

## Nernsta Oks-Red potenciāls un membrānas potenciāls voltos Oksidēšanās-reducēšanās balansēšana ar Nernsta pus reakcijām

Nernsts saņem Nobeļa Prēmiju ķīmijā 1920. gadā:

**Metāls** kontaktā ar šķīdumu, reducētāju un oksidētāju rada **elektroda** potenciālu voltos **Elektroķīmisko potenciālu** abpus šūnu membrānai veido jonu koncentrācijas gradients  $C_{\text{lābā\_puse}}/C_{\text{kreisā\_puse}}$ .  
**Elektroķīmiskas** reakcijas šķērsojot membrānu virza E7 klases transporta enzīmi.

**Metāla** brīvo elektronu gāze atdod elektronus reducēšanās un paņem no oksidēšanās pus reakcijas

**Metāla elektrods** ir brīvo elektronu avots rezervuārs RedOks pus reakcijām.

Klasificē šādus **elektrodu** veidus:

I veida: lādētu **jonu** un **elektronu** pārnēsē cauri fāzu **robežvirsmi**;

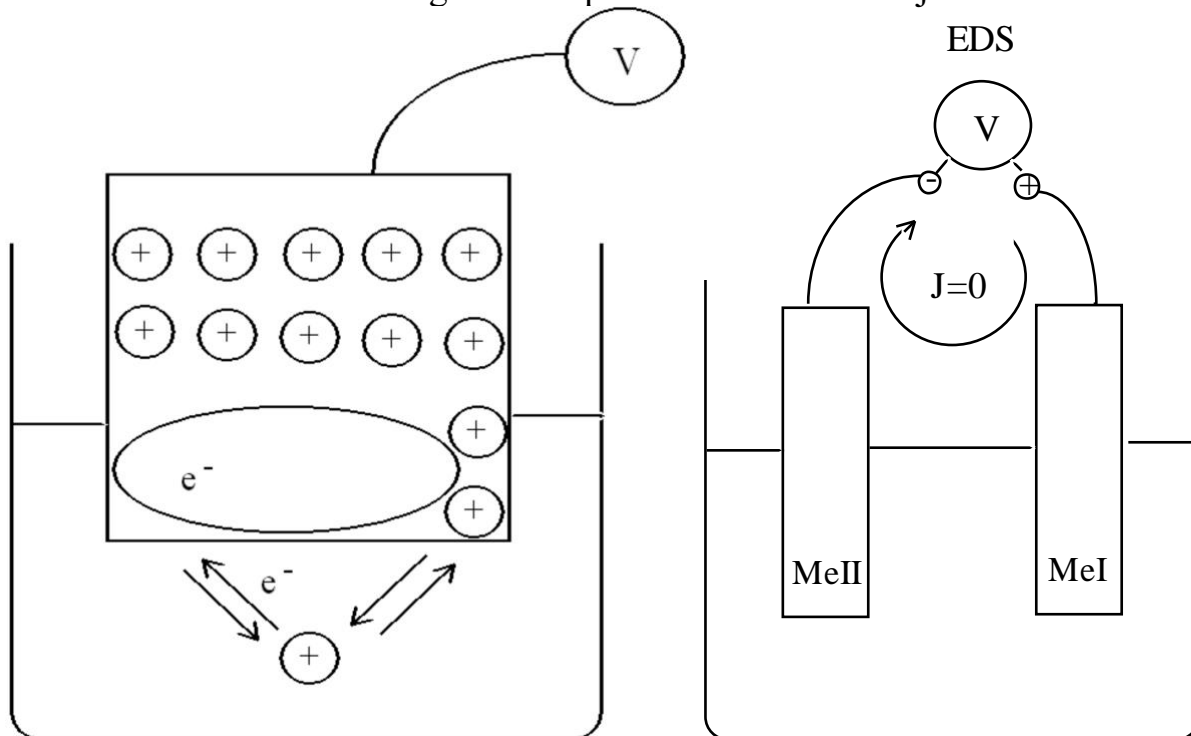
II veida : lādētu **jonu** un **elektronu** pārnēsē cauri fāzu **robežvirsmi**;

**Red-Oks elektrodi**: lādētu **jonu** un **elektronu** pārnēsē cauri fāzu **robežvirsmi**;

Membrānas elektrods: : lādētu **jonu** pārnēsē cauri šūnu **membrānām** bez **elektroniem**.

**Elektroķīmiskajā** reakcijā lādētu jonu virzīts gradients cauri **membrānas** kanāliem:  
veido **membrānas potenciālu**  $E_M$ .

Metāla sastāvā ir elektronu  $e^-$  gāze un + pozitīvi metāla atomu jonu kristāliskais režģis.



Voltmetrs ar mīnus "-" un plus "+" spailēm mēra potenciāla starpību jeb **EDS**  
(Elektro Dzinēj Spēks)

elektriskā ķēdē starp diviem savienotiem elektrodiem

**MeI (Indikatora)** un **MeII (Standarta)**:

$$EDS = E_I - E_{II} \quad ; \quad E_I = EDS + E_{II}$$

**Indikatora** elektrods ar  $E_I$

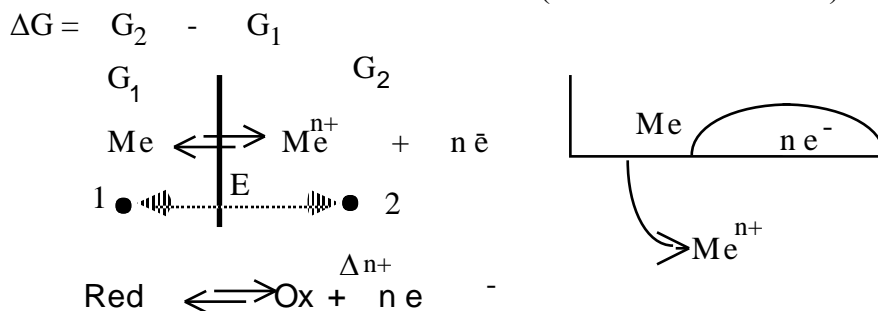
– ir mijiedarbība ar šķīdumu ,

**Standarta** elektrods ar  $E_{II} = \text{constant}$

– mijiedarbības ar apkārtējo vidi nav.

### Pirmā (vienkāršotā) pieeja Nernsta vienādojuma izvedumam.

(Pirmā veida elektrodos)



Darbs  $W$  viena mola jonu  $\text{Me}^{n+}$  pārvietošanai no punkta 1 metālā uz punktu 2 šķīdumā ir vienāds ar Hesa likuma brīvās enerģijas izmaiņas negatīvo lielumu  $-\Delta G^{\circ}$  viena mola lādiņam  $q = nF$  pārvarot elektrisko potenciālu  $E$  ir,  $W = qE = nFE$ ;  $W_{\text{darbs}} = nFE = -\Delta G^{\circ} = RT \ln K_{\text{līdzsv}}$ .

Red-Ox līdzsvara konstante ir  $K_{\text{līdzsv}} = \frac{[\text{Ox}] \cdot [e^{-}]^n}{[\text{Red}]}$  tātad

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Ox}] \cdot [e^{-}]^n}{[\text{Red}]} \right) = \frac{RT}{F} \cdot \ln([e^{-}]) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad \text{jā } \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1 \text{ tad}$$

$$E^{\circ} = \frac{RT}{F} \cdot \ln([e^{-}]) ; \ln([e^{-}]) = \frac{E^{\circ} F}{RT} ; [e^{-}] = e^{\frac{E^{\circ} F}{RT}} = \text{const un } E^{\circ} = \text{const.}$$

Nernsta vienādojums naturālā (skaitļa  $e=2,7$ ) logaritma  $\ln$  un decimālā (skaitļa 10) logaritma  $\lg$  formā  $\ln(a) = \ln(10) \cdot \lg(a) = 2,3 \cdot \lg(a)$  un temperatūra ir  $T=298,15$  K gradu:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) ; \frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F} = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} = 0,0591 \text{ V}; E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$$

### Otrā termodinamiskā pieeja Nernsta vienādojuma izvedumam.

Kad ir iestājies līdzsvars tad izejvielu un produktu ķīmisko potenciālu summa ir vienāda  $\mu_{\text{Red}} + n\mu_{e^{-}} = \mu_{\text{Ox}}$

bet katras ķīmiskās vielas ķīmiskais potenciāls ir:  $\mu = \Delta G^{\circ} + RT \ln(N_A)$ ,

kur  $N_A$  ir A vielas koncentrācija molu daļās.  $\Delta G^{\circ}$  ir dotās vielas A veidošanās no elementiem brīvā enerģija.

Tīru vielu veidošanās no elementiem brīvās enerģijas izmaiņa Hesa likumā ir  $\Delta G^{\circ}_{\text{Ox}}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{e^{-}}$  un  $\Delta G^{\circ}_{\text{Red}}$ .

Ķīmiskā līdzsvara maisījumā  $\Delta G^{\circ}_{\text{Red}} + RT \ln(N_{\text{Red}}) + n\mu_{e^{-}} = \Delta G^{\circ}_{\text{Ox}} + RT \ln(N_{\text{Ox}}) + n\mu_{e^{-}}$

No šejienes var izteikt elektroda potenciāla lielumu  $E$ :

$$E = \frac{\Delta G^{\circ}_{\text{Ox}} + n \cdot \Delta G^{\circ}_{e^{-}} - \Delta G^{\circ}_{\text{Red}}}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{N_{\text{Ox}} \cdot N_{e^{-}}^n}{N_{\text{Red}}} \right) \quad \text{tīras vielas molu daļa ir } N_A = 1.$$

Elektroni savā atsevišķajā fāzē (tā saucamajā elektronu gāzē) metālā tieši arī ir tīra viela  $N_{e^{-}} = 1$  tātad

$$E = \frac{\Delta G^{\circ}_{\text{Ox}} + n \cdot \Delta G^{\circ}_{e^{-}} - \Delta G^{\circ}_{\text{Red}}}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln N_{e^{-}}^n + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{N_{\text{Ox}}}{N_{\text{Red}}} \right) \quad \text{tīras vielas elektronu gāzes } \ln(N_{e^{-}}^n) = 0.$$

Standarta potenciāls  $E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}_{\text{Ox}} + n \cdot \Delta G^{\circ}_{e^{-}} - \Delta G^{\circ}_{\text{Red}}}{nF}$  veido Prigožina atraktoru brīvās enerģijas izmaiņas  $\Delta G_{\text{eq}}$

minimumu līdzsvarā mazāks  $|E^{\circ} nF = \Delta G_{\text{eq}} = \Delta G^{\circ}_{\text{Ox}} + n\Delta G^{\circ}_{e^{-}} - \Delta G^{\circ}_{\text{Red}}| < |\Delta G_{\text{Hess}}|$  par tīrām vielām Hesa likumā.

**Pārejot uz decimāliem logaritmiem un termodinamisko standartu  $T=298,15$  K iegūst Nernsta vienādojums**

$$\text{reakcijai : izejvielas } \underline{\text{Red}} \rightleftharpoons \underline{\text{Ox}}^{\Delta n^{+}} + n e^{-} \text{ Oksidēto forma produkti; } E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right).$$

Reakcijā zaudē  $n e^{-}$  elektronus tātad šķīduma virzienā tiek pārvietoti  $\Delta n^{+}$  pozitīvi lādēti papildus joni.

Elektroni  $n e^{-}$  paliek metālā elektronu gāzē.  $\Delta n^{+}$  lādiņa pārvietošanās sistēmā produktos oksidētajā formā

$\underline{\text{Ox}}^{\Delta n^{+}}$  ienes ķīmiskā potenciāla elektrisko elektrona  $n e^{-}$  daļu  $n\mu_{\text{elektr}} = n\Delta G^{\circ}_{e^{-}} = -nFE$ , kur  $\mu_{\text{elektr}} = -FE$ .

I veida elektrodas ūdeņraža metāla **H(Pt)** robežvirsmā / ar tā katjona  $\text{H}_3\text{O}^+$  šķīdumu pielietojums Atraktoram  $\text{pH}=7,36$  līdzsvara stāvoklī ir patiesa  $\text{pOH}=6.64$  vērtība, jo  $\text{pK}_w=14=\text{pH}+\text{pOH}=7,36+6.64$ . Ūdens daudzuma atlaide  $[\text{H}_2\text{O}]=963/18=53.5$  M litrā sērskābes  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=[\text{H}_3\text{O}^+]=1$  M šķīduma ar  $1.061$  g/mL blīvumu **ūdeņraža elektrodām** Nernsta izteiksmē ir klasiska standarta potenciāla  $E_{o\_classic}=0$  V atskaites vērtība:

$$\underline{\text{H(Pt)}}=\text{H}^++\text{e}^-; E_{\text{classic}}=E_{o\_classic}+0.0591 \cdot \log K^{\circ}_{\text{classicH(Pt)}}=0+0.0591 \cdot \log[\text{H}^+]=0+0.0591 \cdot \log(1 \text{ M})=0 \text{ Volti. [11]}$$

Termodinamiska hidroksidēšanas jonu uzskaitē pieprasa ūdeni:  $\underline{\text{H(Pt)}}+\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^++\text{e}^-$  un  $E^{\circ}_{\text{H}}=0,10166$  V.

Attiecība  $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}]=1 \text{ M}/52,5 \text{ M}=X_{\text{H}_3\text{O}^+}/X_{\text{H}_2\text{O}}$  ir mol daļa aizstājot molaritāti  $[\text{H}^+]=1$  M klasiskajā potenciāla izteiksmē. Ūdens uzskaitē dod termodinamisko standartu  $E^{\circ}_{\text{H}}=0,10166$  V potenciālu skalā.

Nernsta izteiksme ar klasisko mērījumu nulle pieprasa termodinamisko standarta potenciālu  $E^{\circ}_{\text{H}}=0,10166$  V :

$$E=E^{\circ}_{\text{H}}+\frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F \cdot 1} \cdot \log \frac{X_{\text{H}_3\text{O}^+}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} =E_o+E^{\circ}_{\text{H}}+0.0591 \cdot \log(1/52.5)=0.10166-0.10166=0 \text{ V.}$$

Ja attiecība ir viens  $1=K_{\text{H(Pt)}}=X_{\text{H}_3\text{O}^+}/X_{\text{H}_2\text{O}}$ , tad potenciāls  $E^{\circ}_{\text{H}}=0,10166$  V ir termodinamiskais standarts:

$$E=E^{\circ}_{\text{H}}+\frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F \cdot 1} \cdot \log \frac{X_{\text{H}_3\text{O}^+}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} =0.10166+0.0591 \cdot \log(1)=0.10166 \text{ V.}$$

Metāla oksidēšanas brīvās enerģijas izmaiņa ir atšķirīga endoerģiska  $\Delta G_{\text{eq}}=E^{\circ}_{\text{H}} \cdot F \cdot 1 \cdot 1=0.10166 \cdot 96485 \cdot 1=9.81$  kJ/mol pretstatā Alberty eksoerģiskai.

**Alberty** Hesa vērtība ir eksoerģiska:  $\Delta G_{\text{Hess,eq}}=G_{\text{H}_3\text{O}^+}+G_{\text{e}^-}-(G_{\text{H(Pt)}}+G_{\text{H}_2\text{O}})=22,44+0-(51,05+0)=-28,61$  kJ/mol .

Brīvās enerģijas izmaiņa ir noteikta nulles atskaites skalā  $G_{\text{H}_2\text{O}}=G_{\text{CO}_2\text{gas}}=G_{\text{e}^-}=0$  kJ/mol. Iteratīvi izskaitļotais

absolūtajā skalā ūdeņraža standarta potenciāls ir:  $E^{\circ}_{\text{H}}=-0,29654$  Volti. Līdzsvara brīvās enerģijas minimums ir

eksoerģisks:  $\Delta G_{\text{eq}}=E^{\circ}_{\text{H}} \cdot F \cdot 1 \cdot 1=-0,29654 \cdot 96485 \cdot 1=-28,61$  kJ/mol sakrīt ar Alberty datiem. Absolūtā potenciālu

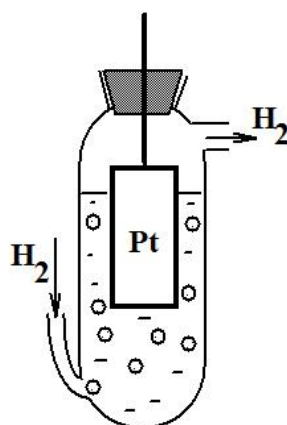
skala noslīd par  $\Delta E=-0,29654-0,10166=-0,3982$  Voltiem zemāk. Nernsta līdzsvara konstante ir lielāka par vienu:

$$K_{\text{H(Pt)}_{\text{Red}}}=[\text{H}_3\text{O}^+][\text{e}^-]/[\text{H}_2\text{O}]/[\text{H(Pt)}]=\text{EXP}(-\Delta G_{\text{Alberty}}/R/T)=\text{EXP}(28612/8.3144/298.15)=102954 .$$

I veida elektrodas metāls **H(Pt)** / iegremdēts tā katjonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  šķīdumā pielietojums.

Liela ātruma protolīzes atraktori  $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7.36}$  M ,  $\text{pH}=7.36$  un ūdens masas  $[\text{H}_2\text{O}]=997/18=55.3$  M uzskaitē litrā rāda metāla ūdeņraža stipru reducējošu potenciālu:  $E_{\text{pH}=7,36}=-0,29654+0,0591 \cdot \log(10^{-7.36}/55,3)=-0,8345$  V un brīvās enerģijas izmaiņas minimumu  $\Delta G_{\text{eqpH}_7,36}=E^{\circ}_{\text{H}} \cdot F \cdot 1=-0,8345 \cdot 96485 \cdot 1/1000=-80,5$  kJ/mol .

Nernsta pus reakcijas metāla reducēšanas potenciāla  $E^{\circ}_{\text{H}}=-0,29654$  V enerģija ir  $\Delta G_{\text{eq}}=-28,6$  kJ/mol.



Platīna plāksnīte iemērķta hidroksidēšanas jonu  $[\text{H}^+]=[\text{H}_3\text{O}^+]=[\text{H}_2\text{SO}_4]=1$  M sērskābes šķīdumā  $\underline{\text{H(Pt)}}=\text{H}^++\text{e}^-$ :  $E=E^{\circ}+0.0591 \cdot \log[\text{H}^+]=0.0+0.0591 \cdot \log(1 \text{ M})=0$  V ir klasika.

Attiecība  $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}]=1/52.5=X_{\text{H}_3\text{O}^+}/X_{\text{H}_2\text{O}}$  dod klasiskās nulles **0** vietā termodinamisko standarta potenciālu:  $E^{\circ}_{\text{H}}=0.10166$  V un no Alberty datiem absolūtajā skalā absolūto standarta potenciālu  $E^{\circ}_{\text{H}}=-0,29654$  Volti.

$$\begin{array}{ccc} \text{absolūti } E^{\circ}_{\text{H}}=-0,29654 \text{ V} & \text{klasiska nulle } E^{\circ}_{\text{H}}=0 \text{ V} & 0,10166 \text{ V } E, \text{V} \\ E_{(\text{Pt})\text{H}/\text{H}^+}=E^{\circ}_{\text{H}}+0,0591 \cdot \log\left(\frac{X_{\text{H}_3\text{O}^+}}{X_{\text{H}_2\text{O}}}\right) & E_{\text{H\_classic}}=E^{\circ}_{\text{H}}+0,0591 \cdot \log([\text{H}_3\text{O}^+]) & \text{termodinamiskais } E^{\circ}_{\text{H}} \end{array}$$

Absolūtais standarta potenciāls  $E^{\circ}_{\text{H}}=-0,29654$  V pamatojas uz Alberty ūdeņraža datiem  $G_{\text{H}_2\text{gas}}=85,64$  kJ/mol un  $G_{\text{H}_2\text{aq}}=103,24$  kJ/mol , kuri ir noteikti ūdens un oglekļa dioksīda gāzes nulles skalā  $G_{\text{H}_2\text{O}}=G_{\text{CO}_2\text{gas}}=G_{\text{e}^-}=0$  kJ/mol.

Pie  $\text{pH}=7,36$  ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7.36}$  M ar potenciālu  $E=-0,2965+0,0591 \cdot \log(10^{(-7.36)}/55,3)=-0,8345$  V metāls **H(Pt)** ir stiprs reducētājs. Brīvās enerģijas saturs vienā molā ūdeņraža metāla ir:  $G_{\text{H(Pt)}}=51.05$  kJ/mol.

Tabula 1. Standarta Electrodu Potenciāli

klssikais, termodinamiskais, absolūtais Volts.

	Reducētā forma = Oksidētā forma	H <sub>2</sub> O atlaide klasika nulle E <sub>o</sub>	Termodinamiskā. skala 0.10166 V	Absolūtā skala -0.3982 V
<b>H</b>	<b>H</b> (Pt) + H <sub>2</sub> O = H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + (Pt) + e <sup>-</sup>	klasika nulle <b>0</b>	<b>0.10166</b>	-0,2965
	<b>H</b> (Pt) + OH <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O + (Pt) + e <sup>-</sup>	-0,828	-0,8294	-1,2272
	<b>H</b> <sub>2aq</sub> + 2H <sub>2</sub> O = 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; rafīts Kaksis	-	-	0,302
<b>O</b>	6H <sub>2</sub> O = O <sub>2</sub> <sup>(g)</sup> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	1,2288	+1,48466	1,0865
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O = O <sub>2</sub> <sup>2</sup> <sub>aq</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	1,2764	+1,58416	1,0829
	4H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	1,776	+2,08366	1,6855
	<b>H</b> <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sub>aq</sub> + 2H <sub>2</sub> O = O <sub>2</sub> <sub>aq</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> University Alberta	0,6945	0,8477	0,4495
	<b>H</b> OO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O = O <sub>2</sub> <sub>aq</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Kaksis	-	-	0,07587
<b>N</b>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup> = NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ; Suchotina	0.01	0,060162	-0,33804
	HNO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O = NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	1,63	1,93765	1,53945
	NO <sup>(g)</sup> + 6H <sub>2</sub> O = NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	0.96	1,26765	0,86945
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 13H <sub>2</sub> O = NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 10H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> ; Suchotina	0,87	1,139027	0,740827
<b>Br</b>	2Br <sup>-</sup> = Br <sub>2</sub> (aq) + 2e <sup>-</sup> ; CRC	1.0873	1,18896	0,79076
<b>Bi</b>	BiO <sup>+</sup> + 6H <sub>2</sub> O = BiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Suchotina	1.80	2,210645	1,812445
<b>Mn</b> H <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> + 12H <sub>2</sub> O = MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	1.51	1,858848	1,460648
<b>H<sub>2</sub>O</b>	MnO <sub>2</sub> ↓ + 4OH <sup>-</sup> = MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3e <sup>-</sup> ; Suchotina	0.603	0,635997	0,237797
<b>OH</b>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ; Suchotina	0.558	0,65966	0,26146
<b>Pb</b> <b>S</b>	Pb <sup>2+</sup> + 6H <sub>2</sub> O = PbO <sub>2</sub> (s) + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	1.455	1,865645	1,467445
	H <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O = SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Suchotina	0.172	0,428153	0,029953
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup> = SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ; Suchotina	-0.93	-0,87984	-1,27804
	S <sup>2-</sup> = S(s) + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	-0.48	-0,37834	-0,77654
	H <sub>2</sub> S + 2H <sub>2</sub> O = S(s) + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	0.141	0,345655	-0,05254
	2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Suchotina	0.08	0.18166	-0.2165
<b>Fe</b>	Fe <sup>2+</sup> = Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup>	0,769	0,8707	0,4725
<b>Ag</b>	Ag(s) = Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	0.799	0.90066	0,5025
<b>I</b>	2Ag(s) + 2OH <sup>-</sup> = Ag <sub>2</sub> O(s) + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ; Suchotina	0.345	0,395162	-0,00304
<b>Cu</b>	3I <sup>-</sup> = I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	0,6276	0,72926	0,33106
<b>F</b>	Cu(Hg) = Cu <sup>2+</sup> + (Hg) + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	0,3435	0,44516	0,04696
<b>Cl</b>	2F <sup>-</sup> = F <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	2.87	2.97166	2.5735
	2Cl <sup>-</sup> = Cl <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	1,358	1,45966	1,06146
<b>Cr</b>	Cl <sub>2</sub> (g) + 4H <sub>2</sub> O = 2HOCl + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	1.63	1,93765	1,53945
	2Cr <sup>3+</sup> + 21H <sub>2</sub> O = Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	1.33	1,7921	1,3939
<b>C</b>	Cr <sup>3+</sup> + 11H <sub>2</sub> O = HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 7H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	1,20	1,6793	1,2811
<b>Cr</b>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O = 2CO <sub>2</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Suchotina	-0.49	-0.28534	-0.6835
<b>Zn</b>	Cr = Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ; Suchotina	-0,744	-0.64234	-1.0405
<b>Al</b>	Zn = Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ; Kortly, Shucha	-0,7628	-0,66114	-1,0593
<b>H, C</b>	Ubiquinol + 2H <sub>2</sub> O = Ubiquinone + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,459	0,664	0,2656
	Succinate <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O = Fumarate <sup>2-</sup> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,445	0,650	0,2516
	Ascorbic Acid + 2H <sub>2</sub> O = C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,390	0,595	0,1965
	glycolate + 2H <sub>2</sub> O = Glyoxylate + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,324	0,529	0,1305
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O = CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + H <sup>-</sup>	0,190	0,343	-0,0550
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> + 42H <sub>2</sub> O = 30H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 6HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 24e <sup>-</sup> ; Kaksis	0,0701	0,2590	-0,1392

Reakcijā  $O_{2aq} + 2H_{2aq} \Rightarrow 2H_2O$ ;  $2\Delta G_{HessH_2O_{aq}} = 2G_{H_2O} - (2G_{H_{2aq}} + G_{O_{2aq}}) = (2 \cdot 0 - (2 \cdot 103 + 330)) / 2 = 2 \cdot -268$  kJ/mol;

Skābekļa pus reakcija:  $O_{2aq} + 4H_3O^+ + 4e^- \Leftrightarrow 6H_2O$  standarta potenciāls  $E^{\circ}_{O_2} = 1,485$  Volti producē ūdeni:

$E_{O_2} = E^{\circ}_{O_2} + 0,0591/4 \cdot \log([O_{2aq}] \cdot [H_3O^+]^4 / [H_2O]^6) = 1,485$  V + 0,0148 • log([O<sub>2</sub><sub>aq</sub>] • [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sup>4</sup> / [H<sub>2</sub>O]<sup>6</sup>) ar četrām

ūdeņraža Nernsta pus reakcijām:  $4(Pt)H + 4H_2O \Leftrightarrow 4H_3O^+ + 4(Pt) + 4e^-$ ;  $E^{\circ}_H = 0,10166$  V dod brīvās enerģijas

izmaiņu  $\Delta G_{eq} = (E^{\circ}_H - E^{\circ}_{O_2}) \cdot F \cdot 4 = (0,10166 - 1,485) \cdot 96485 \cdot 4 = -1,383 \cdot 96485 \cdot 4 / 1000 = -533,9 = 2 \cdot 266,94$  kJ/mol

ūdens veidošanā  $O_{2aq} + 4(Pt)H \Rightarrow 2H_2O$  no elementu enerģijām  $G_{H(Pt)} = 51$  kJ/mol,  $G_{O_{2aq}} = 330$  kJ/mol saturā:

Zinot līdzsvara vērtību  $\Delta G_{eq2H_2O} = 2G_{H_2O} - 4G_{(Pt)H} - G_{O_{2aq}} = 2 \cdot 0 - (4 \cdot G_{(Pt)H} + 329,68) = -533,9 = 2 \cdot -266,94$  kJ/mol,

metāla brīvā enerģija ir  $G_{H(Pt)} = (2G_{H_2O} - \Delta G_{eq2H_2O} - G_{O_{2aq}}) / 4 = (2 \cdot 0 + 533,886 - 329,68) / 4 = 204,2 / 4 = 51,05$  kJ/mol;

**Ox:**  $2H_3O^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_{2aq} + 2H_2O$ ;  $\Delta G_{Hess_{H_3O^+}} = G_{H_{2aq}} + 2G_{H_2O} - (2G_{H_3O^+} + 2G_{e^-}) = 103,24 + 2 \cdot 0 - (2 \cdot 22,44 + 2 \cdot 0) = 58,36$  kJ/mol;

Grafīta elektrods oksidē ūdeņradi atbrīvojot (Pt) kristāla režģi  $E^{\circ}_{H_3O^+} = 58,36 \cdot 1000 / 96485 / 2 = 0,302$  V

**Red** Nernsta :  $2H(Pt) + 2H_2O \Leftrightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$ ; oksidēšanas pus reakcijas standarta potenciāls  $E^{\circ}_H = 0,1016$  V;

**Ox+Red** summa  $2H_3O^+ + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow H_{2aq} + 2H_2O$ ;  $H(Pt) + 2H_2O \Leftrightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$ ;

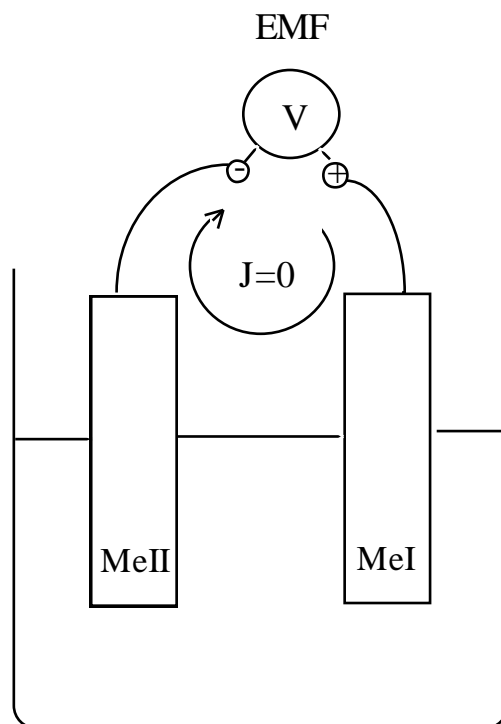
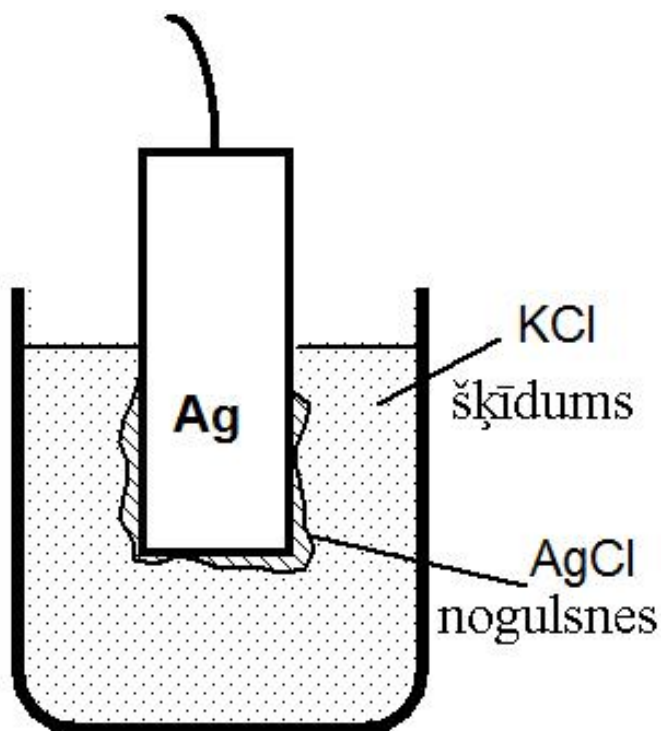
ir metāla **H(Pt)** ūdeņraža patvaļīgas šķīdības līdzsvars  $2H(Pt) + H_2O \Leftrightarrow H_{2aq}$ ;

$\Delta E^{\circ}_{Hess_{sp_{H(Pt)}}} = E^{\circ}_H + E^{\circ}_{H_2O_{ox}} = 0,10166 - 0,302 = -0,2$  V;  $\Delta G_{Hess_{sp_{H(Pt)}}} = \Delta E^{\circ}_{H(Pt)} \cdot F \cdot 2 = -0,2 \cdot 96485 \cdot 2 = -38,6$  kJ/mol;

$\Delta G_{Hess_{sp_{H(Pt)}}} = G_{H_{2aq}} - 2G_{H(Pt)} - G_{H_2O} = 103,24 + 2 \cdot G_{(Pt)} - 2 \cdot 51,05 - 0 = 1,14$  kJ/mol .

Metāls/tā nešķīstošā sāls/jons II-tipa elektrod

Sudraba /sudraba hlorīds/hlorīda jons II-tipa elektrod  
būvēts no sudraba metāla, AgCl nešķīstošās sāls nogulsnēm un



$K^+Cl^-$  šķīduma ar  $Cl^-$  pret joniem AgCl nešķīstošajā sāli.

Red-oks pus reakcija ir:  $AgCl + e^- \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$

Nernsta vienādojums:  $E_{Ag/AgCl} = E_{oAgCl} - 0.0591 \cdot \log [Cl^-]$

Elektriskā potenciāla mērījumi voltc  
ar elektrodu pāri ir  
**Elektro Dzinēja Spēks.**

Praksē II-tipa elektrod ir salīdzināšanas elektrod,  
jo potenciāla lielumu nosaka vienīgi hlorīda jonu koncentrācija.

Hlorīda koncentrācija ir precīzi kontrolēta instrumentālo pielietojumu tehnoloģijās.

Starp diviem elektrodēm MeI (indikatora elektrodu) un MeII (salīdzināšanas elektrodu)  
noslēgtā elektriskā ķēdē savienotiem

var aprēķināt MeI indikatora elektroda potenciālu EI kā summu:  $EI = EDS + EII$ .

Indikatora elektrod EI – ietekmē šķīduma reaktivitāte - pētāmais elektrod.

Standarta salīdzināšanas elektrod ir  $EII = \text{konstants}$ , jo hlorīda koncentrācija konstanta  
nav reaktivitātes ar pētāmo šķīdumu.

Nernsta potenciāla studijas  $5(\text{Pt})\text{H} + \text{MnO}_4^-$  uzskaitot hidroksioniju  $\text{H}_3\text{O}^+$  un ūdeni  $\text{H}_2\text{O}$ .

Oksidētāja reducēšanas inversais Nernsta potenciāls:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $E^\circ_{\text{MnO}_4} = 1.86 \text{ V}$ .

Reducētāja oksidēšanas Nernsta potenciāls:  $5(\text{Pt})\text{H} + 5\text{H}_2\text{O} = 5\text{H}_3\text{O}^+ + 5e^-$ ;  $E^\circ_{\text{H}} = 0,10166 \text{ V}$

Elektronu balansēšana  $+ne^- = 5e^- = -ne^-$  summārajā Red-Ox reakcijā:  $5(\text{Pt})\text{H} + \text{MnO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

$$E_{\text{MnO}_4} = -E^\circ + \frac{0.0591}{4} \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{O}]^{12} \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8} = -1.86 \text{ V} + \frac{0.0591}{4} \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{O}]^{12} \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}; [\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M} = \frac{996 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}}$$

$$E_{\text{H}} = E^\circ_{\text{H}} + 0,0591 \cdot \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 0,10166 \text{ V} + 0,0591 \cdot \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} ;$$

Viela	$\Delta H^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$	$\Delta S^\circ_{\text{H}}, \text{J/mol}$	$\Delta G^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$
$\text{H}_2\text{O}$	-285,85	69,9565	-237,191
$\text{H}_2\text{O}$	<b>-286,65</b>	<b>-453,188</b>	<b>-151,549</b>
$\text{H}_3\text{O}^+$	-285,81	-3,854	-213,274
$\text{H}_2(\text{aq})$	23,4	-130	99,13
$\text{MnO}$	-541,4	-191,2	-447,2
$\text{Mn}^{2+}$	-220,8	-73,6	-228,1

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{Mn}^{2+}} + 7\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 3\Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^\circ_{\text{MnO}_4^-} - 5\Delta G^\circ_{(\text{Pt})\text{H}} = -1049 \text{ kJ/mol}$$

$$-228,1 + 7 \cdot (-237,191) - (3 \cdot (-213,2746) - 447,2 + 5 \cdot 99,13/2) = -1049 \text{ kJ/mol}$$

Biochem. Thermodyn, Alberty, 2006, Massachusetts Technology Inst.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2010, D.Lide

$$\Delta G_{\text{eq}} = -800 \text{ kJ/mol}; \Delta G_{\text{Hess}} = -1049 \text{ kJ/mol}$$

izteiksmē  $5(\text{Pt})\text{H} + \text{MnO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$  kā absolūti

lielumi  $|\Delta G_{\text{eq}} = -800 \text{ kJ/mol}| < |\Delta G_{\text{Hess}} = -1049 \text{ kJ/mol}|$ ;

Ūdens koncentrācija  $[\text{H}_2\text{O}]^{12}$  pakāpē 12 ir iekļauta standarta potenciāla vērtībā  $E^\circ = 1,51 \text{ V}$  kā logaritms:

$$E^\circ_{\text{MnO}_4} = E_0 + 0,0591/5 \cdot \log(1/[\text{H}_2\text{O}]^{12}) = 1,51 + 0,0591/5 \cdot \log(1/55,3^{12}) = 1,76 + 0,10166 = 1,859 \text{ V};$$

$$\Delta G_{\text{eqOxRed}} = (E^\circ_{\text{H}} + E^\circ_{\text{MnO}_4}) \cdot F \cdot 5 = (0,10166 - 1.86) \cdot 96485 \cdot 5 = -1,758 \cdot 96485 \cdot 5 = -848 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp(-\Delta G_{\text{eqOxRed}}/R/T) = \exp(848,3/8,3144/298,15) = \exp(342,2) = 4,08 \cdot 10^{148};$$

Eksotermiska un eksoergiska  $\text{MnO}_4^-$  reducēšanas ar metālisku  $5(\text{Pt})\text{H}$  Hesa brīvās

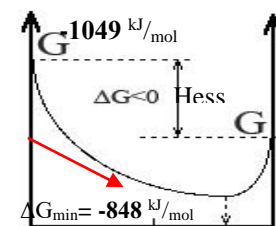
enerģijas izmaiņa negatīva  $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G_{\text{OxRed}} = -1049 \text{ kJ/mol}$ , bet minimizējas

sasniedzot līdzsvara maisījumu  $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -848 \text{ kJ/mol}$ ;

$$4,08 \cdot 10^{148} = K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^7 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[(\text{Pt})\text{H}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3};$$

Brīvās enerģijas izmaiņas minimums  $\Delta G_{\text{min}}$  ir Prigožina atraktors. Brīvās enerģijas

izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.



5A+B+3C 50% D+8E

izejviela  $5(\text{Pt})\text{H} + \text{MnO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$

produkti  $\text{Mn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$

**Nernsta potenciāla  $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$  red-oks sistēmas acidozes oksidatīvā stresa bioķīmiskais mehānisms**  
(pastiprinoties oksidētāja spēkam potenciāla E vērtībā)

Piezīme: Oksidatīvā stresā norisinās **neenzimātiskas** oksidēšanās reakcijas daudzveidīgos ķēdes reakciju un paralēlos produktos, sagraujot organismu! Iznīcinoši bīstami dzīvībai!

Ūdens vidē (asins plazmā) skābeklis ir stiprs oksidētājs **1,485 V** atbilstoši pus reakcijai:

$$G_{\text{O}_2(\text{aq})} = G_{\text{O}_2(\text{gas})} + G_{\text{O}_2(\text{šķ})} = 303,1 + 26,58 = 330 \text{ kJ/mol}; \text{O}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}$$

oksidētā forma brīvie elektroni reducētā forma

$$G_{\text{H}_3\text{O}^+} + \text{OH}^- = G_{\text{H}_3\text{O}^+} + G_{\text{OH}^-} = 22,44 + 77,36 = 99,8 \text{ kJ/mol of } \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-;$$

Bioķīmija skābekļa  $\text{O}_2(\text{aq})$  brīvo enerģijas saturu  $G_{\text{O}_2(\text{aq})} = 329,7 \text{ kJ/mol}$  samazina līdz  $G_{\text{O}_2(\text{Bio})} = 78,08 \text{ kJ/mol}$ .

Arteriālo asiņu koncentrācija  $[\text{O}_2(\text{aq})] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  un pH=7,36 koncentrācija  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,36} \text{ M}$ .

$$E_{\text{O}_2} = E^\circ + 0,0591/4 \cdot \log([\text{O}_2(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4 / [\text{H}_2\text{O}]^6) = 1,485 + 0,0591/4 \cdot \log(6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7,36 \cdot 4} / 55,346^6) = 0,833 \text{ Volti.}$$

$$\text{Samazināts } \Delta E_{\text{arterial}} = E^\circ - E_0 = 1,485 - 0,833 = -0,652 \text{ V}; \Delta G_{\text{arterial}} = \Delta E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F \cdot n = -0,652 \cdot 96485 \cdot 4/1000 = -251,6 \text{ kJ/mol.}$$

Šķīdība nulles vērtību  $\text{O}_2(\text{gas}) \text{ AIR} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Aquaporins}} \text{O}_2(\text{Blood})$  palielina produktu līmeni  $G_{\text{O}_2(\text{šķ})} = 26,58 \text{ kJ/mol}$ :

$$\frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{[\text{O}_2(\text{gas})] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{šķ}} = 2,205 \cdot 10^{-5}. G_{\text{O}_2(\text{šķ})} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{šķ}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(2,205 \cdot 10^{-5}) = 26,58 \text{ kJ/mol.}$$

Brīvo enerģiju protolīze samazina  $G_{\text{O}_2(\text{arteriāla})} = G_{\text{O}_2(\text{aq})} + G_{\text{O}_2(\text{šķ})} + \Delta G_{\text{arteriāla}} = 303,1 + 26,58 - 251,6 = 78,08 \text{ kJ/mol}$  un skābeklis kļūst uguns drošs bioķīmiskais oksidants, veidojot **arteriālo koncentrāciju**  $[\text{O}_2(\text{aq})] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  kā bioenerģētiski drošu uzturētu izooksijas normu. [3];

1) Ūdens 55,346 M samazina potenciālu no **1,485 V** uz klasisko standartu **1,383 V** par **-0,155 V = ΔE<sub>H2O</sub>**.

$$E_{O_2} = E^{\circ}_{O_2} + 0,0591/4 \cdot \log(1/[H_2O]^6) = 1,485 + 0,01478 \cdot \log(1/55,346^6) = 1,383 \text{ V};$$

2) Paskābināšana H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 10 reizes potenciālu un brīvās enerģijas saturu palielina par ΔE<sub>H3O+</sub> = **0,05912 V**;

$$\Delta E_{H_3O^+} = 0,01478 \cdot \lg([H^+]^4) = 0,05912 \text{ V un } \Delta G_{\max} = \Delta E_{H_3O^+} \cdot F \cdot n = 0,05912 \cdot 96485 \cdot 4/1000 = 22,817 \text{ kJ/mol};$$

3) Gaisa 20,95% aizvietojot ar 100% skābekļa [O<sub>2</sub>aq] koncentrācija 5 reizes lielāka palielina potenciālu par

$$\Delta E_{O_2 100\%} = 0,01478 \cdot \lg(100\% [O_{2\text{aq}}]) = 0,01478 \cdot \lg(5) = +0,0103 \text{ V. Brīvās}$$

enerģijas saturs palielinās par ΔG<sub>max</sub> = ΔE<sub>H3O+</sub> · F · n = 0,01033 · 96485 · 4/1000 = **3,987 kJ/mol** . [6. lapas puse](#):

Lielā oksidatīvā stresa un tehnoloģisko briesmu dēļ 1972. gadā slēdza NASA Apollo projektu.

Kuras koncentrācijas ūdens [H<sub>2</sub>O], oksidētāja [Ox], reducētāja [Red], skābes [H<sup>+</sup>] izmaiņas samazina brīvās enerģijas saturu vai palielina brīvās enerģijas saturu oksidētājam? Kā potenciāla E<sub>o</sub> izmaiņas ietekmē brīvās enerģijas saturu oksidētājos un reducētājos! Kad saturs palielinās un kad saturs samazinās?

Skābekļa šķīdības Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņa Hesa likumā ir eksotermiska, endoerģiska



$$\Delta G_H = \Delta G^{\circ}_{H_2O} + \Delta G^{\circ}_{O_{2\text{aq}}} - \Delta G^{\circ}_{H_2O} - \Delta G^{\circ}_{O_{2\text{g}}}$$

$$= 16,4 - (0 - 151,549) = 168 \text{ kJ/mol endoerģiska;}$$

$$\Delta G_{\text{šķ}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{šķ}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(2,205 \cdot 10^{-5}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot 6,414 = 26,58 \text{ kJ/mol } [O_2]$$

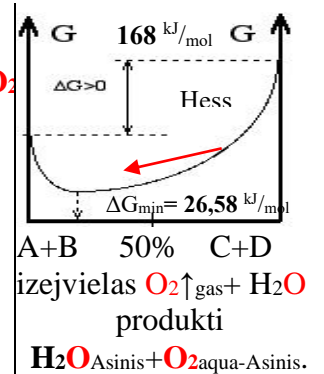
šķīdības Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ir pozitīva ΔG<sub>Hess</sub> = ΔG<sub>šķīdība</sub> = **168 kJ/mol**,

bet minimizējas sasniedzot šķīdības līdzsvara maisījumu ΔG<sub>min</sub> = ΔG<sub>šķ</sub> = **26,58 kJ/mol**

$$K_{\text{šķ}} = \frac{[O_{2\text{aq}}]}{[O_{2\text{g}}][H_2O]} = 2,205 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,66}$$

Brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG<sub>min</sub> ir Prigožina atraktors.

Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars. [53. lapas puses](#):



Nulles osmolārā C<sub>osm</sub> = 0 M un jonu spēka I = 0 M destilētā ūdenī no gaisa 20,95% šķīdība ir:

$$[O_{2\text{ūdens}}] = K_{\text{šķ}} \cdot [O_{2\text{g}}] \cdot [H_2O] = 2,205 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2095 \cdot 55,3 = 2,5567 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

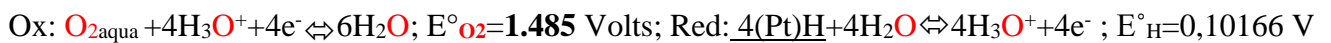
ELSEVIER, Rotating Electrode Method and Oxygen reduction Electrocatalysts, 2014, p.1-31,

1. WeiXinga, MinYinb, QingLvb, YangHub, ChangpengLiub, JiujunZhangc. Tīra 1 atm mol daļa ir [O<sub>2</sub>g] = 1.

Osmolārā C<sub>osm</sub> = 0,305 M, jonu spēka I = 0,25 M, gaisa skābekļa 20,95% apstākļos izšķīst [O<sub>2</sub>aq] = **9,768 · 10<sup>-5</sup> M**.

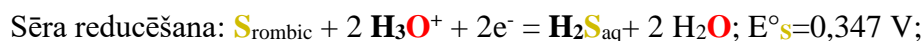
Tā pēc fizioloģiskā līdzsvara konstante ir K<sub>O2asinis</sub> = [O<sub>2</sub>aq]/[O<sub>2</sub>g] = 9,768 · 10<sup>-5</sup>/0,2095 = 4,663 · 10<sup>-4</sup> = 10<sup>-3,3314</sup>.

Arteriālo [O<sub>2</sub>aq] = 6 · 10<sup>-5</sup> M un venozo [O<sub>2</sub>aq] = 0,426 · 10<sup>-5</sup> M koncentrāciju nodrošina pK<sub>O2asinis</sub> = 3,3314 skābekļa molekulām osmozē pretēji koncentrācijas gradientam šķērsojot akvaporīnu kanalus membrānās.



$$O_{2\text{aq}} + 4(\text{Pt})H = 2H_2O; \Delta G_{\text{eq}} = (E^{\circ}_H - E^{\circ}_{O_2}) \cdot F \cdot 1 \cdot 4 = (0,10166 - 1,485) \cdot 96485 \cdot 4 = -1,28 \cdot 96485 \cdot 4/1000 = -533,9 \text{ kJ/mol};$$

Zinot līdzsvara vērtību ΔG<sub>eq2H2O</sub> = 2GH<sub>2O</sub> - 4G<sub>(Pt)H</sub> - G<sub>O2aq</sub> = 2 · 0 - (4 · G<sub>(Pt)H</sub> + 329,68) = -533,9 kJ/mol, ūdeņrsža metāla brīvā enerģija ir G<sub>H(Pt)</sub> = (2GH<sub>2O</sub> - ΔG<sub>eq2H2O</sub> - G<sub>O2aq</sub>)/4 = (2 · 0 + 533,886 - 329,68)/4 = **204,2/4 = 51,05 kJ/mol**;



$$S_{\text{rombic}} + 2(\text{Pt})H \rightleftharpoons H_2S_{\text{aq}}; \Delta G_{\text{eq}} = (E^{\circ}_H - E^{\circ}_S) \cdot F \cdot 1 \cdot 2 = (0,10166 - 0,347) \cdot 96485 \cdot 2 = -0,245 \cdot 96485 \cdot 2 = -47,3 \text{ kJ/mol};$$

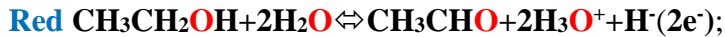
$$GH_2S_{\text{aq}} = \Delta G_{\text{Hess}H_2S} + (2GH_{\text{Pt}} + GS_{\text{rombic}}) = -47,3 + (2 \cdot -219 - 85,64) = -571 \text{ kJ/mol} . \text{ [2. lapas puse](#) .}$$

Nernsta potenciāla studijas reducējot ar vitamīnu B3 etanālu  $\text{H}_3\text{CCH}=\text{O}$  un oksidējot  $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$  etanolu



$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}}=\Delta\text{G}^\circ_{\text{H}_3\text{O}}+\Delta\text{G}^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}}+\Delta\text{G}^\circ_{\text{NADH}}-\Delta\text{G}^\circ_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}-\Delta\text{G}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}-\Delta\text{G}^\circ_{\text{NAD}^+}=159,1 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}}=32,2824+1175,5732-151,549-(75,2864+1059,11-237,191)=159,1 \text{ kJ/mol endoergiska};$$



$$\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}=0,190+0,0591/2*\log([\text{H}_2\text{O}]^2)=0,343 \text{ V};$$

Novērtētajā balansā  $n=2=m$  ar elektronu skaitu  $2e^-$   $\Delta\text{E}^\circ$  izteiksmē  $\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$  elektronu donors mīnus  $\text{E}^\circ$  elektronu akceptors, jo  $\text{NAD}^+$  akceptē elektronus no etanola:

$$\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}=0,190-0,0591/2*\log([\text{H}_2\text{O}]^2)=0,190+0,02955*\log(55,3333)=0,190+0,0515=0,343 \text{ V}; -$$

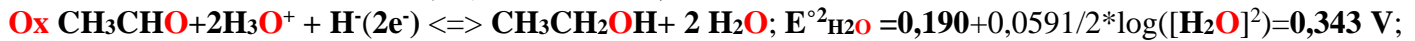
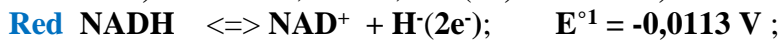
$$\Delta\text{E}^\circ=\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}-\text{E}^\circ=-0,343-(-0,0113)=0,3545 \text{ V}, n=2; \Delta\text{G}_{\text{eq}}=\Delta\text{E}^\circ\cdot\text{F}\cdot n=0,3545 \text{ V}\cdot 2 \text{ mol}\cdot 96485 \text{ C/mol}=68,4 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta\text{G}_{\text{eq}}=-\text{R}\cdot\text{T}\cdot\ln(\text{K}_{\text{eq}})=68,4 \text{ kJ/mol}; \text{K}_{\text{eq}}=\frac{[\text{NADH}]\cdot[\text{CH}_3\text{CHO}]\cdot[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NAD}^+]\cdot[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]}=e^{-\frac{\Delta\text{G}_{\text{eq}}}{\text{R}\cdot\text{T}}}=e^{-\frac{68408}{8,314\cdot 298,15}}=1,036\cdot 10^{-12}=10^{-11,985};$$



$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}}=\Delta\text{G}^\circ_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}+\Delta\text{G}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}+\Delta\text{G}^\circ_{\text{NAD}^+}-\Delta\text{G}^\circ_{\text{H}_3\text{O}}-\Delta\text{G}^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}}-\Delta\text{G}^\circ_{\text{NADH}}=-159,1 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}}=75,2864+1059,11-237,191-(32,2824+1175,5732-151,549)=-159,1 \text{ kJ/mol endoergiska};$$



Novērtētajā balansā  $n=2=m$  ar elektronu skaitu  $2e^-$   $\Delta\text{E}^\circ$  izteiksmē  $\text{E}^\circ$  elektronu donors mīnus  $\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$  elektronu akceptors, jo etanāls akceptē elektronus no  $\text{NADH}$  dotajā piemērā:

$$\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}=0,190-0,0591/2*\log([\text{H}_2\text{O}]^2)=0,190+0,02955*\log(55,3333)=0,190+0,0515=0,2415 \text{ V}$$

$$\Delta\text{E}^\circ=\text{E}^\circ-\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}=-0,113-0,2415=-0,3545 \text{ V}, n=2; \Delta\text{G}_{\text{eq}}=\Delta\text{E}^\circ\cdot\text{F}\cdot n=0,3545 \text{ V}\cdot 2 \text{ mol}\cdot 96485 \text{ C/mol}=-68,408 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta\text{G}_{\text{eq}}=-\text{R}\cdot\text{T}\cdot\ln(\text{K}_{\text{eq}})=-68,408 \text{ kJ/mol}; \text{K}_{\text{eq}}=\frac{[\text{NAD}^+]\cdot[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NADH}]\cdot[\text{CH}_3\text{CHO}]\cdot[\text{H}_3\text{O}^+]}=e^{-\frac{\Delta\text{G}_{\text{eq}}}{\text{R}\cdot\text{T}}}=e^{-\frac{-68408}{8,314\cdot 298,15}}=9,65\cdot 10^{11}=10^{11,985}.$$

Aerobā organismā  $\text{O}_{2\text{aqua}}$   $\text{NADH}$  oksidāze reda attiecību  $[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}]=10^6$ ;

$$\Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}}=68,408+\text{R}\cdot\text{T}\cdot\ln(10^6\cdot 1/1\cdot 10^{-7,36}/55,3)=68,408-86,2=-17,8\text{..... kJ/mol}.$$

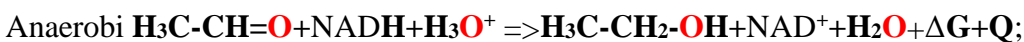
$$[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}]=10^3; \Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}}=68,408-69,08=-0,676\text{..... kJ/mol}.$$

Līdzsvars novirzīts izejvielās kā aerobā konstante  $\text{K}_{\text{eq}}=10^{-11,985}$  un ir inversa anaerobi produktos konstantē  $\text{K}_{\text{eq}}=10^{11,985}$ . Aerobā endotermiskā un endoergiskā etanola oksidēšanā Hesa likuma brīvās enerģijas izmaiņa ir pozitīva  $\Delta\text{G}_{\text{Hess}}=159\text{..... kJ/mol}$  un asimetriski negatīva etanāla anaerobai reducēšanai  $\Delta\text{G}_{\text{Hess}}=-159\text{..... kJ/mol}$ , bet minimizējas sasniedzot līdzsvaru  $\Delta\text{G}_{\text{min}}=\Delta\text{G}_{\text{eq}}=68,4\text{..... kJ/mol}$  aerobi izejvielas\_

un asimetriski anaerobi  $\Delta\text{G}_{\text{min}}=\Delta\text{G}_{\text{eq}}=-68,4\text{..... kJ/mol}$  sasniedzot līdzsvara produkti\_ maisījumu ar asimetriskām konstantēm  $10^{-11,985}=\text{K}_{\text{eq}}$  un  $10^{11,985}=\text{K}_{\text{eq}}$ .

Prigožina atraktors ir brīvās enerģijas izmaiņas absolūts minimums  $\Delta\text{G}_{\text{min}}$  sasniedzot

$$\text{līdzsvaru: } \Delta\text{G}_{\text{min}}=68,4\text{..... kJ/mol}=\left|\Delta\text{G}_{\text{eq}}\right|<\left|\Delta\text{G}_{\text{Hess}}\right|=159\text{..... kJ/mol}.$$



$$\text{reducēšana labvēlīgi } \Delta\text{G}_{\text{eq}}=\Delta\text{E}^\circ\cdot\text{F}\cdot n=-0,3545 \text{ V}\cdot 2 \text{ mol}\cdot 96485 \text{ C/mol}=-68,408\text{..... kJ/mol}.$$

Anaerobā etanola oksidēšana nelabvēlīga zemās  $\text{O}_{2\text{aqua}}$  koncentrācijas hipoksijā, bet etanāla reducēšana par etanolu labvēlīga  $[\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}]/[\text{H}_3\text{CCH}=\text{O}]=1/10$  homeostāzē ar NADH reduktāzes enzīmu kā negatīva brīvās enerģijas izmaiņa

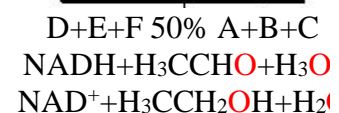
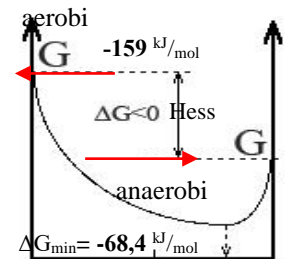
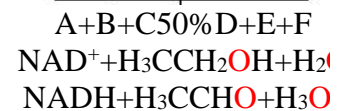
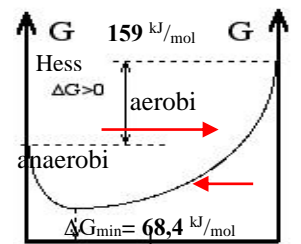
$$\Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}}=-27,86\text{..... kJ/mol}$$

Anaerobā attiecība homeostāzē virs c labvēlīga reducēšanai:

$$\Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}}=-68,41+8,3144\cdot 298,15\cdot\ln(\text{K}_{\text{Homeostāze}})=-68,41+40,54=-27,86\text{..... kJ/mol}$$

$$\Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}}=-68,41+8,3144\cdot 298,15\cdot\ln\left(\frac{1}{10}\cdot\frac{1}{10}\cdot\frac{55,333}{10^{-7,36}}\right)=-27,86 \text{ kJ/mol}; \text{K}_{\text{Homeostāze}}=\frac{[\text{NAD}^+]\cdot[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NADH}]\cdot[\text{CH}_3\text{CHO}]\cdot[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+]=1/770; \Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}}=68,408+8,3144\cdot 298,15\cdot\ln(700/1\cdot 1/1\cdot 55,3457/10^{-7,36})=0,028 \text{ kJ/mol}.$$



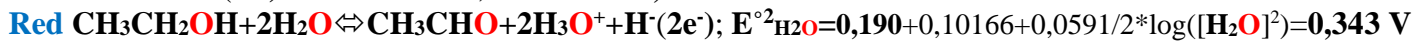


Nernsta potenciāla studijas reducējot ar vitamīnu B<sub>3</sub> etanālu H<sub>3</sub>CCH=O un oksidējot H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>OH etanolu



$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}} = \Delta\text{G}^\circ_{\text{H}_3\text{O}} + \Delta\text{G}^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}} + \Delta\text{G}^\circ_{\text{NADH}} - \Delta\text{G}^\circ_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} - \Delta\text{G}^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta\text{G}^\circ_{\text{NAD}^+} = 159,1 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}} = 32,2824 + 1175,5732 - 151,549 - (75,2864 + 1059,11 - 237,191) = 159,1 \text{ kJ/mol endoergiska};$$

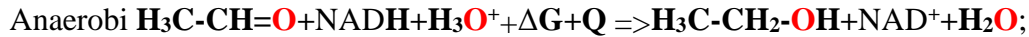


Novērtētajā balansā  $n = 2 = m$  ar elektronu skaitu  $2\text{e}^- \Delta\text{E}^\circ$  izteiksmē  $\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$  elektronu donors mīnus  $\text{E}^\circ$  elektronu akceptors, jo  $\text{NAD}^+$  akceptē elektronus no etanola dotajā piemērā:

$$\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 0,190 - 0,0591/2 * \log([\text{H}_2\text{O}]^2) = 0,190 + 0,02955 * \log(55,3333) = 0,190 + 0,0515 = 0,343 \text{ V}$$

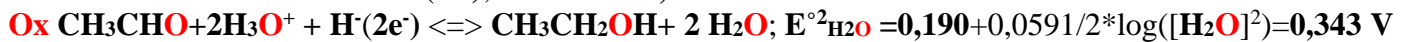
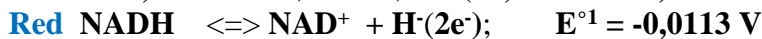
$$\Delta\text{E}^\circ = \text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \text{E}^\circ = 0,343 - (-0,0113) = 0,3545 \text{ V}, n=2; \Delta\text{G}_{\text{eq}} = \Delta\text{E}^\circ \cdot \text{F} \cdot n = 0,3545 \text{ V} \cdot 2 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C/mol} = 68,408 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\text{G}_{\text{eq}} = -\text{R} \cdot \text{T} \cdot \ln(\text{K}_{\text{eq}}); \quad \text{K}_{\text{eq}} = \frac{[\text{NADH}] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NAD}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = e^{-\frac{\Delta\text{G}_{\text{eq}}}{\text{R} \cdot \text{T}}} = e^{-\frac{68408}{8,314 \cdot 298,15}} = 1,036 \cdot 10^{-12} = 10^{-11,985}$$



$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}} = \Delta\text{G}^\circ_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} + \Delta\text{G}^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta\text{G}^\circ_{\text{NAD}^+} - \Delta\text{G}^\circ_{\text{H}_3\text{O}} - \Delta\text{G}^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}} - \Delta\text{G}^\circ_{\text{NADH}} = -159,1 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta\text{G}_{\text{Hess}} = 75,2864 + 1059,11 - 237,191 - (32,2824 + 1175,5732 - 151,549) = -159,1 \text{ kJ/mol endoergiska};$$



Novērtētajā balansā  $n = 2 = m$  ar elektronu skaitu  $2\text{e}^- \Delta\text{E}^\circ$  izteiksmē  $\text{E}^\circ$  elektronu donors mīnus  $\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$  elektronu akceptors, jo etanāls akceptē elektronus no  $\text{NADH}$  dotajā piemērā:

$$\text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 0,190 - 0,0591/2 * \log([\text{H}_2\text{O}]^2) = 0,190 + 0,02955 * \log(55,3333) = 0,190 + 0,0515 = 0,2415 \text{ V}$$

$$\Delta\text{E}^\circ = \text{E}^\circ - \text{E}^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -0,113 - 0,2415 = -0,3545 \text{ V}, n=2; \Delta\text{G}_{\text{eq}} = \Delta\text{E}^\circ \cdot \text{F} \cdot n = -0,3545 \text{ V} \cdot 2 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C/mol} = -68,408 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\text{G}_{\text{eq}} = -\text{R} \cdot \text{T} \cdot \ln(\text{K}_{\text{eq}}); \quad \text{K}_{\text{eq}} = \frac{[\text{NAD}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NADH}] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = e^{-\frac{\Delta\text{G}_{\text{eq}}}{\text{R} \cdot \text{T}}} = e^{-\frac{-68408}{8,314 \cdot 298,15}} = 9,65 \cdot 10^{11} = 10^{11,985}$$

Aerobā organismā  $\text{O}_{2\text{aqua}}$   $\text{NADH}$  oksidāze reda attiecību  $[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}] = 10^6$ ;

$$\Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}} = 68,408 + \text{R} \cdot \text{T} \cdot \ln(10^6 * 1/1 * 10^{-7,36}/55,3) = 68,408 - 86,2 = -17,8 \dots \text{kJ/mol}.$$

$$[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}] = 10^3; \Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}} = 68,408 - 69,08 = -0,676 \dots \text{kJ/mol}.$$

Līdzsvars novirzīts izejvielās kā aerobā konstante  $\text{K}_{\text{eq}} = 10^{-11,985}$  un ir asimetriska anaerob produktos konstantē  $\text{K}_{\text{eq}} = 10^{11,985}$ . Aerobā endotermiskā un endoergiskā etanola oksidēšanai

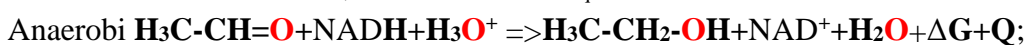
Hesa likuma brīvās enerģijas izmaiņa ir pozitīva  $\Delta\text{G}_{\text{Hess}} = 159 \dots \text{kJ/mol}$  un asimetriski negatīva etanāla anaerobai reducēšanai  $\Delta\text{G}_{\text{Hess}} = -159 \dots \text{kJ/mol}$ , bet minimizējas sasniedz

līdzsvaru  $\Delta\text{G}_{\text{min}} = \Delta\text{G}_{\text{eq}} = 68,4 \dots \text{kJ/mol}$  aerobi izejvielas\_

un asimetriski anaerobi  $\Delta\text{G}_{\text{min}} = \Delta\text{G}_{\text{eq}} = -68,4 \dots \text{kJ/mol}$  sasniedzot līdzsvara produkti maisījumu ar asimetriskām konstantēm  $10^{-11,985} = \text{K}_{\text{eq}}$  un  $10^{11,985} = \text{K}_{\text{eq}}$ .

Prigožina atraktors ir brīvās enerģijas izmaiņas absolūts minimums  $\Delta\text{G}_{\text{min}}$  sasniedzot

$$\text{līdzsvaru: } \Delta\text{G}_{\text{min}} = 68,4 \dots \text{kJ/mol} = |\Delta\text{G}_{\text{eq}}| < |\Delta\text{G}_{\text{Hess}}| = 159 \dots \text{kJ/mol}.$$



$$\text{reducēšana labvēlīgi } \Delta\text{G}_{\text{eq}} = \Delta\text{E}^\circ \cdot \text{F} \cdot n = -0,3545 \text{ V} \cdot 2 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C/mol} = -68,408 \dots \text{kJ/mol}$$

Anaerobā etanola oksidēšana nelabvēlīga zemās  $\text{O}_{2\text{aqua}}$  koncentrācijas hipoksijā, bet etanāli reducēšana par etanolu labvēlīga  $[\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}]/[\text{H}_3\text{CCH=O}] = 1/10$  homeostāzē ar  $\text{NAI}$

reduktāzes enzīmu kā negatīva brīvās enerģijas izmaiņa

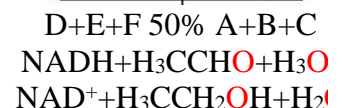
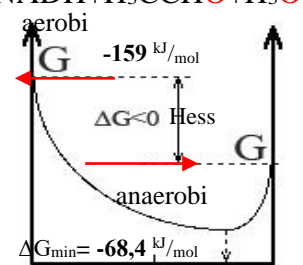
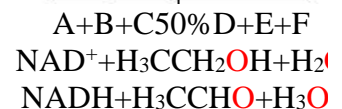
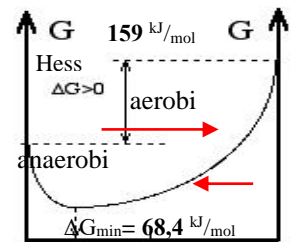
$$\Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}} = -27,86 \dots \text{kJ/mol}$$

Anaerobā attiecība homeostāzē virs  $[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+] = 10$  labvēlīga reducēšanai:

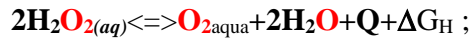
$$\Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}} = -68,41 + 8,3144 * 298,15 * \ln(\text{K}_{\text{Homeostāze}}) = -68,41 + 40,54 = -27,86 \dots \text{kJ/mol}$$

$$\Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}} = -68,41 + 8,3144 * 298,15 * \ln\left(\frac{1}{10} \frac{1}{10} \frac{55,333}{10^{-7,36}}\right) = -27,86 \text{ kJ/mol}; \quad \text{K}_{\text{Homeostāze}} = \frac{[\text{NAD}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NADH}] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+] = 1/770; \Delta\text{G}_{\text{Homeostāze}} = 68,408 + 8,3144 * 298,15 * \ln(700/1 * 1/1 * 55,3457/10^{-7,36}) = 0,028 \text{ kJ/mol}.$$



Liela ātruma protolīzes peroksīda jonu sadursmē  $\text{HOO}^\bullet \gg \text{OOH}$  ir liela  $E_a = 79000 \text{ J/mol}$  aktivācijas enerģija un jonu  $\text{HOO}^\bullet \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$  sadursmē aktivācijas enerģija ir maza  $E_a = 29 \text{ J/mol}$ . Producējot  $\omega = 6$ ,  $\omega = 3$  taukskābes, skābekli, ūdeni un siltumu:



$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{O}_2} + 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = 16,40 + 2 * (-237,191) - (2 * -134,03) = -189,9 \dots \dots \text{kJ/mol} \text{ eksoerģiski}$$

$$\Delta G_{\text{HessAlberty}} = G^\circ_{\text{O}_2} + 2G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 2G^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = 303,1 + 2 * (0) - (2 * 364,79) = -426,5/2 \text{ kJ/mol} = -213,25 \dots \dots \text{kJ/mol} \text{ eksoerģiski}$$

Viela	$\Delta H^\circ_H, \text{kJ/mol}$	$\Delta S^\circ_H, \text{J/mol}$	$\Delta G^\circ_H, \text{kJ/mol}$
$\text{H}_3\text{O}^+$	-285,81	-3,854	-213,275
$\text{O}_2(aq)$	-11,715	110,876	16,4
$\text{O}_2(aq)$	<b>-11,70</b>	<b>-94,2</b>	<b>16,40</b>
$\text{H}_2\text{O}$	-285,85	69,9565	-237,191
$\text{H}_2\text{O}$	<b>-286,65</b>	<b>-453,188</b>	<b>-151,549</b>
$\text{H}_2\text{O}_2(a)$	<b>-191,99</b>	<b>-481,688</b>	<b>-48,39</b>
$\text{H}_2\text{O}_2(a)$	-191,17	143,9	-134,03
$\text{H}_2\text{O}_2$	-237,129	69,91	-237,129

$$1. \Delta H^\circ_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}; \quad 3. \Delta G^\circ_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_H - T \cdot \Delta S^\circ_H;$$

Miščenko 1968, Himia, Leningrad

$$2. \Delta S^\circ_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}$$

$$\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{O}_2} + 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = -201,02 \dots \dots = -201,06 \dots \dots \text{kJ/mol}$$

$$= -11,7 - 2 * 286,65 - (2 * -191,99) = -201,02 \dots \dots \text{kJ/mol} \text{ eksotermiska..}$$

$$= -11,7 - 2 * 285,85 - (2 * -191,17) = -201,06 \dots \dots \text{kJ/mol}$$

Biochem Thermodynamic 2006 Massachusetts Technology institute  
University Alberta 1997.

$$3. \Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{H}^+} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -37,2 + 679,725 = 642,525 \dots \dots \text{J/mol/K}$$

$$2. \Delta S = -\Delta H_H / T = -(-201,02) / 298,15 = 674,2 \dots \dots \text{J/mol/K}; \quad \Delta S_{\text{izkļiede}} = -\Delta H_H / T = -(-201,06) / 298,15 = 674,36 \dots \dots \text{J/mol/K};$$

$$\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{O}_2} + 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = -94,2 + 2 * -453,188 - (2 * -481,688) = -37,2 \dots \dots \text{J/mol/K};$$

$$\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{O}_2} + 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = 110,876 + 2 * 69,9565 - (2 * 143,9) = -37 \dots \dots \text{J/mol/K};$$

$$2. \Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_H + \Delta S_{\text{izkļiede}} = -37,2 + 674,2 = 637 \dots \dots \text{J/mol/K} \quad \Delta S_{\text{kopējā}} = -37,011 + 674,36 = 637,35 \dots \dots \text{J/mol/K};$$

$$4. \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_H - T * \Delta S_H = -201,02 - 298,15 * -0,0372 = -189,9 \dots \dots \text{kJ/mol} \text{ exoergic} \dots \dots \text{šķontaneous} \dots \dots$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_H - T * \Delta S_H = -201,06 - 298,15 * -0,037 = -190 \dots \dots \text{kJ/mol};$$

$$T * \Delta S_{\text{kopējā}} = 0,637 * 298,15 = 189,9 \dots \dots \text{kJ/mol}; \quad T * \Delta S_{\text{kopējā}} = 0,63735 * 298,15 = 190 \dots \dots \text{kJ/mol};$$

Pus reakciju RedOx Nernsta reducēšanas un oksidēšanas elektronu balanss  $2 e^-$  pie  $\text{pH} = 7,36$ ,  $[\text{O}_{aq}] = 6 * 10^{-5} \text{ M}$

$$E_{\text{Red}} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0,0591/2 * \lg([\text{O}_{2(aq)}] * [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}]^2) = 0,899 + 0,0591/2 * \lg(6 * 10^{(-5)} * 10^{(-7,36*2)} / 1/55,3^2) = 0,2363 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ox}} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ox}} + 0,0591/2 * \lg([\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}]^4) = 2,084 + 0,0591/2 * \lg(1 * 10^{(-7,36*2)} / 55,3^4) = 1,443 \text{ V}$$

$$\text{Red: } \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^-; \quad E^\circ_{\text{Red}} = E^\circ_{\text{RedH}_2\text{O}_2} = 0,899 \text{ V} \quad \text{Albertas University classic } E_o = 0,694 \text{ V};$$

$$\text{Ox: } \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- = 4 \text{H}_2\text{O}; \quad E^\circ_{\text{Ox}} = E^\circ_{\text{OxH}_2\text{O}_2} = 2,084 \text{ V} \quad \text{Suhotina classic } E_o = 1,776 \text{ V}$$



hidroksonijam un peroksīda: anjonam:  $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 364,8 \text{ kJ/mol}; \quad G_{\text{H}_3\text{O}^+} + G_{\text{HOO}^\bullet} = 22,44 + 418,32 = 440,76 \text{ kJ/mol}$  brīvā

enerģija novērtēta attiecībā pret nulli ūdenim un oglekļa dioksīdam  $\text{CO}_{2(g)}$ :  $G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{CO}_{2(g)}} = 0 \text{ kJ/mol};$

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eqStandart}} = (E^\circ_{\text{RedH}_2\text{O}_2} - E^\circ_{\text{OxH}_2\text{O}_2}) * F * n = (0,899 - 2,084) * 96485 * 2 = (-1,185) * 96485 * 2 = -228,7 \text{ kJ/mol};$$

$$K_{\text{eqStandart}} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{aqua}} * [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aqua}}^2} = K_{\text{H}_2\text{O}_2} = \exp(-\Delta G_{\text{eq}} / R / T) = \exp(228670 / 8,3144 / 298,15) = 1,15 * 10^{40} \dots \dots$$

$$\text{Homeostāzē } \Delta G_{\text{eqBioChem}} = (E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}}) * F * n = (0,2363 - 1,443) * 96485 * 2 = (-1,206) * 96485 * 2 = -232,8 \dots \dots \text{kJ/mol};$$

$$\Delta G_{\text{Alberty}} = G_{\text{O}_2} + 2G_{\text{H}_2\text{O}} - 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 78,08 + 2 * 85,64 - 2 * 364,79 = -480,22 \text{ kJ/mol}; \quad \text{Alberty}$$

Eksotermiska, eksoerģiska  $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$  dismutēšanas Hesa brīvā enerģijas izmaiņa  $\Delta G_{\text{Alberty}}$

$\Delta G_{\text{HessAlberty}}$  ir negatīva  $-480 \dots \dots \text{kJ/mol}$ ,  $-426,5 \dots \dots \text{kJ/mol}$ , bet minimizējas

$$\Delta G_{\text{eqStandart}} = -228,7 \dots \dots \text{kJ/mol} \text{ sasniedzot līdzsvaru maisījuma konstanti}$$

$$K_{\text{eq}} = 1,15 * 10^{40} \dots \dots$$

Lešateljē princips ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums  $\Delta G_{\text{min}}$

līdzsvarā. Liela ātruma protolīzes atraktori  $\text{pH} = 7,36$ , skābeklis 20,95% gaisā atrodas

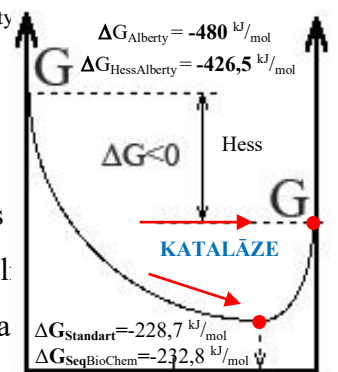
līdzsvara stāvoklī, kamēr neatgriezeniskā homeostāze turpinās, jo ir nelīdzsvara stāvoklī

Prigožina atraktors Nobela prēmija ķīmijā 1977. gadā. KATALĀZE izdzēs peroksīda

molekulas  $\text{H}_2\text{O}_2$  līdz 100%  $\omega = 6$ ,  $\omega = 3$  taukskābju C20:4 iznākumam elongācijas sintēzē,

peroksisomās. KATALĀZES reaktivitāte ir nepieciešams

neatgriezeniskas homeostāzes Brauna molekulārs dzinējs evolūcijai un izdzīvošanai.



A+A 50% B+2C  
izejvielas  $2\text{H}_2\text{O}_2(aq)$   
produkti  $\text{O}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}$

## Stikla $\text{SiO}_2 \downarrow // // \text{SiO}_2 // // \downarrow \text{SiO}_2$ membrānas elektrods un pH mērīšana

Stikla elektrods ir parasti lietotais elektrods šķīduma pH noteikšanai. Tas pieskaitāms membrānu elektrodiem, bet tā potenciāls veidojas uz silīcija dioksīda ( $\text{SiO}_2$ ) kristaliskās virsmas silīcijskābes protolīzes reakcijā  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \downarrow \text{SiO}_2\text{-SiO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . Stikla elektroda potenciāla rašanās izskaidrojama sekojoši.

Uz stikla virsmas atrodas silīcijskābes anjonu funkcionālās grupas  $\downarrow \text{SiO}_2\text{-SiO}_3^-$ . Uz plāna kristaliska stikla membrānas virsmas protonē ūdeni (piemēram, sālsskābē HCl) iestājas protolītiskais līdzsvars starp kristālisku silīcijskābi  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_3\text{H}$  un silikāta anjonu grupas  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_3^-$ . Silīcijskābe ir ūdenī nešķīstoša skābe un ļoti vājā elektrolītā:  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \downarrow \text{SiO}_2\text{-SiO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

Tā kā kristāliskai membrānai ir iekšējās virsmas līdzsvars un uz ārējās membrānas virsmas ir ārējais līdzsvars, kurš ir mainīgs no mērāmās vides  $\text{H}^+$  koncentrācijas testa eksperimentos.



Virknē saslēgtu līdzsvaru konstanšu reizinājums veido membrānas līdzsvara konstanti  $K_{\text{iekš}} \bullet K_{\text{ārj}} = K_{\text{membr}}$ :

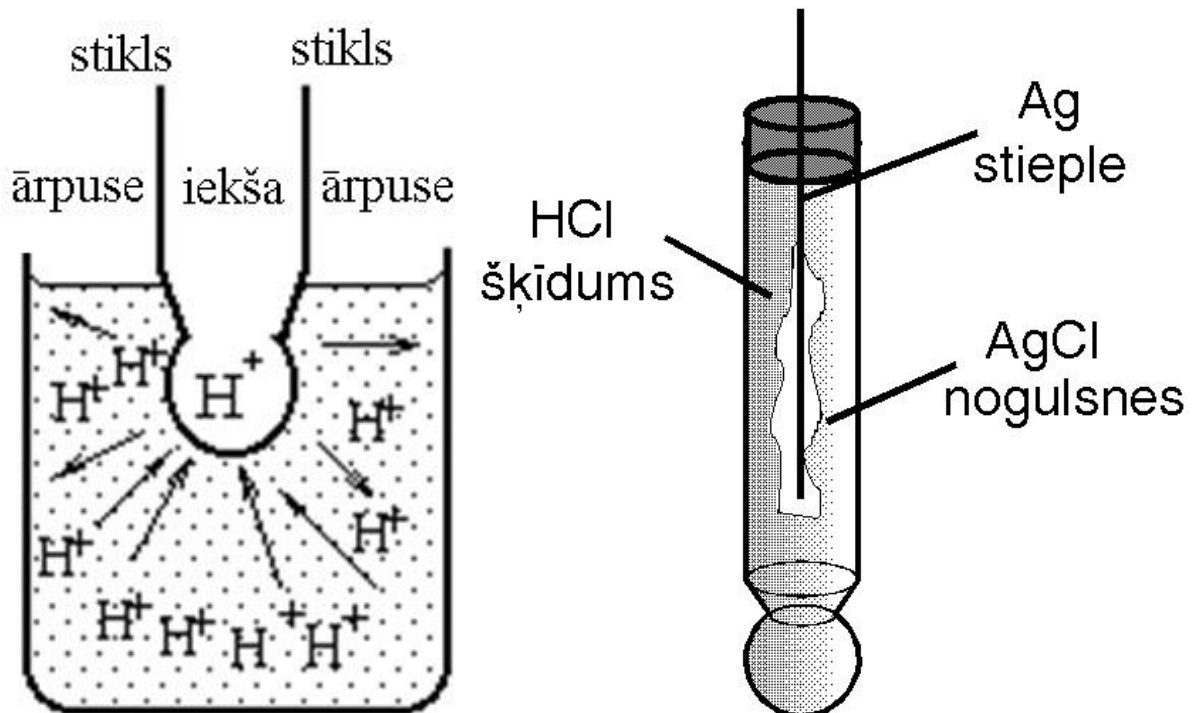
$$K_{\text{iekš}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iekš}}}; \quad K_{\text{ārj}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ārj}}}{[\text{H}_2\text{O}]}; \quad K_{\text{iekš}} \bullet K_{\text{ārj}} = K_{\text{membr}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ārj}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iekš}}};$$

$$E_{\text{membr}} = \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ārj}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iekš}}} = 0,0591 (\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ārj}} - \log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iekš}}) = E_{\text{const}} - 0,0591 \bullet \text{pH} \quad (24)$$

kur  $n=+1$  ūdeņraža jona lādiņš  $\text{H}^+$ , bet logaritms no koncentrāciju attiecības ir logaritmu no koncentrācijām starpība. Jonu koncentrācija membrānas iekšpusē mainās un ir konstanta  $E_{\text{const}} = -0,0591 \bullet \log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{iekš}}$ . Membrānas potenciāls ir atkarīgs tikai no šķīduma ūdeņraža joniem  $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{ārj}}$  vai  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ārj}}$ .

$$E_{\text{membr}} = E_{\text{const}} + 0,0591 \bullet \log[\text{H}_3\text{O}^+_{\text{outer}}] \quad (24)$$

Praktiski lietojama stikla elektroda uzbūves shēma parādīta attēlā. Stikla caurulītes galā ir izveidots plāns stikla pūslītis, kas kalpo par stikla membrānu. Stikla elektroda iekšpusē ieliets HCl šķīdums ar zināmu koncentrāciju. Ārpusi iegremdē pētāmajā šķīdumā nomēra šķīduma pH.



Stikla membrāna  $\text{HSiO}_3\text{-SiO}_2 \downarrow // // \text{SiO}_2 // // \downarrow \text{SiO}_2\text{-SiO}_3\text{H}$  un elektroda komplekts ar sudraba stiepli.

Elektrisko kontaktu ar stikla membrānu iekšējā šķīdumā iegremdē sudraba stiepli, kas izveido otrā veida elektroda potenciālu  $E_{AgCl\ iekš}$  virknē ar membrānas potenciālu  $E_{membr.} + E_{AgCl\ iekš}$ . Potenciāls ir atkarīgs tikai no ārējā – pētāmā šķīduma pH, jo sālskābes koncentrācija ir konstanta. EDS (elektro dzinēja spēku) mēra noslēgtai elektriskai ķēdei. To panāk ārējā šķīdumā iemērcot salīdzināšanas elektrodu ar standarta potenciālu  $E_{AgCl}$ . Elektriskā ķēde noslēdzas pie pH-metra kontakta spailēm:

Kopējais EDS potenciāls sastāv no 3 virknē saslēgtiem elektrodiem no 3 daļām:

- 1) stikla elektroda iekšpusē izveidotā AgCl elektroda potenciāla  $E_{AgCl\ iekš}$ ;
- 2) stikla membrānas elektrods  $E_{membr.} = E_{const.} + 0,0591 \bullet \log[H_3O^{+}_{outer}] = E_{const.} - 0,0591 \bullet pH$  (24).;
- 3) alīdzināšanas elektrods ar standarta potenciālu  $E_{AgCl}$ .

Saskaitot nemainīgo saskaitāmo daļas summā iegūst jaunu konstanti :  $E'_{const.} = (E_{AgCl} + E_{AgCl\ iekš} E_{const.})$

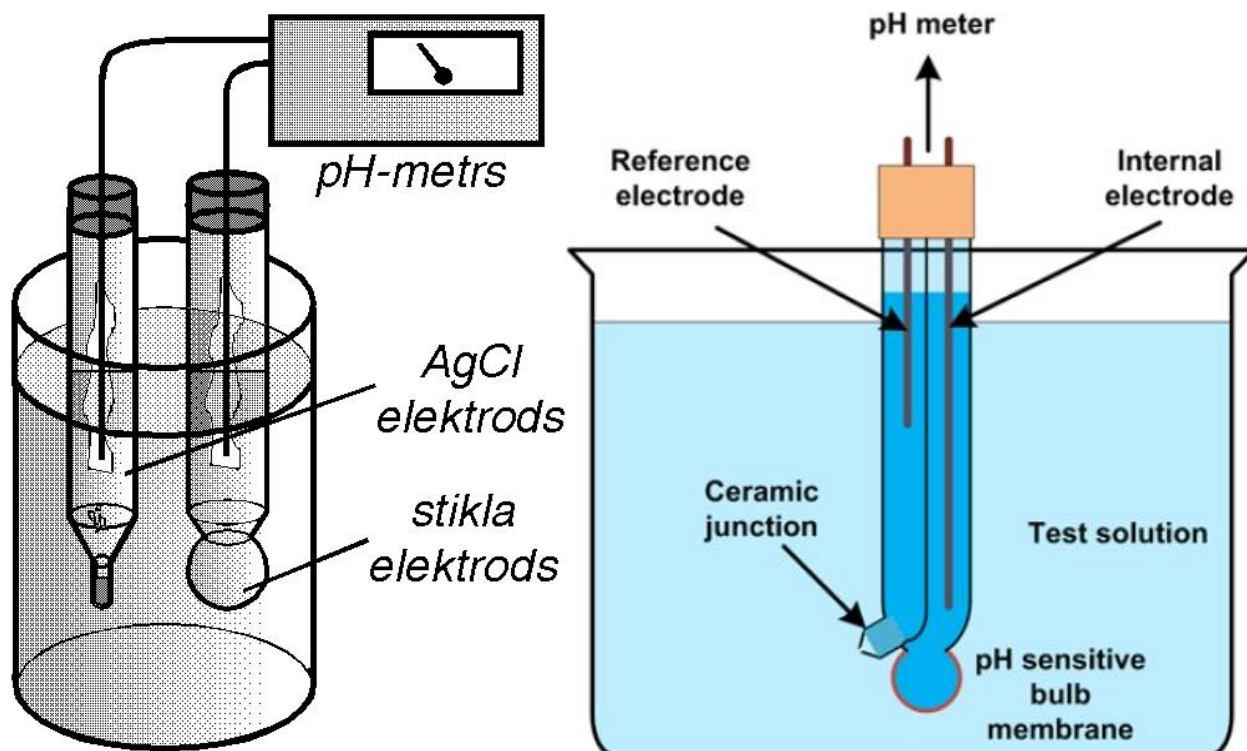
$$EDS = E_{AgCl} + E_{membr.} + E_{AgCl\ iekš.} = (E_{AgCl} + E_{AgCl\ iekš} E_{const.}) + 0,0591 \cdot \lg [H_3O^{+}_{ārēj.}] = E'_{const.} - 0,0591 \bullet pH \quad (25)$$

$$EDS = E'_{const.} - 0,0591 \bullet pH \quad (26)$$

Nomērītais elektro dzinēja spēks (EDS) ir proporcionāls ārējā šķīduma pH vērtībai.

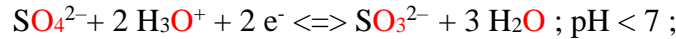
pH mērīšanai ar stikla elektrodu ir vairākas priekšrocības:

- 1) stikla elektrods ir lietojams visā nepieciešamajā pH intervālā (no pH = 0 līdz pH = 14);
- 2) mērījumi ir ļoti precīzi (līdz 0,01 pH vienībai);
- 3) mērījumi nav atkarīgi no oksidētāju, reducētāju un olbaltumvielu klātbūtnes šķīdumā;
- 4) pieslēdzot pH-metru pašrakstītājam, var nepārtraukti kontrolēt pH izmaiņas pētāmajā sistēmā.



Šķīduma pH mērīšana ar kombinēto stikla un sudraba hlorīda elektrodu EDS pāri

**Nernsta potenciāla  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$  ūdens un baziskā  $\text{OH}^-$  vidē**  
(oksidētāja spējas pasriprināšanās ar potenciāla E palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_o + 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^3) = +0,20 \text{ V} ; E^\circ = E_o - 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^3) = \mathbf{0,3545 \text{ V}} ;$$

$$E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} = E^\circ + 0,10166 + 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^3) = 0,2 + 0,10166 + 0,02955 \cdot \lg(55,3^3) = \mathbf{0,45615 \text{ V}} ;$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}} = E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3} = \mathbf{0,456 \text{ V}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3}$$

Pie  $\text{pH}=7$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$  ;  $0,02955 \cdot \lg([\text{H}_3\text{O}^+]^2/[\text{H}_2\text{O}]^3) = 0,02955 \cdot \lg(10^{-7*2}/55,3^3) = \underline{\underline{-0,56819 \text{ V}}}$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}} = \mathbf{0,456} - \underline{\underline{0,5682}} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = \mathbf{-0,1122} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_3^{2-}]} ;$$



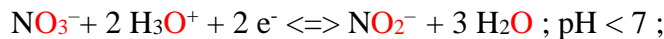
$$E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} = E^\circ + 0,10166 - 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]) = -0,93 + 0,10166 - 0,02955 \cdot \lg(55,3) = -0,981 + 0,10166 = \mathbf{-0,87984 \text{ V}} ;$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}} = E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{OH}]^2} = \mathbf{-0,87984 \text{ V}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{OH}]^2}$$

Pie  $\text{pOH}=7$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$  ;  $0,02955 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]/[\text{OH}]^2) = 0,02955 \cdot \lg(55,3/10^{-7*2}) = \underline{\underline{+0,4651975 \text{ V}}}$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}} = \mathbf{-0,8798} + \underline{\underline{0,46519763}} + 0,02955 \cdot \lg([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_3^{2-}]) = \mathbf{-0,4146} + 0,02955 \cdot \lg([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_3^{2-}]) ;$$

**Nernsta potenciāla  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$  ūdens un baziskā  $\text{OH}^-$  vidē**  
(oksidētāja spējas pasriprināšanās ar potenciāla E palielināšanos acidozē)



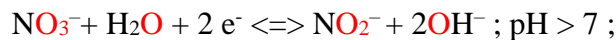
$$E^\circ = E_o + 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^3) = +0,94 \text{ V} ; E_o = E^\circ - 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^3) = 0,99 \text{ V} ;$$

$$E^\circ_{\text{NO}_3^-} = E^\circ + 0,10166 + 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^3) = 0,94 + 0,10166 + 0,02955 \cdot \lg(55,3^3) = 0,99 + 0,10166 = \mathbf{1,093 \text{ V}} ;$$

$$E_{\text{NO}_3^-} = E^\circ_{\text{NO}_3^-} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3} = \mathbf{1,093 \text{ V}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3}$$

Pie  $\text{pH}=7$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$  ;  $0,02955 \cdot \lg([\text{H}_3\text{O}^+]^2/[\text{H}_2\text{O}]^3) = 0,02955 \cdot \lg(10^{-7*2}/55,3^3) = \underline{\underline{-0,56819 \text{ V}}}$

$$E_{\text{NO}_3^-} = \mathbf{1,093} - \underline{\underline{0,5682}} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \mathbf{0,525} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-]} ;$$



$$E^\circ = E_o + 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]) = 0,01 \text{ V} = E^\circ ; E_o = E^\circ - 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]) = 0,01 + 0,02955 \cdot \lg(55,3) = 0,0615 \text{ V} ;$$

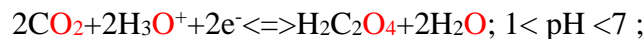
$$E^\circ_{\text{NO}_3^-} = E^\circ + 0,10166 - 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]) = 0,01 + 0,10166 + 0,02955 \cdot \lg(55,3) = 0,0615 + 0,10166 = \mathbf{0,16316 \text{ V}} ;$$

$$E_{\text{NO}_3^-} = E^\circ_{\text{NO}_3^-} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{OH}]^2} = \mathbf{0,16316 \text{ V}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{OH}]^2}$$

Pie  $\text{pOH}=7$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$  ;  $0,02955 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]/[\text{OH}]^2) = 0,02955 \cdot \lg(55,3/10^{-7*2}) = \underline{\underline{+0,46519763 \text{ V}}}$

$$E_{\text{NO}_3^-} = \mathbf{0,16316} + \underline{\underline{0,46519763}} + 0,02955 \cdot \lg([\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_2^-]) = \mathbf{0,527} + 0,02955 \cdot \lg([\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_2^-]) ;$$

**Nernsta potenciāla  $2\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ūdens vidē**  
(oksidētāja spējas pasriprināšanās ar potenciāla  $E$  palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_0 + 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^2) = -0,49 \text{ V}; E_0 = -0,49 - 0,0591/2 \cdot \lg(1/55,3^2) = -0,387 \text{ V};$$

$$E^\circ_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = E^\circ + 0,10166 + 0,0591/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^2) = -0,49 + 0,10166 - 0,02955 \cdot \lg(1/55,3^2) = \mathbf{-0,285 \text{ V}};$$

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = E^\circ_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \mathbf{-0,285 \text{ V}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Pie  $\text{pH}=7, [\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}; 0,02955 \cdot \lg([\text{H}_3\text{O}^+]^2/[\text{H}_2\text{O}]^2) = 0,02955 \cdot \lg(10^{-7 \cdot 2}/55,3^2) = \mathbf{-0,5167 \text{ V}}$

$$E_{\text{SO}_4} = \mathbf{-0,285 - 0,5167} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = \mathbf{-0,8017} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]};$$

**Nernsta potenciāla  $\text{NO}_3^- / \text{NH}_3$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ūdens vidē**  
(oksidētāja spējas pasriprināšanās ar potenciāla  $E$  palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_0 + 0,0591/8 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^6) = -0,12 \text{ V}; E_0 = -0,12 - 0,0591/8 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^6) = \mathbf{-0,1972 \text{ V}};$$

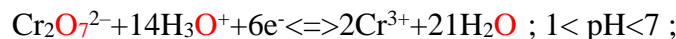
$$E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NH}_3} = E^\circ + 0,10166 - 0,02955/4 \cdot \lg(55,3^6) = -0,12 + 0,10166 - 0,0772 = -0,1972 + 0,10166 = \mathbf{-0,09554 \text{ V}};$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NH}_3} = E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NH}_3} + \frac{0,0591}{8} \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{OH}^-]^9} = \mathbf{-0,0955 \text{ V}} + \frac{0,0591}{8} \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{OH}^-]^9}$$

Pie  $\text{pOH}=7, [\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}; 0,02955/4 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^6/[\text{OH}^-]^9) = 0,02955/4 \cdot \lg(55,3^6/10^{-7 \cdot 9}) = \mathbf{+0,5427 \text{ V}}$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NH}_3} = \mathbf{-0,0955 + 0,5427} + 0,02955/4 \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NH}_3]} = \mathbf{0,4427} + 0,02955/4 \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NH}_3]};$$

**Nernsta potenciāla  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ūdens vidē**  
(oksidētāja spējas pasriprināšanās ar potenciāla  $E$  palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_0 + 0,0591/6 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^{21}) = 1,33 \text{ V}; E_0 = 1,33 - 0,0591/6 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^{21}) = 1,6905 \text{ V};$$

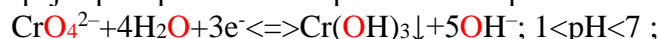
$$E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^\circ + 0,10166 - 0,0591/6 \cdot \lg(1/55,3^{21}) = 1,33 + 0,10166 + 0,3605 = 1,6905 + 0,10166 = \mathbf{1,7921 \text{ V}};$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,0591}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{21}} = \mathbf{1,6905 \text{ V}} + \frac{0,0591}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{21}}$$

Pie  $\text{pH}=7, [\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}; 0,02955/3 \cdot \lg([\text{H}_3\text{O}^+]^{14}/[\text{H}_2\text{O}]^{21}) = 0,02955/3 \cdot \lg(10^{-7 \cdot 14}/55,3^{21}) = \mathbf{1,3258 \text{ V}}$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = \mathbf{1,6905 + 1,3258} + 0,02955/3 \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \mathbf{3,0164} + 0,02955/3 \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2};$$

**Nernsta potenciāla  $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ūdens vidē**  
(oksidētāja spējas pasriprināšanās ar potenciāla  $E$  palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_0 + 0,0591/3 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^4) = -0,13 \text{ V}; E_0 = -0,13 - 0,0591/3 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^4) = -0,13 - 0,0591/3 \cdot \lg(55,3^4) = -0,2673 \text{ V};$$

$$E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^\circ + 0,10166 - 0,0591/3 \cdot \lg(55,3^4) = -0,13 + 0,10166 - 0,1373267 = -0,2673 + 0,10166 = \mathbf{-0,1657 \text{ V}};$$

$$E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow} = E^\circ_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow} + \frac{0,0591}{3} \cdot \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{Cr}(\text{OH})_3] \cdot [\text{OH}^-]^5} = \mathbf{-0,1657 \text{ V}} + \frac{0,0591}{3} \cdot \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{Cr}(\text{OH})_3] \cdot [\text{OH}^-]^5}$$

Pie  $\text{pOH}=7, [\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}; 0,0591/3 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^4/[\text{OH}^-]^5) = 0,0591/3 \cdot \lg(55,3^4/10^{-7 \cdot 5}) = \mathbf{+0,8268 \text{ V}}$

$$E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow} = \mathbf{-0,1657 + 0,8268} + 0,0591/3 \cdot \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}(\text{OH})_3]} = \mathbf{+0,7483} + 0,0591/3 \cdot \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}(\text{OH})_3]};$$

**Nernsta potenciāla  $\text{BiO}_3^- / \text{Bi}^{3+}$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ūdens vidē**  
(oksidētāja spējas pasīrināšanās ar potenciāla  $E$  palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_o + 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^9) = 1,80 \text{ V}; E_o = 1,80 - 0,0591/2 \cdot \lg(1/55,3^9) = 2,2635 \text{ V};$$

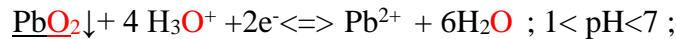
$$E^\circ_{\text{BiO}_3^-/\text{Bi}^{3+}} = E^\circ + 0,10166 + 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^9) = 1,8 + 0,10166 - 0,02955 \cdot \lg(1/55,3^9) = 2,2635 + 0,10166 = \mathbf{2,365 \text{ V}};$$

$$E_{\text{BiO}_3^-/\text{Bi}^{3+}} = E^\circ_{\text{BiO}_3^-/\text{Bi}^{3+}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{BiO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^6}{[\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^9} = \mathbf{2,365 \text{ V}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{BiO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^6}{[\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^9}$$

Pie  $\text{pH}=7$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ ;  $0,02955 \cdot \lg([\text{H}_3\text{O}^+]^6/[\text{H}_2\text{O}]^9) = 0,02955 \cdot \lg(10^{-7 \cdot 6}/55,3^9) = \underline{-1,7046 \text{ V}}$

$$E_{\text{BiO}_3^-/\text{Bi}^{3+}} = \mathbf{2,365 - 1,7046} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{BiO}_3^-]}{[\text{Bi}^{3+}]} = \mathbf{0,6604} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{BiO}_3^-]}{[\text{Bi}^{3+}]};$$

**Nernsta potenciāla  $\text{PbO}_2 \downarrow / \text{Pb}^{2+}$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ūdens vidē**  
(oksidētāja spējas pasīrināšanās ar potenciāla  $E$  palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_o + 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^6) = 1,80 \text{ V}; E_o = 1,8 - 0,0591/2 \cdot \lg(1/55,3^6) = 2,109 \text{ V};$$

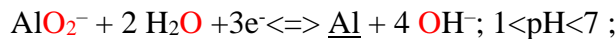
$$E^\circ_{\text{PbO}_2 \downarrow/\text{Pb}^{2+}} = E^\circ + 0,10166 - 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^6) = 1,8 + 0,10166 - 0,02955 \cdot \lg(1/55,3^6) = 2,109 + 0,10166 = \mathbf{2,21066 \text{ V}};$$

$$E_{\text{PbO}_2 \downarrow/\text{Pb}^{2+}} = E^\circ_{\text{PbO}_2 \downarrow/\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{PbO}_2 \downarrow] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6} = \mathbf{2,2106 \text{ V}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{PbO}_2 \downarrow] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}$$

Pie  $\text{pH}=7$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ ;  $0,02955 \cdot \lg([\text{H}_3\text{O}^+]^4/[\text{H}_2\text{O}]^6) = 0,02955 \cdot \lg(10^{-7 \cdot 4}/55,3^6) = \underline{-1,1364 \text{ V}}$

$$E_{\text{PbO}_2 \downarrow/\text{Pb}^{2+}} = \mathbf{2,2106 - 1,1364} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{PbO}_2 \downarrow]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \mathbf{0,9726} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{PbO}_2 \downarrow]}{[\text{Pb}^{2+}]};$$

**Nernsta potenciāla  $\text{AlO}_2^- / \text{Al} \downarrow$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ūdens vidē**  
(oksidētāja spējas pasīrināšanās ar potenciāla  $E$  palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_o + 0,0591/3 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^2) = -2,35 \text{ V}; E_o = E^\circ - 0,0591/3 \cdot \lg(55,3^2) = -2,4187 \text{ V};$$

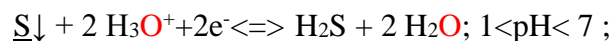
$$E^\circ_{\text{AlO}_2^-/\text{Al} \downarrow} = E^\circ + 0,10166 - 0,0591/3 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^2) = -2,35 + 0,10166 - 0,0591/3 \cdot \lg(55,3^2) = -2,4187 + 0,10166 = \mathbf{-2,317 \text{ V}};$$

$$E_{\text{AlO}_2^-/\text{Al} \downarrow} = E^\circ_{\text{AlO}_2^-/\text{Al} \downarrow} + \frac{0,0591}{3} \cdot \lg \frac{[\text{AlO}_2^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Al} \downarrow] \cdot [\text{OH}^-]^4} = \mathbf{-2,317 \text{ V}} + \frac{0,0591}{3} \cdot \lg \frac{[\text{AlO}_2^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Al} \downarrow] \cdot [\text{OH}^-]^4}$$

At  $\text{pOH}=7$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ ;  $0,0591/3 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}]^2/[\text{OH}^-]^4) = 0,0591/3 \cdot \lg(55,3^2/10^{-7 \cdot 4}) = \underline{+0,6203 \text{ V}}$

$$E_{\text{AlO}_2^-/\text{Al} \downarrow} = \mathbf{-2,317 + 0,6203} + 0,0591/3 \cdot \lg \frac{[\text{AlO}_2^-]}{[\text{Al} \downarrow]} = \mathbf{+1,6967} + 0,0591/3 \cdot \lg \frac{[\text{AlO}_2^-]}{[\text{Al} \downarrow]};$$

**Nernsta potenciāla  $\text{S} \downarrow / \text{H}_2\text{S}$  red-oks sistēmas īpašības skābā  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ūdens vidē**  
(oksidētāja spējas pasīrināšanās ar potenciāla  $E$  palielināšanos acidozē)



$$E^\circ = E_o + 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^2) = 0,142 \text{ V}; E_o = 0,142 - 0,0591/2 \cdot \lg(1/55,3^2) = 0,245 \text{ V};$$

$$E^\circ_{\text{S} \downarrow/\text{H}_2\text{S}} = E^\circ + 0,10166 + 0,0591/2 \cdot \lg(1/[\text{H}_2\text{O}]^2) = 0,142 + 0,10166 - 0,02955 \cdot \lg(1/55,3^2) = 0,245 + 0,10166 = \mathbf{0,3467 \text{ V}};$$

$$E_{\text{S} \downarrow/\text{H}_2\text{S}} = E^\circ_{\text{S} \downarrow/\text{H}_2\text{S}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{S} \downarrow] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \mathbf{0,3467 \text{ V}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \frac{[\text{S} \downarrow] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Pie  $\text{pH}=7$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=55,3 \text{ M}$ ;  $0,02955 \cdot \lg([\text{H}_3\text{O}^+]^2/[\text{H}_2\text{O}]^2) = 0,02955 \cdot \lg(10^{-7 \cdot 2}/55,3^2) = \underline{-0,5167 \text{ V}}$

$$E_{\text{S} \downarrow/\text{H}_2\text{S}} = \mathbf{0,3467 - 0,5167} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{S} \downarrow]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \mathbf{-0,17} + 0,02955 \cdot \lg \frac{[\text{S} \downarrow]}{[\text{H}_2\text{S}]};$$

## Literatūra.

1. [David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics .90th ed. Taylor and Francis Group LLC; 2010 .](#)
2. Prigogine I, Defey R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green & co ©; 1954.
3. Prigogine I, Nicolis G. Self-Organization in Non-Equilibrium Systems. Wiley, 1977.
4. [Prigogine I. Time, Structure and Fluctuations. Lecture, The Nobel Praise in Chemistry; 1977.](#)
5. [Kuman M. New light on the attractors creating order out of the chaos. \*Int J Complement Alt Med.\* \*\*11\(6\)\*\*, 337, \(2018\) ;](#)
6. [Nelson DL, Cox MM. Lehninger Principles of Biochemistry. 5<sup>th</sup> ed. New York: W.H. Freeman and company; 2008.](#)
7. [Xing W, Yin G, Zhang J. Rotating Electrode Method and Oxygen Reduction Electrocatalysts. \*Elsevier\*; 6 \(2014\) .](#)
8. [Alberty RA. Biochemical Thermodynamic's : Applications of Mathematics. John Wiley & Sons, Inc. 1-463, \(2006\).](#)
9. [Pinard MA, Mahon B, McKenna R. Probing the Surface of Human Carbonic Anhydrase for Clues towards the Design of Isoform Specific Inhibitors. \*BioMed Research International\*; \*\*2015\*\*, 3 \(2015\).](#)
11. Balodis J. PRAKTISKIE DARBI FIZIKĀLAJĀ ĶĪMIJĀ II DAĻA. Izdevniecība «Zvaigzne», Rīga, 1975, lapaspuse 149. Latvian.
14. [Kaksis A. The Biosphere Self-Organization Attractors drive perfect order homeostasis reactions to link bioenergetic with functionally activate oxygen and carbon dioxide molecules. 7th International Conference on New Trends in Chemistry September 25-26, 2021.27-32.](#)
15. [Kaksis A. HIGH RATE PROTOLYSIS ATTRACTORS ACTIVATE energy over zero  \$\text{GH}\_2\text{O}=\text{GCO}\_2\text{gas}=0\$  kJ/mol of water and carbon dioxide. FREE ENERGY CONTENT as BIOSPHERE Self-ORGANIZATION creates PERFECT ORDER IRREVERSIBLE HOMEOSTASIS PROGRESS. 9th International Conference on New Trends in Chemistry 19-21 May, 2023. 14-19.](#)
16. Loach, P.A. (I 976) In Handbook of Biochemistry and Molecular Biology, 3rd edn (Fasman, G.D. ed.), Physical and Chemical Data, Vol. 1, pp. 122-130 e, CRC Press, Boca Raton, FL
17. A.M. Suchotina, Handbook of Electro-Chemistry, Petersburg ,1981."Chimia"© Russian
18. S.Kortly and L.Shucha. Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. 1985.EllisHorwood Ltd.©
19. University Alberta Data Tables Molar Thermodynamic Properties of Pure Substances 1997.  
<http://www.vhem.ualberta.ca/>
20. Boca Raton, FL. Free **FAD**; FAD bound to a specific flavo-protein (for example succinate dehydrogenase) a different  $E^\circ$
21. David A. Harris, "Bio-energetic at a Glance". **b** Blackwell Science Ltd ©, 1995, p.116.
22. Daniel C. Harris, "Quantitative chemical analysis". W.H.Freeman and Company ©, 5th ed.1999, p545
23. E. Newton Harvey, "The oxidation-reduction potential of the Luciferin-Oxyluciferin system". JGP.1927, p385
24. [https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_radii\\_of\\_the\\_elements\\_\(data\\_page\)#Atomic\\_radius](https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements_(data_page)#Atomic_radius)