

**Titrēšanas līkne, ja reakcijas rezultātā rodas nogulsnes vai mazdisociēts savienojums.** Kā piemēru aplūkosim AgNO<sub>3</sub> titrēšanas līkni ar KCl. Reakcijas



rezultātā pirms ekvivalences punkta faktiski notiek tikai Ag<sup>+</sup> jonu aizstāšana ar K<sup>+</sup> joniem. Šo jonu kustīgumi ir tuvi, tādēļ šķīduma elektrovadītspēja līdz ekvivalences punktam praktiski nemainās. Pēc ekvivalences punkta šķīduma elektrovadītspēja pieaug līdz ar KCl koncentrācijas palielināšanos.

Konduktometrisko titrēšanu ieteicams praktiski izmantot stipru elektrolītu titrēšanas gadījumos. Vāju elektrolītu konduktometriskās titrēšanas līknēs ekvivalences punkti nav izteikti, tādēļ metodes precizitāte samazinās. Šādos gadījumos ieteicams izmantot citas metodes, piemēram, potenciometrisko titrēšanu.

## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kādēļ viela nevar absorbēt jebkura viļņa garuma gaismu? Kāda ir sakarība starp vielas uzbūvi un absorbētās gaismas viļņa garumu?
2. Kāds ir gaismas absorbcijas kvantitatīvais definējums?
3. Kas ir vielas absorbcijas spektrs? Kādā veidā to iegūst?
4. Attēlojiet spektrofotometra uzbūvi.
5. Kāda ir sakarība starp gaismas absorbciju un vielas koncentrāciju šķīdumā?
6. Ar ko fotoelektrokolorimetrs atšķiras no spektrofotometra? Kāda ir tā uzbūve?
7. Kādēļ, izvēloties gaismas filtru kādas vielas fotometriskai noteikšanai, jāzina analizējamās vielas absorbcijas spektrs?
8. Aprakstiet analizējamās vielas koncentrācijas optisku noteikšanu, izmantojot kalibrēšanas grafiku.
9. Kādas mēdz būt atkāpes no Bēra likuma?
10. Kādās robežās jābūt gaismas absorbcijas skaitliskajam lielumam, lai atkāpes no Bēra likuma neietekmētu rezultātu?
11. Ko darīt, ja analizējamais šķīdums ir pārāk tumšs, ko – ja pārāk gaišs?
12. Kā var veikt analizējamās vielas kvantitatīvu noteikšanu ar optiskajām metodēm, ja pati viela gaismu neabsorbē?
13. Kādiem nolūkiem tiek izmantotas instrumentālas titrēšanas metodes?
14. Kādos gadījumos var izmantot potenciometrisko titrēšanu?
15. Izskaidrojiet potenciometriskās titrēšanas līknes gaitu, titrējot reducētāju ar oksidētāju (vai otrādi).
16. Izskaidrojiet potenciometriskās titrēšanas līkņu gaitu, titrējot stipru vai vāju skābi ar sārmu (stipru vai vāju bāzi ar stipru skābi).
17. Kādos gadījumos var izmantot konduktometrisko titrēšanu?
18. Izskaidrojiet konduktometriskās titrēšanas līkņu gaitu, titrējot
  - stipru skābi ar sārmu;
  - vāju skābi ar sārmu;
  - stipras un vājas skābes maisījumu ar sārmu;
  - vienu sāli ar otru, veidojoties nogulsnēm.

# FIZIKĀLĶĪMISKO LIELUMU TABULAS

1. tabula. Dažu skābju disociācijas konstantes

	$t, ^\circ\text{C}$	$K_a$	$pK_a$
$\text{H}_3\text{AsO}_3$	25	(I) $6 \cdot 10^{-10}$	9,2
	16	(II) $1,7 \cdot 10^{-14}$	13,77
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	25	(I) $5,89 \cdot 10^{-3}$	2,22
	25	(II) $1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
	18	(III) $3,89 \cdot 10^{-12}$	11,41
$\text{HAsO}_2$	25	$6 \cdot 10^{-10}$	9,2
$\text{H}_3\text{BO}_3$	25	(I) $5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
		(II) $1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		(III) $1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
$\text{HBr}$	25	$1 \cdot 10^0$	-9
$\text{HBrO}$	25	$2,06 \cdot 10^{-9}$	8,7
$\text{HBrO}_3$	18	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7
$\text{H}_2\text{CO}_3$	25	(I) $1,32 \cdot 10^{-4}$	3,88
$\text{H}_2\text{CO}_3$	25	(I) $4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
	25	(II) $4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33
$\text{HCl}$	25	$1 \cdot 10^7$	-7
$\text{HClO}$	25	$5,01 \cdot 10^{-8}$	7,3
$\text{HCN}$	25	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,1
$\text{HF}$	25	$6,61 \cdot 10^{-4}$	3,18
$\text{HIO}_3$	25	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
$\text{HIO}_4$	25	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
$\text{HI}$	25	$1 \cdot 10^{11}$	-11
$\text{HNO}_2$	18	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4
$\text{HNO}_3$	25	$3,36 \cdot 10$	-1,64
$\text{H}_3\text{PO}_3$	25	(I) $1,6 \cdot 10^{-3}$	1,80
	25	(II) $6,3 \cdot 10^{-7}$	6,2
$\text{H}_3\text{PO}_4$	25	(I) $7,52 \cdot 10^{-3}$	2,12
	25	(II) $6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20
	25	(III) $1,26 \cdot 10^{-12}$	11,9

	$t, ^\circ\text{C}$	$K_a$	$pK_a$
$\text{H}_3\text{SbO}_4$	18	$4 \cdot 10^{-5}$	4,4
$\text{HSbO}_2$	18	$1 \cdot 10^{-11}$	11
$\text{H}_2\text{SeO}_3$	25	(I) $3,5 \cdot 10^{-3}$	2,46
	25	(II) $5 \cdot 10^{-8}$	7,3
$\text{H}_2\text{SeO}_4$	25	(I) $1 \cdot 10^3$	-3
	25	(II) $1,2 \cdot 10^{-2}$	1,9
$\text{H}_2\text{S}$	25	(I) $6 \cdot 10^{-8}$	7,2
	25	(II) $1 \cdot 10^{-14}$	14,0
$\text{H}_2\text{Se}$	18	(I) $1,7 \cdot 10^{-4}$	3,77
	18	(II) $1 \cdot 10^{-11}$	11,0
$\text{H}_2\text{SO}_3$	25	(I) $1,58 \cdot 10^{-2}$	1,8
	25	(II) $6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20
$\text{H}_2\text{SO}_4$	25	(I) $1 \cdot 10^3$	-3
	25	(II) $1,2 \cdot 10^{-2}$	1,9
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	18	(I) $2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
	18	(II) $1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
$\text{H}_2\text{SnO}_2$	18	$6 \cdot 10^{-18}$	17,2
$\text{H}_2\text{SnO}_3$	25	$4 \cdot 10^{-10}$	9,4
$\text{H}_2\text{Te}$	25	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0
$\text{H}_2\text{TeO}_3$	25	(I) $3 \cdot 10^{-3}$	2,5
	25	(II) $2 \cdot 10^{-8}$	7,7
$\text{H}_2\text{TeO}_4$	25	(I) $2,29 \cdot 10^{-8}$	7,64
	18	(II) $6,46 \cdot 10^{-12}$	11,19
$\text{HCOOH}$	25	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
$\text{CH}_3\text{COOH}$	25	$1,754 \cdot 10^{-5}$	4,75
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	25	$1,38 \cdot 10^{-3}$	2,86
$\text{CCl}_3\text{COOH}$	25	$2,2 \cdot 10^{-2}$	1,66
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	25	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,87

2. tabula. Dažu neorganisko bāzu disociācijas konstantes

	$t, ^\circ\text{C}$	$K_a$	$pK_a$
$\text{Al(OH)}_3$	25	(III) $1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
$\text{NH}_4\text{OH}$	25	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
$\text{NH}_4\text{OH}$	25	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
$\text{Ba(OH)}_2$	25	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
$\text{V(OH)}_3$	25	(III) $8,3 \cdot 10^{-12}$	11,08
$\text{Ga(OH)}_3$	18	(II) $1,6 \cdot 10^{-11}$	10,8
	18	(III) $4 \cdot 10^{-12}$	11,4
$\text{Fe(OH)}_2$	25	(II) $1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
$\text{Fe(OH)}_3$	25	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
	25	$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
$\text{Cd(OH)}_2$	30	(II) $5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3

	$t, ^\circ\text{C}$	$K_a$	$pK_a$
$\text{Ca(OH)}_2$	25	(II) $4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37
$\text{Co(OH)}_2$	25	(II) $4 \cdot 10^{-5}$	4,4
$\text{LiOH}$	25	$6,75 \cdot 10^{-1}$	0,17
$\text{Mg(OH)}_2$	25	(II) $2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
$\text{Mn(OH)}_2$	30	(II) $5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
$\text{Cu(OH)}_2$	25	(II) $3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
$\text{NaOH}$	25	5,9	-0,77
$\text{Ni(OH)}_2$	30	(II) $2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
$\text{Pb(OH)}_2$	25	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
$\text{Sr(OH)}_2$	25	(II) $1,50 \cdot 10^{-1}$	0,82
$\text{Cr(OH)}_3$	25	(III) $1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
$\text{Zn(OH)}_2$	25	(II) $4 \cdot 10^{-5}$	4,4

3. tabula. Dažu vielu aktivitātes koeficienti ūdens šķīdumos

	Molālā koncentrācija, mol/1000 g ūdens					
	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0	3,0
AgNO <sub>3</sub>	-	0,897	0,734	0,536	0,429	0,252
AlCl <sub>3</sub>	-	-	0,337	0,331	0,539	-
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	0,035	0,014	0,018	-
BaCl <sub>2</sub>	0,881	0,716	0,500	0,397	0,395	-
Ba(OH) <sub>2</sub>	-	0,712	0,443	-	-	-
CaCl <sub>2</sub>	0,889	0,731	0,518	0,448	0,500	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,88	0,71	0,485	0,363	0,336	0,380
CdSO <sub>4</sub>	0,726	0,399	0,150	0,061	0,041	0,033
CoCl <sub>2</sub>	-	-	0,522	0,462	0,531	1,458
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	0,518	0,445	0,490	1,182
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	0,0458	0,0190	0,0208	-
CsCl	-	0,90	0,756	0,606	0,544	0,479
CuCl <sub>2</sub>	0,888	0,723	0,508	0,411	0,417	0,520
CuSO <sub>4</sub>	0,74	0,438	0,154	0,062	0,043	-
FeCl <sub>2</sub>	0,89	0,75	0,52	0,45	0,51	-
HBr	0,966	0,906	0,805	0,789	0,871	1,693
HCl	0,965	0,904	0,796	0,757	0,809	1,316
HClO <sub>4</sub>	-	-	0,803	0,769	0,823	1,448
HF	0,544	0,224	0,077	-	0,024	-
HNO <sub>3</sub>	0,965	0,902	0,791	0,720	0,724	0,909
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,830	0,544	0,265	0,156	0,132	0,142
KBr	0,965	0,903	0,772	0,657	0,617	0,595
KCl	0,965	0,902	0,770	0,649	0,604	0,569
KClO <sub>3</sub>	0,967	0,907	0,749	0,568	-	-
KClO <sub>4</sub>	0,965	0,895	-	-	-	-
KF	-	-	0,775	0,670	0,645	0,705
KI	0,952	0,903	0,778	0,676	0,645	0,652
KNO <sub>3</sub>	0,965	0,898	0,739	0,545	0,443	0,269
KOH	-	-	0,798	0,732	0,756	1,081
LiCl	0,963	0,895	0,790	0,739	0,774	1,156
MgCl <sub>2</sub>	-	-	0,529	0,481	0,570	2,32
MgSO <sub>4</sub>	-	-	0,150	0,068	0,049	0,049
NH <sub>4</sub> Cl	-	0,896	0,770	0,649	0,603	0,561
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	0,897	0,740	0,582	0,504	0,368
NaBr	0,97	0,91	0,782	0,697	0,687	0,812
NaCl	0,965	0,903	0,778	0,681	0,657	0,714
NaF	-	-	0,765	0,632	0,573	-
NaI	-	-	0,787	0,723	0,736	0,963
NaNO <sub>3</sub>	0,966	0,905	0,762	0,617	0,548	0,437
NaOH	-	0,905	0,766	0,690	0,678	0,784
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,887	0,714	0,445	0,266	0,201	0,137
NiSO <sub>4</sub>	-	-	0,150	0,063	0,042	-
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,88	0,69	0,37	0,17	0,11	-
SnCl <sub>2</sub>	0,809	0,512	0,233	-	-	-
ZnBr <sub>2</sub>	-	-	0,547	0,511	0,552	0,598
ZnCl <sub>2</sub>	0,88	0,71	0,515	0,394	0,339	0,287

4. tabula. Šķīdinātāju ebulo-  
skopiskās konstantes

Šķīdinātājs	K <sub>eb</sub> , K·kg/mol
Etiķskābe	3,07
Acetons	1,71
Anilīns	3,52
Benzols	2,53
Brombenzols	6,26
Sērogleklis	2,34
Tetrahlorglēklis	5,03
Hloroforms	3,63
Cikloheksāns	2,79
Etilspirts	1,22
Etilacetāts	2,77
Etilēteris	2,02
n-heksāns	2,75
Metilspirts	0,83
Metilacetāts	2,15
Nitrobenzols	5,24
n-oktāns	4,02
Fenols	3,56
Toluols	3,33
Ūdens	0,512

5. tabula. Šķīdinātāju kriosko-  
piskās konstantes

Šķīdinātājs	K <sub>kr</sub> , K·kg/mol
Etiķskābe	3,90
Benzols	4,90
Benzofenons	9,80
Difenils	8,00
Difenilamīns	8,60
Skudrskābe	2,77
Naftalīns	6,8-6,9
Nitrobenzols	7,00
Fenols	7,40
Stearīnskābe	4,50
Trifenilmetāns	12,45
Uretāns	5,14
Ūdens	1,86



6. tabula. pH Indikatori

Indikators	pK	Krāsa	
		pH < pK	pH > pK
Timolzilais	1,51	sarkana	dzeltēna
Metiloranžs	3,7	sarkana	dzeltēna
Bromfenolzilais	3,98	dzeltēna	zila
α-Dinitrofenols	4,06	bezkrāsas	dzeltēna
Metilsarkanais	5,1	sarkana	dzeltēna
Bromtimolzilais	7,0	dzeltēna	zila
p-Nitrofenols	7,1	bezkrāsas	dzeltēna
Fenolsarkanais	7,9	dzeltēna	sarkana
Krezolsarkanais	8,3	dzeltēna	sarkana
Timolzilais	8,9	dzeltēna	zila
Fenofaleļns	9,4	bezkrāsas	sarkana

7. tabula. Dažu vielu sadegšanas siltums

Vielā	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , kJ/mol
CH <sub>4</sub> (gāze)	-890,31
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (gāze)	-1299,63
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (gāze)	-3301,59
CH <sub>3</sub> OH (šķidr)	-726,64
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (šķidr)	-1366,91
CH <sub>3</sub> CHO(gāze)	-1192,44
HCOOH (šķidra)	-256,48
CH <sub>3</sub> COOH (šķidra)	-873,79
Glikoze (cieta)	-2815,7
Saharoze (cieta)	-5648,0

8. tabula. Dažu vielu termodinamiskie lielumi

Vielā	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , kJ/mol	$\Delta S^{\circ}_{298}$ , J/(mol·K)	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , kJ/mol
C (grafīts)	0	5,74	0
C (dimants)	1,90	2,38	2,87
CO (gāze)	-110,5	197,4	-137,1
CO <sub>2</sub> (gāze)	-393,5	213,6	-394,3
Ca (ciets)	0	41,63	0
Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542,96	-55,23	-553,04
CaCO <sub>3</sub> (ciets)	-1206,88	92,89	-1128,76
CaF <sub>2</sub> (ciets)	-1214,62	68,87	-1161,90
H <sub>2</sub> (gāze)	0	130,59	0
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0
H <sub>2</sub> O (gāze)	-241,84	188,74	-228,6
H <sub>2</sub> O (šķidr)	-285,84	69,96	-237,2
HCl (gāze)	-92,31	186,68	-95,27
H <sub>2</sub> S (gāze)	-20,15	205,64	-33,02
N <sub>2</sub> (gāze)	0	191,49	0
NH <sub>3</sub> (gāze)	-46,19	192,51	-16,64
O <sub>2</sub> (gāze)	0	205,03	0
O <sub>3</sub> (šķidr)	-12,09	110,88	16,32

Vielā	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , kJ/mol	$\Delta S^{\circ}_{298}$ , J/(mol·K)	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , kJ/mol
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (aq)	-1284,07	-217,57	-1025,6
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-1298,71	-35,98	-1094,12
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-1302,48	89,12	-1135,12
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ciets)	-1281,14		
ORGANISKĀS VIELAS			
CH <sub>4</sub> (gāze)	-74,85	186,19	-50,79
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (gāze)	226,75	200,8	209,3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (gāze)	82,93	269,2	129,7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (šķidr)	49,04	124,52	172,8
CH <sub>3</sub> OH (šķidr)	-238,7	126,7	-166,3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (šķidr)	-277,6	160,7	-174,6
CH <sub>3</sub> CHO(gāze)	-166,0	265,2	-132,9
HCOOH (šķidra)	-408,80		-345,9
CH <sub>3</sub> COOH (šķ.)	-484,9	159,8	-391,9
Glikoze (aq)	-1263,78	269,45	-919,96
Citronskābe (aq)	-1515,78	312,54	-1288,63
Pirovļnogskābe	-607,62	179,91	-486,60
Saharoze (aq)	-2215,85	403,76	-1547,43

9. tabula. Skābju un sārmu ūdens šķīdumu blīvums

ρ, g/cm <sup>3</sup>	Masas daļa, %				
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH	NaOH
1,00	0,360	0,3296	0,261	0,197	0,159
1,01	2,364	2,164	1,731	1,295	1,04
1,02	4,388	3,982	3,242	2,38	1,94
1,03	6,433	5,784	4,746	3,48	2,84
1,04	8,490	7,530	6,237	4,58	3,74
1,05	10,52	9,259	7,704	5,66	4,65
1,06	12,51	10,97	9,129	6,74	5,56
1,07	14,50	12,65	10,56	7,82	6,47
1,08	16,47	14,31	11,96	8,89	7,38
1,09	18,43	15,95	13,36	9,96	8,28
1,10	20,39	17,58	14,73	11,03	9,19
1,11	22,33	19,19	16,08	12,08	10,10
1,12	24,25	20,79	17,43	13,14	11,01
1,13	26,20	22,38	18,76	14,19	11,92

ρ, g/cm <sup>3</sup>	Masas daļa, %				
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH	NaOH
1,16	32,14	27,00	22,62	17,29	14,64
1,17	34,18	28,51	23,95	18,32	15,54
1,18	36,23	30,00	25,21	19,35	16,44
1,19	38,32	31,47	26,47	20,37	17,34
1,20	-	32,94	27,72	21,38	18,25
1,25	-	40,58	33,82	26,34	22,82
1,30	-	48,42	39,68	31,15	27,41
1,35	-	56,95	45,26	35,82	32,10
1,40	-	66,97	50,50	40,37	36,99
1,45	-	79,43	55,45	44,79	42,07
1,50	-	96,73	60,17	49,10	47,33
1,60	-	-	69,09	-	-
1,70	-	-	77,63	-	-
1,80	-	-	87,69	-	-

10. tabula. Dažu sāļu ūdens šķīdumu

ω, %	AgNO <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub>	KCl
1	1,0070	-	1,0070	1,009	1,0085	1,0045
2	1,0154	1,0159	1,0148	1,019	1,0092	1,0108
4	1,0327	1,0341	1,0316	1,040	1,0375	1,0239
6	1,0506	1,0528	1,0486	1,062	1,0575	1,0369
8	1,0690	1,0721	1,0659	1,084	1,0785	1,0500
10	1,0882	1,0921	1,0835	1,107	1,1000	1,0633
12	1,1080	1,1128	1,1015	1,131	1,1220	1,0768
14	1,1284	1,1342	1,1198	1,155	1,1445	1,0905
16	1,1495	1,1564	1,1384	1,180	1,1675	1,1043
18	1,1715	1,1793	1,1578	1,206	1,1905	1,1185
20	1,1942	1,2031	1,1775	-	1,2135	1,1323
22	-	1,2277	-	-	-	1,1474
24	-	1,2531	-	-	-	1,1623
25	1,2545	-	1,2284	-	-	-
26	-	1,2793	-	-	-	-
28	-	-	1,2603	-	-	-
30	1,3205	-	1,2816	-	-	-
35	1,3931	-	1,3373	-	-	-
40	1,4743	-	1,3957	-	-	-

11. tabula. Ūdenī mazšķīstošo elektrolītu šķīdības reizinājums

Viela	ŠR	-lgŠR
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	12,2
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	14,15
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,2 \cdot 10^{-12}$	11,09
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,74
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	15,96
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$10^{-20}$	20
Ag <sub>2</sub> S	$6 \cdot 10^{-50}$	49,2
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
Al(OH) <sub>3</sub>	$10^{-32}$	32
AuCl <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^{-25}$	24,5
AuI <sub>3</sub>	$10^{-46}$	46
BaCO <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3
BaCrO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,8
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
Be(OH) <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,2
Bi(OH) <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^{-32}$	31,5
CaCO <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3
CaF <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-11}$	10,4
Ca(OH) <sub>2</sub>	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,26
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$10^{-29}$	29
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$10^{-5}$	5
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,7 \cdot 10^{-31}$	30,18
CuCO <sub>3</sub>	$2,4 \cdot 10^{-10}$	9,62
Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	35,2
Cu <sub>2</sub> S	$10^{-48}$	48

Viela	ŠR	-lgŠR
Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$	37,42
FePO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,89
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
HgS (melns)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
KClO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^{-3}$	2,7
LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$	2,42
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
MgCO <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
Mg(OH) <sub>2</sub>	$(2 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$	9,2 ÷ 10,7*
Mn(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-13}$	12,7
MnS (sārtais)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,12
PbCl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
PbF <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,50
PbI <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-9}$	8,1
PbS	$10^{-27}$	27
PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,8
Sb(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-42}$	41,4
SnI <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-4}$	4,0
Sn(OH) <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^{-27}$	26,2
Sn(OH) <sub>4</sub>	$10^{-56}$	56
SnS	$10^{-26}$	26
ZnCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,82
Zn(OH) <sub>2</sub>	$10^{-17}$	17
ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60

Blīvums, g/cm<sup>3</sup> 20 °C temperatūrā

ω, %	KNO <sub>3</sub>	LiCl	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaCl	NaNO <sub>3</sub>
1	1,0046	1,0041	1,0013	1,0023	1,0053	1,0049
2	1,0108	1,0099	1,0045	1,0064	1,0125	1,0117
4	1,0234	1,0215	1,0107	1,0147	1,0268	1,0254
6	1,0363	1,0330	1,0168	1,0230	1,0413	1,0392
8	1,0494	1,0444	1,0227	1,0313	1,0559	1,0532
10	1,0627	1,0559	1,0286	1,0397	1,0707	1,0674
12	1,0762	1,0675	1,0344	1,0482	1,0857	1,0819
14	1,0899	1,0792	1,0401	1,0567	1,1009	1,0967
16	1,1030	1,0910	1,0457	1,0653	1,1162	1,1118
18	1,1181	1,1029	1,0512	1,0740	1,1319	1,1272
20	1,1326	1,1150	1,0567	1,0828	1,1478	1,1426
22	1,1473	-	1,0621	-	1,1640	-
24	1,1623	1,1399	-	1,1005	1,1804	1,1752
25	-	-	-	-	-	-
26	-	-	1,0726	-	1,1972	-
28	-	1,1658	-	1,1186	-	1,2085
30	-	-	-	-	-	1,2256
35	-	-	-	1,1512	-	1,2701
40	-	1,254	-	1,1754	-	1,3175

12. tabula. Dažu komplekso jonu nestabilitātes konstantes

Jons	t, °C	K <sub>nest</sub>	pK <sub>nest</sub>
Ag(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	25	2,07·10 <sup>-21</sup>	20,68
Ag(En) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	20	1,99·10 <sup>-05</sup>	4,7
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	20	9,31·10 <sup>-08</sup>	7,03
AgCl <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	25	1,2·10 <sup>-06</sup>	5,92
AgI <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	20	1,81·10 <sup>-14</sup>	13,74
Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	1,4·10 <sup>-19</sup>	18,85
Cd(En) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	25	5,1·10 <sup>-13</sup>	12,29
Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	30	7,23·10 <sup>-06</sup>	5,14
Co(En) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	25	1,09·10 <sup>-14</sup>	13,96
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	30	7,75·10 <sup>-06</sup>	5,11
Cu(En) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	25	7,35·10 <sup>-21</sup>	20,13
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	30	2,13·10 <sup>-13</sup>	12,67
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	25	9,87·10 <sup>-32</sup>	31
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	25	9,9·10 <sup>-25</sup>	24

Jons	t, oC	K <sub>nest</sub>	pK <sub>nest</sub>
Fe(En) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	30	3,01·10 <sup>-10</sup>	9,52
Hg(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	3,91·10 <sup>-42</sup>	41,4
HgBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	9,91·10 <sup>-22</sup>	21
Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	1,77·10 <sup>-14</sup>	13,75
Ni(En) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	25	7,7·10 <sup>-20</sup>	19,11
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	30	5,35·10 <sup>-09</sup>	8,27
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20	0,039	1,41
PbBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	0,001	3
PbCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	0,007	2,15
PbI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	1,41·10 <sup>-14</sup>	3,85
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18	0,02	1,7
Zn(En) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	25	1,17·10 <sup>-13</sup>	12,93
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	30	3,45·10 <sup>-10</sup>	9,46
Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	3,61·10 <sup>-16</sup>	15,44

(En=H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)

13. Metālu standartpotenciālu rinda

K, Na, Li, Ba, Ca,   Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb,   H,   Cu, Hg, Ag, Pt, Au
aktīvie metāli                      vidēji aktīvie metāli                      neaktīvie metāli

	IA 1	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	<	VIIIB	>	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA 2
<b>1</b>	<b>H</b> Ūdenradis 1,0079 1s <sup>1</sup>																	<b>He</b> Hēlijs 4,0026 1s <sup>2</sup>
<b>2</b>	<b>3 Li</b> Litījs 6,941 2s <sup>1</sup> 2p <sup>0</sup>	<b>4 Be</b> Berīlijs 9,012 2s <sup>2</sup> 2p <sup>0</sup>											<b>5 B</b> Bors 10,81 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	<b>6 C</b> Ogleklis 12,011 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	<b>7 N</b> Slāpekļis 14,007 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	<b>8 O</b> Skābeklis 15,999 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	<b>9 F</b> Fluors 18,998 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	<b>10 Ne</b> Neons 20,179 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
<b>3</b>	<b>11 Na</b> Nātrijs 22,990 3s <sup>1</sup> 3p <sup>0</sup>	<b>12 Mg</b> Magnijs 24,305 3s <sup>2</sup> 3p <sup>0</sup>											<b>13 Al</b> Alumīnijs 26,982 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	<b>14 Si</b> Silīcijs 28,086 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	<b>15 P</b> Fosfors 30,974 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	<b>16 S</b> Sērs 32,06 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<b>17 Cl</b> Hlors 35,453 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	<b>18 Ar</b> Argons 39,948 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
<b>4</b>	<b>19 K</b> Kālijs 39,098 4s <sup>1</sup> 4p <sup>0</sup>	<b>20 Ca</b> Kalcijs 40,08 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	<b>21 Sc</b> Skandījs 44,956 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>22 Ti</b> Titāns 47,88 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>23 V</b> Vanādijs 50,941 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>24 Cr</b> Hroms 51,996 3d <sup>4</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>25 Mn</b> Mangāns 54,938 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>26 Fe</b> Dzelzs 55,847 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>27 Co</b> Kobalts 58,933 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>28 Ni</b> Nikelis 58,69 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>29 Cu</b> Varš 63,546 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>30 Zn</b> Cinks 65,38 4s <sup>2</sup>	<b>31 Ga</b> Gallījs 69,72 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	<b>32 Ge</b> Ģermānijs 72,59 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	<b>33 As</b> Arsēns 74,922 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	<b>34 Se</b> Selēns 78,96 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	<b>35 Br</b> Broms 79,904 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	<b>36 Kr</b> Kriptons 83,80 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
<b>5</b>	<b>37 Rb</b> Rubīdijs 85,468 5s <sup>1</sup> 5p <sup>0</sup>	<b>38 Sr</b> Stroncijs 87,62 5s <sup>2</sup> 5p <sup>0</sup>	<b>39 Y</b> Itrijs 88,906 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>40 Zr</b> Cirkonijs 91,22 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>41 Nb</b> Niobijs 92,906 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>42 Mo</b> Molibdēns 95,94 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>43 Tc</b> Tehnēcijs [98] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>44 Ru</b> Rutēnijs 101,07 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>45 Rh</b> Rodījs 102,91 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>46 Pd</b> Pallādijs 106,42 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	<b>47 Ag</b> Sudrabs 107,87 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>48 Cd</b> Kadmījs 112,41 5s <sup>2</sup>	<b>49 In</b> Indijs 114,82 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	<b>50 Sn</b> Alva 118,69 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	<b>51 Sb</b> Antimons 121,75 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	<b>52 Te</b> Telūrs 127,60 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	<b>53 I</b> Jods 126,90 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	<b>54 Xe</b> Ksenons 131,29 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
<b>6</b>	<b>55 Cs</b> Cēzijs 132,91 6s <sup>1</sup> 6p <sup>0</sup>	<b>56 Ba</b> Bārijs 137,33 6s <sup>2</sup> 6p <sup>0</sup>	<b>57-71</b> * (La)	<b>72 Hf</b> Hafnijs 178,49 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>73 Ta</b> Tantals 180,95 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>74 W</b> Volframs 183,85 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>75 Re</b> Rēnijs 186,21 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>76 Os</b> Osmijs 190,2 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>77 Ir</b> Irdijs 192,22 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>78 Pt</b> Platīns 195,08 5d <sup>8</sup> 6s <sup>1</sup>	<b>79 Au</b> Zelts 196,97 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	<b>80 Hg</b> Dzīvsudrabs 200,59 6s <sup>2</sup>	<b>81 Tl</b> Tallijs 204,38 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	<b>82 Pb</b> Svins 207,2 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	<b>83 Bi</b> Bismuts 208,98 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	<b>84 Po</b> Polonijs [209] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	<b>85 At</b> Astats [210] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	<b>86 Rn</b> Radons [222] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
<b>7</b>	<b>87 Fr</b> Francījs [223] 7s <sup>1</sup> 7p <sup>0</sup>	<b>88 Ra</b> Rādijs [226,03] 7s <sup>2</sup> 7p <sup>0</sup>	<b>89-103</b> ** (Ac)	<b>104 Unq</b> [261]	<b>105 Unp</b> [262]	<b>106 Unh</b> [263]												
	*	<b>57 La</b> Lantāns 138,91 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>58 Ce</b> Cērijs 140,12 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>59 Pr</b> Pražeodīms 140,91 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>60 Nd</b> Neodīms 144,24 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>61 Pm</b> Prometijs [145] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>62 Sm</b> Samārijs 150,36 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>63 Eu</b> Eiropijs 151,96 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>64 Gd</b> Gadolīnijs 157,25 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>65 Tb</b> Terbijs 158,93 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>66 Dy</b> Disprozijs 162,50 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>67 Ho</b> Holmijs 164,94 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>68 Er</b> Erbījs 167,26 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>69 Tm</b> Tūlijs 168,93 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>70 Yb</b> Iterbijs 173,04 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>71 Lu</b> Lutēcijs 174,97 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		
	**	<b>89 Ac</b> Aktīnijs 232,04 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>90 Th</b> Torījs 232,04 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>91 Pa</b> Protaktīnijs 232,04 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>92 U</b> Urāns 238,03 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>93 Np</b> Neptūnijs 237,05 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>94 Pu</b> Plutonijs [244] 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>95 Am</b> Americījs [243] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>96 Cm</b> Kirījs [247] 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>97 Bk</b> Berklijs [247] 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>98 Cf</b> Kalifornijs [251] 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>99 Es</b> Eiņšteinījs [252] 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>100 Fm</b> Fermījs [257] 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>101 Md</b> Mendelēvijs [258] 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>102 No</b> Nobēlijs [259] 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>103 Lr</b> Lourencijs [260] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>		

4  
**Be** atomnumurs  
berīlijs  
9,012  
2s<sup>2</sup>2p<sup>0</sup>  
**simbols**  
nosaukums  
atommasa  
elektronu konfigurācija

# ALFABĒTISKAIS RĀDĪTĀJS

- absorbēcija 279
  - gaismas 357
- absorbēcijas joslas 358
- absorbēcijas koeficients 359
- absorbēcijas spektrs 357
- acetāta bufersistēma 183
- acidokompleksi 224
- adsorbāts 279
- adsorbēcija 279
  - divu šķidrumu robežvirsmā 286
  - jonapmaiņas 293
  - jonselektīvā 296
  - no šķīdumiem 288
  - pozitīva un negatīva 280
  - robežvirsmā cieta viela–gāze 288
  - robežvirsmā šķidrums–gāze 281
  - uz cietām vielām 287
- adsorbēcijas hromatogrāfija 299
- adsorbēcijas izoterma 284
  - uz cietiem adsorbentiem 290
- adsorbents 279
  - dabas noteikšana 289
  - hidrofils 289
  - hidrofobs 289
- agregatīvā stabilitāte 318
- aktīva sadursme 98
- aktivācijas enerģija 99
  - pievadīšanas veidi 101
- aktivācijas teorija 98
- aktīvais komplekss 98
- aktīvās molekulas 99
  - skaita atrašana 101
- aktīvie centri 116
- aktivitāte 133, 142
  - virsmas 281
- aktivitātes koeficients 143
- aktīvo masu likums
  - heterogēnām reakcijām 95
  - homogēnām reakcijām 94
- akvokompleksi 223
- alfa-aminoskābes 333
- amīnkompleksi 224
- amonija bufersistēma 184
- analīzes metodes
  - instrumentālās titrēšanas 362
  - optiskās 356
- anjonīts 293
- anjonu bāzes 168
- anjonu skābes 168
- anoda fizioloģiskā iedarbība 276
- anodprocesi 265
- apgriezeniskas reakcijas 128
- apmaiņas mehānisms 39
- ārējā sfēra 201
- ārējo orbitāļu kompleksi 208
- Arrēniusa vienādojums 103
- asins
  - bufersistēmas 194
  - pH uzturēšana 197
- asinsspiediens 349
- atoma elektronapvalks 8
- atoma izmēri 20
- atoma kodols 5
- atomnumurs 5
- atslēgas–slēdzenes princips 120
- bāzes
  - anjonu 168
  - katjonu 168
  - klasiskajā teorijā 168
  - kompleksās 225
  - Lūisa teorijā 175
  - molekulārās 168
  - protolītiskajā teorijā 168
  - ūdens šķīdumos 172
- bāzes konstante 173
- bimolekulāra reakcija 106
- bioloģiskās bufersistēmas 193
  - asins pH uzturēšanā 197
  - gāzu apmaiņā 195
  - sastāvs 194
- Bolcmaņa faktors 103
- Brauna kustība 317
- brīvā enerģija 85
- brīvie pretjoni 309
- buferdarbības zona 191
- buferkapacitāte 189
  - ietekmējošie faktori 190
- bufersistēmas
  - acetāta 183
  - amonija 184
  - bioloģiskās 193
  - pH nemainības iemesli 183
  - sastāvs 182
- buferšķīdumi 181
  - aprēķinu piemēri 191
  - darbības piemērs 188
  - pH aprēķināšana 184, 187
- Bugēra–Lamberta–Bēra likums 359
  - atkāpes no 361
- centrālais jons 201, 202
- daudzcentru saite 61
- Debaja–Hikeļa teorija 143
- delokalizētā saite 61
- delta saite 50
- desorbēcija 279
- diagramma
  - reakcijas enerģētiskā 99
  - ūdens fāžu 148
- dialīze 315
- Diklo–Traubes likumība 283
- dipeptīds 333
- dipolmoments 63
  - inducētais 66
- dipols 63
- disociācija 138
  - komplekso savienojumu 214
  - no termodinamikas viedokļa 138
  - ūdens 162
  - vājo elektrolītu 140
- disociācijas konstante 140
- disociācijas līdzsvars 138
- disociācijas pakāpe 140
  - šķietamā 142
  - patiesā 142
- dispersā fāze 303
- dispersās sistēmas 303
  - iedalījums 304
- dispersijas spēki 73
- dispersijas vide 303
- Donana līdzsvars 350
- donorakceptora mehānisms 37
- Dorna efekts 325
- ebulioskopija 152
- ebulioskopiskā konstante 152
- ekvivalences punkts 362
- elastīgie geli 343
- elektrodialīze 316
- elektrods 231
  - indikatorelektrods 233
  - normālelektrods 233
  - otrā veida 236
  - pirmā veida 233
  - redokselektrods 242
  - stikla 239
  - sudraba hlorīda 237
  - ūdeņraža 234
  - ūdeņraža standartelektrods 235
  - elektrodzinējspēks 231

- elektroforēze 323  
   izmantošana medicīnā 324  
 elektrokinētiskais potenciāls 319  
 elektrokinētiskās parādības 322  
 elektrolīti 138  
   stiprie 142  
   vājie 140  
 elektrolīze 262  
   anodprocesi 265  
   ar inertu anodu 265  
   ar šķīstošu anodu 266  
   izdalītās vielas masa 269  
   izmantošana 269  
   katodprocesi 264  
   kausējumu 263  
   šķīdumu 264  
 elektrona enerģētiskais apakšlīmenis 10  
 elektrona enerģijas līmenis 9  
 elektronegativitāte 23  
   relatīvā 23  
 elektrons 5  
 elektrontieksme 22  
 elektronu konfigurācija 16  
 elektroosmoze 324  
 elektrostatiskā mijiedarbība 332  
 elektrovadītspēja 270  
   bezgalīgā atšķaidījumā 274  
   bioloģisko objektu 275  
 elementārakts (reakcijas) 98  
 elementārdaļiņas 5  
   elektrons 5  
   neitrons 5  
   protons 5  
 emulgators 305  
 emulsijas 305  
   augstas koncentrācijas 306  
   eļļa ūdenī tipa 305  
   ūdens eļļā tipa 306  
 enerģētiskā diagramma (reakcijas) 100  
 enerģētiskais apakšlīmenis (elektrona) 10  
 enerģija  
   aktivācijas 99  
   brīvā 85  
   Gibsa 86  
   Helmholca 85  
   jonizācijas 21  
   ķīmiskās saites 33  
   saistītā 85  
   sistēmas iekšējā 75  
   virsmas brīvā 281  
 enerģijas līmenis (elektrona) 9  
 enerģijas minimuma princips 14  
 entalpija 76  
 entropija 84  
   dzīvo organismu 90  
 Faradeja likumi 269  
 fāžu diagramma (ūdens) 148  
 fermentatīvā katalīze 118  
   fermentatīvo reakciju inhibēšana 124  
   ar reakcijas produktiem 124  
   konkurentā 124  
   neapgriezeniskā 124  
   nekonkurentā 125  
 ferments 118  
 formulvienība 28  
 fotoelektrokolorimetrs 360  
 fotoķīmija 101  
 fotometrija 359  
 Freindliha vienādojums 291  
 gaismas absorbcija 357  
 galvaniskais elements 231  
 galvanoplastika 270  
 galvanostēģija 270  
 galvenais kvantu skaitlis 9  
 gelhromatogrāfija 301  
 geli 342  
   elastīgie 343  
   trauslie 343  
 Gibsa enerģija 86  
 Gibsa vienādojums 283  
 globula 331  
 granula 309  
 Hallera vienādojums 347  
 helāti 226  
 Helmholca enerģija 85  
 Helmholca–Smoluhovska vienādojums 323  
 hemosorbcija 279  
 Hesa likums 77  
 heterogēnā katalīze 116  
 heterogēns līdzsvars 135  
 hibridizācija  
    $d^2sp^3$  59  
    $d^2sp^3f$  59  
    $dsp^2$  58  
    $dsp^3$  59  
    $sp$  53  
    $sp^2$  54  
    $sp^3$  56  
 hibridizācijas hipotēze 52  
 hidrofobā mijiedarbība 332  
 hidroksīdjonu kustīgums 272  
 hidroksokompleksi 224  
 hidrolīze  
   ar pilnīgu sadalīšanos 181  
   vairākvērtīgo metālu jonu 180  
 hidrolīze (sāļu) 178  
 hidrostatiskais spiediens 156  
 hipertonska vide 158  
 hipotoniska vide 159  
 homogēnā katalīze 114  
 hromatogrāfija 297  
   adsorbcijas 299  
   gelhromatogrāfija 301  
   jonapmaiņas 295, 301  
   licinieku metode 299  
   metožu iedalījums 297  
   princips 297  
   sadalījuma 300  
   hromatogrāfiskais kustīgums 298  
   Hunda likums 14  
   iekšējā enerģija 75  
   iekšējā sfēra 201  
   iekšēji kompleksie savienojumi 227  
   iekšējo orbitāļu kompleksi 208  
   iekšmolekulārā polarizācija 67  
   ierosinātais stāvoklis 39  
   iezīmētie atomi 7  
   indikatora konstante 176  
   indikatorelektrods 233, 363  
   indikatori 176  
   krāsas maiņas intervāls 177  
   krāsas maiņas punkts 177  
   universālinkators 178  
   inducētais dipolmoments 66  
   indukcijas spēki 72  
   inhibēšana 124  
   instrumentālās analīzes metodes 356  
   īpatnējā virsma 287  
   izobāri 6  
   izoelektriskais punkts 337  
   izolēta sistēma 75  
   izotoni 6  
   izotoniska vide 158  
   izotoniskais koeficients 145  
   izotopi 6  
   iztvaikošanas līdzsvars 147  
   jauktie kompleksi 225  
   jona kustīgums 271  
   jonapmaiņas adsorbcija 293  
   jonapmaiņas hromatogrāfija 295, 301  
   jonīti 293  
   anjonīts 293  
   katjonīts 293  
   jonizācijas enerģija 21  
   jonselektīvā adsorbcija 296  
   jonu atmosfēra 142  
   jonu kristāltrežģis 27  
   jonu saite 27  
   jonu spēks 143  
   kalibrēšanas grafiks 360  
   karboanhidrāze 196  
   katalītiska reakcija 113  
   katalizators 113  
   katalizatoru indes 118  
   katalīze  
   fermentatīvā 118  
   heterogēnā 116  
   homogēnā 114  
   katjonīts 293  
   katjonu bāzes 168  
   katjonu skābes 168  
   katoda fizioloģiskā iedarbība 276  
   katodprocesi 264  
   kausējumu elektrolīze 263  
   kinētiskā stabilitāte 316  
   Kļečkovska likums 16

- koagulācija 318  
 ar dažāda lādiņa joniem 320  
 ar elektrolītiem 320  
 koagulācijas sliekšnis 321  
 koagulējošā spēja 320  
 kodolreakcijas 7  
 kodolsintēzes reakcijas 8  
 kodolu dalīšanās reakcijas 8  
 koeficients  
 absorbcijas 359  
 izotoniskais 145  
 sadalījuma 300  
 koligatīvās īpašības 145  
 koloidālie šķīdumi 307  
 koloīdālā 309  
 uzbūve 309  
 kompleksais jons 201  
 kompleksās bāzes 225  
 kompleksās skābes 225  
 kompleksi  
 ārējo orbitāļu 209  
 liela spina 209  
 maza spina 208  
 kompleksie savienojumi  
 acidokompleksi 224  
 akvokompleksi 223  
 amīnkompleksi 224  
 ārējā sfēra 201  
 centrālais jons 201, 202  
 dzīvajos organismos 229  
 helāti 226  
 hidroksokompleksi 224  
 iekšējā sfēra 201  
 iekšēji kompleksie savienojumi 227  
 jauktie kompleksi 225  
 kompleksais jons 201  
 kompleksās bāzes 225  
 kompleksās skābes 225  
 koordinācijas skaitlis 203  
 ligandi 201, 202  
 noārdīšana 219  
 nosaukumu veidošana 212  
 primārā disociācija 215  
 sekundārā disociācija 215  
 uzbūve 200  
 veidošanās reakcijas 210  
 kompleksometriskā titrēšana 228  
 konduktometriskā titrēšana 369  
 ar nogulšņu rašanos 371  
 stipras skābes vai sārma 369  
 vājas skābes vai bāzes 370  
 vājas un stipras skābes maisījuma 370  
 konkurējošas reakcijas 112  
 konkurentā inhibēšana 124  
 konstante  
 bāzes 173  
 disociācijas 140  
 ebulioskopiskā 152  
 indikatora 176  
 krioskopiskā 150  
 līdzsvara 130  
 Mihaelisa 123  
 nestabilitātes 216  
 reakcijas ātruma 95  
 skābes 172  
 stabilitātes 216  
 šķīšanas līdzsvara 136  
 kontrakcija (tilpuma) 339  
 koordinācijas skaitlis 29, 203  
 koordinācijas teorija 200  
 kovalence 36  
 maksimālā 37  
 kovalentā saite 31  
 daudzcentru 61  
 delokalizētā 61  
 delta 50  
 pī 48  
 polaritāte 63  
 skaits 39  
 veidošanās mehānismi 37  
 kovalentās saites veidošanās 37  
 donorakceptora mehānisms 37  
 krāsas maiņas intervāls 177  
 krāsas maiņas punkts 177  
 krioskopija 152  
 krioskopiskā konstante 150  
 kristālhidrāti 223  
 kustīgums  
 hidroksīdjonu 272  
 hromatogrāfiskais 298  
 jona 271  
 ūdeņraža jonu 272  
 kvantu šūniņas 17  
 kvantu skaitļi 9  
 galvenais 9  
 magnētiskais 12  
 orbitālais 10  
 spina 13  
 Kvinkes efekts 326  
 ķēdes reakcijas 8, 110  
 ķīmiskā līdzsvara nobīde 130  
 ķīmiskais līdzsvars 128  
 katalizatora ietekme 132  
 koncentrāciju ietekme 131  
 spiediena ietekme 132  
 temperatūras ietekme 131  
 ķīmisko saišu polaritāte 63  
 Laplasa–Perēna vienādojums 317  
 Lešateljē princips 130  
 Lengmīra žogs 285  
 Lengmīra vienādojums 292  
 līdzsvara konstante 130  
 atrašana 134  
 izteiksmes veidi 133  
 līdzsvars  
 disociācijas 138  
 Donana 350  
 heterogēns 135  
 iztvaikošanas 147  
 ķīmiskais 128  
 mazšķīstošu vielu šķīšanas 135  
 membrānas 350  
 sedimentācijas 317  
 liecinieku metode 299  
 liela spina kompleksi 207, 209  
 lielmolekulāro vielu šķīdumi 330  
 osmotiskais spiediens 346  
 rašanās 338  
 sarecēšana 341  
 stabilitāte 341  
 ligandi 201, 202  
 monodentāti 203  
 polidentāti 203, 226  
 spektrokīmiskā rinda 207  
 likumība  
 Diklo–Traubes 283  
 likums  
 aktīvo masu 94  
 Bugēra–Lamberta–Bēra 359  
 Šulces–Hārdija 320  
 Faradeja 269  
 Hesa 77  
 Hunda 14  
 Kļečkovska 16  
 Ostvalda atšķaidījuma 141  
 otrs termodinamikas 81  
 Paneta–Fajansa 296, 307  
 Raula otrs 150  
 Raula pirmais 148  
 van't Hofa 157, 346  
 limitējošā stadija 109  
 liotropā rinda  
 anjonu 341  
 katjonu 307  
 Lūisa skābju un bāzu teorija 175  
 magnētiskais kvantu skaitlis 12  
 makromolekulas  
 lokanība 330  
 uzbūve 330  
 makromolekulas konformācijas 331  
 makrostāvoklis 84  
 maksimālā kovalence 37  
 mākslīgā niere 316  
 masas defekts 6  
 masas skaitlis 5  
 maza spina kompleksi 208  
 mazšķīstošu vielu šķīšanas līdzsvars 135  
 membrānas līdzsvars 350  
 membrānas potenciāls 238  
 micella 308  
 Mihaelisa konstante 123  
 Mihaelisa–Mentenā vienādojums 122  
 mikrostavoklis 84  
 molālā koncentrācija 151  
 molekulārās bāzes 168  
 molekulārās skābes 168  
 molekularitāte (reakcijas) 106  
 molekulāro orbitāļu metode 34  
 molekulu polaritāte 64  
 molekulu telpiskā uzbūve

- kvadrātveida 58  
 lineāra 53  
 oktaedra 59  
 piecstūra bipiramīdas 59  
 tetraedra 56  
 molmasa  
   vidējā skaita 345  
   vidējā svara 345  
 monodentāti ligandi 203  
 monomolekulāra reakcija 106  
 neapgriezeniskā inhibēšana 124  
 neelektrolīti 138  
 neitrons 5  
 nekonektētā inhibēšana 125  
 nenoteiktības princips Heizenberga 8  
 Nernsta vienādojums 232  
 nestabilitātes konstante 216  
 normālektrods 233  
 nuklīdi 6  
 nukloni 5  
 nulltās pakāpes reakcijas 106  
 oksidēšanas pakāpe 24, 36  
 oksidēšanās 245  
 oksidēšanās-reducēšanās  
   reakcijas 245  
   svarīgākie oksidētāji 248  
   svarīgākie reducētāji 252  
   virziena noteikšana 247  
 oksidētājs 246  
   svarīgākie oksidētāji 248  
 olbaltumvielu stāvoklis šķīdumos 336  
 olbaltumvielu uzbūve  
   ceturtējā struktūra 334  
   otrējā struktūra 334  
   pirmējā struktūra 333  
   trešējā struktūra 334  
 onkotiskais spiediens 348  
   bioloģiskā loma 348  
 Onzagera princips 91  
 opalescence 328  
 optiskais blīvums 357  
 optiskās analīzes metodes 356  
   jutīgums 361  
 orbitālais kvantu skaitlis 10  
 orientācijas spēki 72  
 osmolaritāte 157  
 osmometrs 155  
 osmotiskais spiediens 155  
   aprēķināšana 156  
   LMV šķīdumu 346  
 osmoze 154  
 Ostvalda atšķaidījuma likums 141  
 otrā veida elektrods 236  
 otrs termodinamikas likums 81  
 otrās pakāpes reakcijas 105  
 pakāpeniskās reakcijas 109  
 Paneta-Fajansa likums 296, 307  
 paralēlas reakcijas 108  
 pārkaršana 152  
 patvaļīgas norises virziens 81  
 Pauli aizlieguma princips 13  
 peptīdsaite 334  
 peptizācija 314  
 peptizators 314  
 Petersa vienādojums 243  
 pH 164  
   bioloģisko šķīdumu 194  
   dažādos šķīdumos 165  
   skala 164  
 pH aprēķināšana  
   stipras bāzes šķīdumā 166  
   stipras skābes šķīdumā 165  
   vājas bāzes šķīdumā 166  
   vājas skābes šķīdumā 165  
 pH mērīšana  
   ar stikla elektrodu 241  
   ar ūdeņraža elektrodu 235  
 pī saite 48  
 piesātināta tvaika spiediens  
   šķīdinātāja 147  
 pirmā veida elektrods 233  
 pirmais termodinamikas likums 75  
 pirmās pakāpes reakcija 104  
   ātruma konstante 107  
 pirmseksponeenciālais faktors 103  
 plūsmas potenciāls 326  
 pOH 164  
 polaritāte  
   ķīmisko saišu 63  
   molekulu 64  
 polarizācija  
   ārējā elektriskajā laukā 66  
   šķīdinātāja iedarbībā 67  
   iekšmolekulārā 67  
 polarizējamība 66  
 polidentāti ligandi 203, 226  
 polidispersitāte 344  
 polielektrolīti 336  
 polikondensācijas reakcijas 333  
 potenciālnoteicošie joni 308  
 potenciāls  
   elektrokinētiskais 319  
   membrānas 238  
   plūsmas 326  
   redokspotenciāls 242  
   termodinamiskais 319  
 potenciometriskā titrēšana 363  
 oksidētāju un reducētāju 364  
 skābju un bāžu 366  
 pretjoni 309  
 Prigožina princips 91  
 primārā disociācija 215  
 princips  
   atslēgas-slēdzenes 120  
   Bertlo-Tomsena 82  
   enerģijas minimuma 14  
   Heizenberga nenoteiktības 8  
   Lešateljē 130  
   Onzagera 91  
   Pauli aizlieguma 13  
   Prigožina 91  
 prizma 357  
 protolītiska reakcija 171  
 protolītiskā teorija 167  
   svarīgākās atziņas 174  
 protolītiskais pāris 169  
 protoni 5  
 puscaurlaidīga membrāna 154  
 pussabrukšanas periods 7  
 rašanās siltums 78  
 radiācijas ķīmija 101  
 Raula likums  
   otrais 150  
   pirmais 148  
 reakcijas  
   apgriezeniskas 128  
   bimolekulāras 106  
   ķēdes 8, 110  
   katalītiskas 113  
   kinētiskais vienādojums 95  
   kodol- 7  
   kodolsintēzes 8  
   kodolu dalīšanās 8  
   konkurējošas 112  
   monomolekulāras 106  
   nulltās pakāpes 106  
   oksidēšanās-reducēšanās 245  
   otrās pakāpes 105  
   pakāpeniskās 109  
   paralēlas 108  
   pirmās pakāpes 104  
   polikondensācijas 333  
   protolītiskas 171  
   sajūgtās 110  
   saliktas 108  
   trešās pakāpes 105  
   vienkāršas 108  
 reakcijas ātruma konstante 95  
   pirmās pakāpes reakcijai 107  
 reakcijas ātrums 93  
   atkarība no laika 96  
   fermentatīvām reakcijām 121  
   izejvielu dabas ietekme 96  
   izejvielu koncentrācijas ietekme 94  
   momentānais 94  
   temperatūras ietekme 97  
   temperatūras koeficients 97  
   vidējais 93  
 reakcijas elementārakts 98  
 reakcijas enerģētiskā diagramma 99  
 reakcijas molekularitāte 106  
 reakcijas pakāpe 104  
 reakcijas pusperiods 108  
   pirmās pakāpes reakcijai 108  
 reakcijas siltumefekts 78  
   atrasana no rašanās siltumiem 78  
   atrasana no sadegšanas siltumiem 80  
 redokselektrods 242  
 redokspotenciāls 242  
 redokssistēma 242  
 oksidētā forma 242



- reducētā forma 242
- standartpotenciāls 244
- reducēšanās 245
- reducētājs 246
  - svarīgākie reducētāji 252
- relatīvā elektronegativitāte 23
- Releja vienādojums 328
- rezonanses struktūras 61
- rupji dispersās sistēmas 304
- sadalījuma hromatogrāfija 300
- sadalījuma koeficients 300
- sadegšanas siltums 80
- saistītā enerģija 85
- saistītie pretjoni 309
- saite
  - daudzcentru 61
  - delokalizētā 61
  - jonu 27
  - kovalentā 31
  - pī 48
  - sigma 47
  - trīscentru 42
  - ūdeņraža 70
- saites
  - enerģija 33
  - garums 32
  - kārta 34
  - polaritāte 63
  - ūdeņraža 332
  - veidošanās mehānismi 37
- sāļu hidrolīze 178
- sāļu tiltiņš 237
- sajūgtās reakcijas 110
- saliktas reakcijas 108
- sarecēšana 341
- sedimentācijas līdzsvars 317
- sedimentācijas potenciāls 325
- segmenti 347
- sekundārā disociācija 215
- sigma saite 47
- siltums
  - rašanās 78
  - sadegšanas 80
  - slapināšanas 289
- sinerēze 344
- sistēmas
  - dispersās 303
  - izolētas 75
  - rupji dispersās 304
  - slēgtas 75
  - termodinamiskās 75
  - vaļējas 75
- skābes
  - anjonu 168
  - Arrēniusa teorijā 167
  - katjonu 168
  - kompleksās 225
  - Lūisa teorijā 175
  - molekulārās 168
  - protolītiskajā teorijā 167
  - šķīdinātāja ietekme 173
  - skābes konstante 172
  - skābes un bāzes pāris 169
  - slapināšanas siltums 289
  - slēgta sistēma 75
  - soļi 303, 307
  - solu aizsargāšana 322
  - solu attīrīšana 315
  - solu iegūšana 310
    - apmaiņas reakcijās 311
    - ar disperģēšanas metodi 314
    - ar fizikālām metodēm 311
    - ar kondensācijas metodi 311
    - hidrolīzes reakcijās 313
    - oksidēšanās–reducēšanās reakcijās 313
  - solu optiskās īpašības 327
  - solu stabilitāte 316
    - agregatīvā 318
    - kinētiskā 316
  - sonoķīmija 101
  - sorbcija 279
  - spektrofotometrs 357
  - spektroķīmiskā rinda 207
  - spektrs (absorbcijas) 357
  - spiediens
    - hidrostatiskais 156
    - onkotiskais 348
    - osmotiskais 155
    - piesātināta tvaika 147
  - spina kvantu skaitlis 13
  - stabilitāte
    - agregatīvā 318
    - kinētiskā 316
    - komplekso savienojumu 214
    - LMV šķīdumu 341
    - solu 316
  - stabilitātes konstante 216
  - stacionārais stāvoklis 90
  - standartelektrods (ūdeņraža) 235
  - standartentalpija 78
  - standartpotenciāls 232
    - redokssistēmas 244
  - starpmolekulārās iedarbības spēki
    - dispersijas 73
    - indukcijas 72
    - orientācijas 72
  - starpmolekulārās saites starp LMV makromolekulām 332
  - stēriskais faktors 103
  - stikla elektrods 239
  - stiprie elektrolīti 142
  - stipro elektrolītu teorija 143
  - substrāts 119
  - sudraba hlorīda elektrods 237
  - suspensijas 305
  - šķīdības reizinājums 136
  - šķīdumu
    - elektrolīze 264
    - koligatīvās īpašības 145
    - osmotiskais spiediens 155
    - sasalšanas temperatūra 149
    - viršanas temperatūra 151
  - šķietamā disociācijas pakāpe 142
  - šķīšanas līdzsvara konstante 136
  - Šrēdingera vienādojums 9
  - Šulces–Hārdija likums 320
  - temperatūras koeficients
    - reakcijas ātruma 97
  - teorija
    - aktivācijas 98
    - Debaja–Hikeļa 143
    - koordinācijas 200
    - Lūisa skābju un bāzu 175
    - protolītiskā 167
    - stipro elektrolītu 143
  - termodinamikas likumi
    - bioloģiskās sistēmās 88
    - otrais 81
    - pirmais 75
  - termodinamiskā varbūtība 84
  - termodinamiskais potenciāls 319
  - termodinamiskās sistēmas 75
  - tikotropija 344
  - Tindala efekts 327
  - titrēšana
    - kompleksonometriskā 228
    - konduktometriskā 369
    - potenciometriskā 363
  - trauslie geli 343
  - trešās pakāpes reakcijas 105
  - trilons B 228
  - trīscentru saite 42
  - trīskāršais punkts 149
  - ūdens disociācija 162
  - ūdens fāžu diagramma 148
  - ūdeņraža eksponents 164
  - ūdeņraža elektrods 234
  - ūdeņraža jonu kustīgums 272
  - ūdeņraža saite 70, 332
  - ūdeņraža standartelektrods 235
  - ūdeņraža virsspriegums 264
  - ultrafiltrācija 316
  - ultramikroskopija 329
  - universāllindikators 178
  - uzbriešana
    - pakāpe 340
    - stadijas 339
  - uzbriešana (LMV) 338
  - uzbriešanas pakāpe 340
  - uzbriešanas stadijas 339
  - vājie elektrolīti 140
  - vājo elektrolītu disociācija 140
  - vakance 118
  - valences leņķis 50
  - valences saišu metode 34
    - pamattēzes 35
  - vaļēja sistēma 75
  - van der Vālsa spēki 72
    - starp LMV molekulām 332
  - van't Hofa likums 157, 346
  - varbūtība

- matemātiskā 85
- termodinamiskā 84
- vide
  - bāziska 164
  - dispersijas 303
  - hipertoniska 158
  - hipotoniska 159
  - izotoniska 158
  - neitrāla 164
  - skāba 164
- vidējā skaita molmasa 345
- vidējā svāra molmasa 345
- vienādojums
  - Arrēniusa 103
  - Freindliha 291
  - Gibsa 283
  - Hallera 347
  - Helmholca–Smoluhovska 323
  - Laplasa–Perēna 317
  - Lengmīra 292
  - Mihaelisa–Mentenas 122
  - Nernsta 232
  - Petersa 243
  - reakcijas kinētiskais 95
- Releja 328
- Šrēdingera 9
- vienkāršas reakcijas 108
- vijņu funkcija 9
- virsmaktīvās vielas 281
  - molekulas izmēri 285
  - molekulu uzbūve 282
- virsmas aktivitāte 283
- virsmas brīvā enerģija 281
- virsmas parādības 279
- virsmas spraigums 281
- virsspriegums (ūdeņraža) 264