

## ŪDENS DISOCIĀCIJA. pH ŪDENRAŽA [H<sup>+</sup>] EKSPONENTES FUNKCIJA.

Brensteda protolītiskā skābju un bāzu teorija 1923

Skābes atšķēlot protonu H<sup>+</sup> pārvēršas par bāzi acidum **a** ⇌ H<sup>+</sup> + **b** bāze

$$K_a = \frac{[H^+][b]}{[a]}; \quad K_a = \frac{1}{K_b}; \quad K_b = \frac{[a]}{[H^+][b]}$$

Bāze pievienojot protonu H<sup>+</sup> kļūst par skābi **b** bāze + H<sup>+</sup> ⇌ acidum **a**

Ja skābe **a** ir vāja tad saistītā bāze **b** ir stipra;

Ja bāze **b** ir vāja tad saistītā skābe **a** ir stipra.

Ūdens vienlaicīgi ir vāja skābe **a**<sub>1</sub> un vāja bāze **b**<sub>2</sub> OH<sup>-</sup> ir stipra bāze **b**<sub>1</sub> reaģē ar H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> stipru skābi **a**<sub>2</sub> veidojot praktiski nedisociētu ūdens molekulu kā ne elektrolītu konstante ir mazs pozitīvs skaitlis K<sub>dis</sub>=3.26•10<sup>-18</sup>.

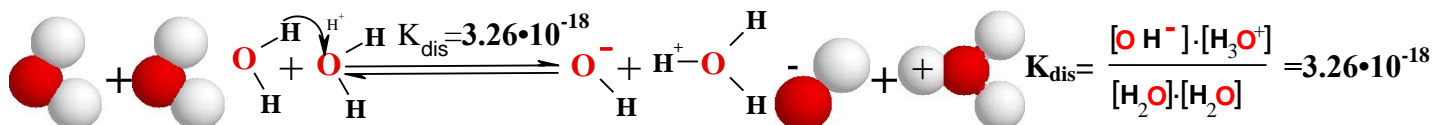
**Ūdens** ir ļoti vājš elektrolīts, bet tas disociē un disociācijas līdzsvars **H<sub>2</sub>O** ⇌ **OH<sup>-</sup>** + **H<sup>+</sup>** var tikt uzrakstīts.

Precīzāk ir procesu **ūdenī** aprakstīt kā protolītiskas skābes **H<sub>2</sub>O** protona atšķelšanos **H<sup>+</sup>** un tā pievienošanās bāzei

**H<sub>2</sub>O**, tā kā reakcijā veidojas stipra bāze hidroksīda **OH<sup>-</sup>** joni un stipras skābes hidroksionija **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** joni

**H<sub>2</sub>O** + **H<sub>2</sub>O** ⇌ **OH<sup>-</sup>** + **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** drīzāk ir jonizācija, nevis disociācija, bet matemātiski mums būs tas pats

rezultāts. Jonizācijas (disociācijas) konstantes izteiksme **ūdens** disociācijai tāpēc ir:



Cik **ūdens** disociācijas konstantes lielums ir tik mazs, tik nedisociētā **ūdens** koncentrācija ir liela un vienāda ar

**ūdens** koncentrāciju temperatūrā **T = 298 15 K**, kas ir konstants skaitlis **55.3 M**, kuru var atrast kā 1 litra masas

**m = 996.68 g** dalījumu ar **M = 18 g/mol** - **ūdens** molmasu, kuras kvadrāts ir **3065.96 M<sup>2</sup>**:

$$[H_2O] = \frac{m}{M_{H_2O}} = \frac{997}{18} = 55.3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \quad [H_2O]^2 = 3065.96 \text{ M}^2$$

Divas reizes pareizinot ar **ūdens** koncentrāciju konstanti **K<sub>dis</sub>**, mēs iegūstam **ūdens (water)** konstanti **K<sub>w</sub>**

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 55,37^2 \cdot 3.26 \cdot 10^{-18} = 10^{-14} = 0.00000000000001 \quad (4.4)$$

Šai pēdējai izteiksmei ir ļoti liela nozīme: **pK<sub>w</sub> = -logK<sub>w</sub> = 14** kā **ūdens** konstantes lielumam **pK<sub>w</sub>**.

Kas nozīmē, ka tīrā **ūdenī**, kā arī visos **ūdens** šķīdumos **H<sup>+</sup>** un **OH<sup>-</sup>** reizinājuma produkta koncentrācija ir

konstanta un tas ir **10<sup>-14</sup>**. Tas nozīmē, ka neviena no šīm divām koncentrācijām nevar tikt mainīta vien pati - ja,

piemēram, kāda skābe ir pievienota un **[H<sup>+</sup>]** palielināts, **[OH<sup>-</sup>]** jāsamazinās uzturot koncentrāciju reizinājumu

konstantu **[H<sup>+</sup>] • [OH<sup>-</sup>] = K<sub>w</sub> = 10<sup>-14</sup> = 10<sup>-pK<sub>w</sub></sup>** un **pK<sub>w</sub> = 14 = pH + pOH**.

Kas arī nozīmē, ka tīrā **ūdenī** vai jebkurā citā neitrālā vidē, kura ir vienādi skāba un vienādi bāziska, abas

koncentrācijas **[H<sup>+</sup>]** un **[OH<sup>-</sup>]** ir vienādas un katru no tām var izskaitļot kā

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.0000001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

pH skala ar atbilstošām pOH un [H<sup>+</sup>] vērtībām skābā un bāziskā vidē

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
[H <sup>+</sup> ]	1	0.1	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-14</sup>
	Skāba				Vāji skāba			Neitrāla	Vāji bāziska			Bāziska (sārmaina)			

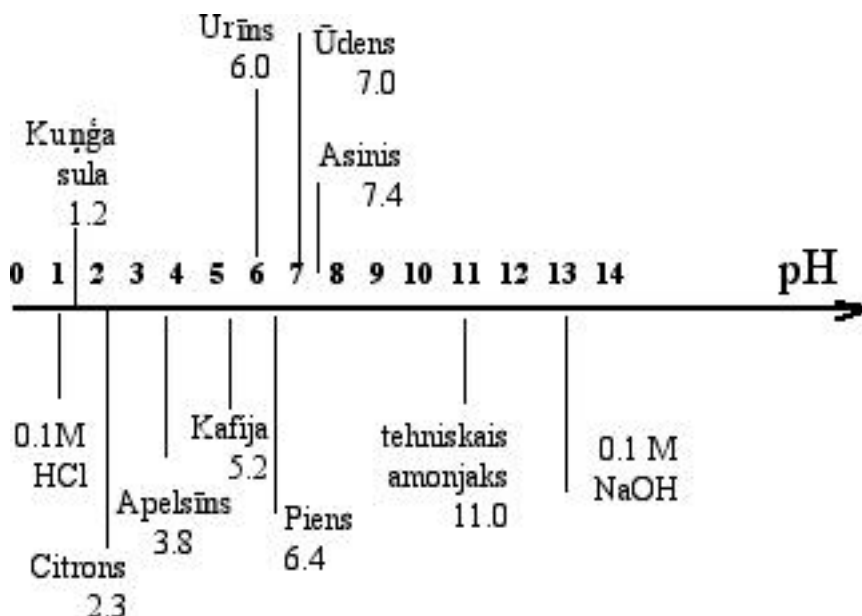
Cilvēka **asiņu pH** ir 7.36 – vāji bāziska, jo tai ir sārma rezerve cīņai pret metaboliskiem skābes produktiem. Vērtības 0 un 14 pH skalas robežvērtības nozīmē:

$pH = 0$  ir 1 molārs H<sup>+</sup> jonu šķīdums (atbilst 1 molārai vienvērtīgas stiprai skābei),

$pH = 14$  nozīmē, ka  $pOH = 14 - pH = 0$  ekvivalents 1 molārs stipras vienvērtīgas bāzes (hidroksīda) šķīdumam.

Zīmējumā 4.2.

Dažu labi zināmu šķīdumu pH vērtības



Zīm.4.2. pH vides vērtības dažiem labi zināmiem šķīdumiem.

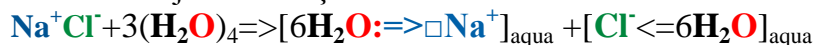
Bioloģiskā vide	pH	Bioloģiskās vides nosaukums	pH
Asins plazma	7.4	Urīns	4.80÷6.85
Asiņu ekstrakts	7.35÷7.45	Ādas audu apkārtējās vides pH	6.20÷7.50
Siekalas	6.35÷6.85	pH ādas virsmai, antibakteriālā aizsardzība	5.5
Tīra kuņģa sula	0.90÷1.50	Aizkuņģa dziedzera sulas pH	7.80÷8.00
kuņģa pH	1.20÷3.00	Citrona sula	2.3
		Tomātu sula	4.3

## ELEKTROLĪTU DISOCIĀCIJAS TERMODINAMIKA

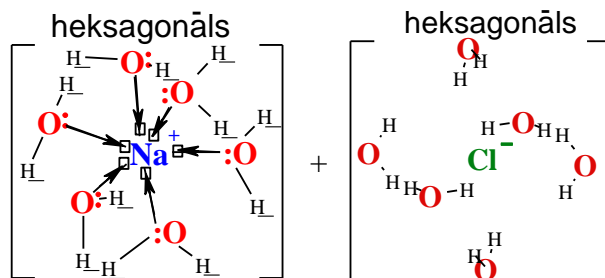
Jonu kristālu  $\text{Na}^+\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  disociācijas procesu elektrolītu ūdens šķīdumā (4.1) apraksta divu procesu summa:

- 1) kristāla nātrija hlorīda  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  sadalīšanās pozitīvos  $\text{Na}^+$  katjonos un negatīvos  $\text{Cl}^-$  anjonos,
- 2) Tetramēram  $(\text{H}_2\text{O})_4$  izirstot joni  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$  hidratējas ar koordinētām sešām ūdens molekulām.

Kristāls nātrija hlorīds šķīst ūdenī:



Kopējā šķīšanas disociācijas brīva enerģijas izmaiņa  $\Delta G_r$  ir:



$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r; \quad \text{eksoergiska} \quad \Delta G_r = 3.82 \cdot 1000 - 298.15 \cdot 43.5 = -9150 \text{ J/mol} = -9.15 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{endotermiska} \quad \Delta H_r = -240.1 - 167.2 + 411.12 = +3.82 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta S_{\text{izklike}} = -\Delta H_r/T = -1000 \cdot 3.82/298.15 = -12.812 \text{ J/(mol K)}; \quad \Delta S_{\text{hidratācija}} = +59 + 56.5 - (72) = +43.5 \text{ J/(mol K)}$$

kopējā entropijas izmaiņa procesā ir  $\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{izklike}} + \Delta S_{\text{hidratācija}} = -12.812 + 43.5 = +30.688 \text{ J/(mol K)}$

kristāls  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$   $\Delta H^\circ = -411.12 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta S^\circ = 72 \text{ J/(mol K)}$

$\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H^\circ = -286 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta S^\circ = 69.956 \text{ J/(mol K)} \quad \Delta G = -286 \text{ kJ/mol}$

$\text{Na}^+_{\text{aqua}}$   $\Delta H^\circ = -240.1 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta S^\circ = 59 \text{ J/(mol K)} \quad [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  kā aqua ūdens šķīdumā

$\text{Cl}^-_{\text{aqua}}$   $\Delta H^\circ = -167.2 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta S^\circ = 56.5 \text{ J/(mol K)} \quad [\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$  kā aqua ūdens šķīdumā.

6. lapas puse : <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CO2O2Thermodynamic15.pdf>

Entropijas izmaiņa procesā ir pozitīva, kā haotiskāks stāvoklis sadalot jonus kristālu. Kopējā  $\Delta H$  izmaiņu sastāda divas daļas:

$$\Delta H = \Delta H^{\text{sadalīšana}} + \Delta H^{\text{hidratācija}} = 3.82 \text{ kJ/mol endotermiska reakcija,}$$

kur  $\Delta H^{\text{sadalīšana}} > 0$  ir pozitīvs siltums, kas ir bijis pievadīts pozitīvo un negatīvo jonu atdalīšanai vienam no otra. Tā kā šis process piesaista enerģiju,  $\Delta H^{\text{sadalīšana}} > 0$  ir pozitīvs lielums, bet  $\Delta H^{\text{hidratācija}}$  ir hidratācijas procesa siltums. Tā kā jonu hidratācija ir eksotermisks process,  $\Delta H^{\text{hidratācija}} < 0$  ir negatīvs lielums.

Sāls reakcija ar ūdeni ir endotermiska  $\Delta H = 3.82 \text{ kJ/mol}$  jo sāls un kūstoša ledus maisījums pazemina temperatūru līdz  $-12^\circ \text{C}$ . Saldēšanu izraisa pozitīvā  $\Delta H$  vērtība  $0 < 3.82 \text{ kJ/mol} = \Delta H = \Delta H^{\text{sadalīšana}} + \Delta H^{\text{hidratācija}}$

jo: pozitīvs  $\Rightarrow \Delta H^{\text{sadalīšana}} > \Delta H^{\text{hidratācija}}$  negatīvs.

Nosakot zīmi  $\Delta G$  lielumam, ir salīdzināma summa negatīvajiem lielumiem ( $-T\Delta S$  un  $\Delta H^{\text{hidratācija}}$ ) ar pozitīvo lielumu ( $\Delta H^{\text{sadalīšana}}$ ). Ja  $|\Delta H^{\text{hidratācija}} - T\Delta S| > |\Delta H^{\text{sadalīšana}}|$ ,

$\Delta G < 0 = -9.15 \text{ kJ/mol}$  ir negatīvs lielums un disociācija ūdens šķīdumā ir patvaļīgs process.

Pretējā gadījumā  $\Delta G = +9.15 \text{ kJ/mol} > 0$  ar pozitīvu lielumu disociācija ir termodinamiski aizliegts process.

Ūdens iztvaikošanā  $12\text{H}_2\text{O} \uparrow$ , pievadot siltumu pretējā procesā, kristalizējas  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  sāls. Citiem vārdiem, tā kā siltumiem procesiem šeit ir lielāka nozīme, ja joni labi hidratējas un to sadalīšanai daudz enerģijas nevajag, disociācija notiek patvaļīgi. Tas atbilst ūdenī šķīstošajām sāļiem.

Ja joni hidratējas vāji un sadalīšanai liela enerģija nepieciešama, disociācija ir termodinamiski aizliegts process. Citiem vārdiem tādi sāļi ir ūdenī nešķīstoši (skat šķīdības tabulu).

Līdzsvara konstantes vienādojumā aprēķina kā:

$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{Na}^+\text{Cl}^-]_{\text{nedis}}}, \quad (4.2)$$

kur  $[\text{Na}^+]$  un  $[\text{Cl}^-]$  ir jonu koncentrācijas un  $[\text{Na}^+\text{Cl}^-]_{\text{nedis}}$  ir nedisociēto sāls molekulu koncentrācija.

Disociācijas konstante, ka visu līdzsvaru konstantes, var izteikt kā:  $K_{\text{dis}} = e^{-\Delta G/RT}$ . (4.3)

Ja  $\Delta G_r < 0$  ir negatīvs disociācijas procesa, tad  $K_{\text{dis}} \gg 1$  ( $e$  (exp) kāpināts pozitīvā pakāpē  $e$  (exp)<sup>+pozitīvs</sup>). Tādā gadījumā produktu jonu koncentrācijas ir daudz lielākas, nekā koncentrācijas nedisociētām molekulās (skat (4.2)). Tādus elektrolītus sauc par stipriem elektrolītiem.

Ja  $\Delta G_r$  ir pozitīvs,  $e$  kāpināts negatīva pakāpē  $e^{-\text{negatīvs}}$   $K_{\text{dis}}$  aprēķinos, tā pēc  $K_{\text{dis}}$  daudz mazāks par 1 ( $0 < K_{\text{dis}} \ll 1$ ) bet nekad nesasniedz nulli 0. Šādus elektrolītus sauc par vājiem.

## SKĀBJU UN BĀZU ŠĶĪDUMU pH APRĒĶINI

Šinī nodaļā formulētie pH aprēķini ir izvesti četriem 4 svarīgākajiem gadījumiem dabā:

Vājām un stiprām skābēm un bāzēm.

pH **STIPRU SKĀBJU ŠĶĪDUMOS.**

Koncentrācija  $H^+$  joniem stipru skābju šķīdumos var aprēķināt kā  $[H^+] = zC_{dis}$ , kur  $z$  ir  $H^+$  jonu skaits vienā skābes molekulā,  $C_{dis}$  ir *disociēto* molekulu koncentrācija.

Tā kā  $C_{dis} = \alpha \cdot C_M$ , tad  $H^+$  jonu koncentrācija ir  $[H^+] = C_M \cdot \alpha \cdot z$  vai, tā kā  $C_M \cdot z = C_N$ ,  $[H^+] = C_N \cdot \alpha$

Logaritmējot abas puses un mainot zīmes uz pretējo iegūstam:  $pH = -\log [H^+] = -\log C_M \cdot \alpha \cdot z$  vai  $pH = -\log C_N \cdot \alpha$ .

$$pH \text{ stipru bāzu šķīdumos} \quad pH = 14 - pOH = 14 + \log C_M \cdot \alpha \cdot z$$

Stipru bāzu šķīdumos  $[OH^-]$  izteiksmei ir tā pati forma, kā  $[H^+]$  izteiksmei stiprām skābēm:

$[OH^-] = z \cdot C_{dis} = \alpha \cdot z \cdot C_M = \alpha \cdot C_N$ . Izteiksme  $pOH$  kā  $-\log [OH^-]$ , mums dod:  $pOH = -\log C_M \cdot \alpha \cdot z = -\log C_N \cdot \alpha$

vai:  $pH = 14 - pOH = 14 + \log C_M \cdot \alpha \cdot z$

## WĀJO ELEKTROLĪTU DISOCIĀCIJA Ostvalda atšķaidījuma likums

Divi raksturīgi lielumi apraksta disociāciju elektrolītu disociācijas konstante  $K_{dis}$  un disociācijas pakāpe  $\alpha$ :  $\alpha = \frac{n_{dis}}{n_{kopēja}} = \frac{C_{dis}}{C_{kopēja}}$  ;  $K_{dis} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$  nedisociēta .

Jonu koncentrācijas aprēķinos piemērotāka ir disociācijas pakāpe  $\alpha$  nekā  $K_{dis}$ , jo jonu koncentrācija vienmēr atrodama kā  $\alpha$  produkts un no kopējās molekulu koncentrācijas. Saprotams,  $\alpha$  nav konstants lielums, jo atšķaidītos šķīdumos ar mazāku koncentrāciju daudz vieglāk joniem izvairīties vienam no otra un necīgāka ir varbūtība sastapt pret-jonu, veidojot atpakaļ molekulu. Tā pēc jo zemāka koncentrācija, jo lielāka ir  $\alpha$ . Disociācijas konstantes vājiem elektrolīti atrodamas ķīmijas tabulās un  $\alpha$  jāaprēķina dotajai koncentrācijai.

Disociācijas konstante, kā visas līdzsvara konstantes nav atkarīgas no koncentrācijām, jo spēkā ir viens lielums disociācijas konstantei dotajā temperatūrā Ostvalda atšķaidīšanas likums saista  $K$  un  $\alpha$ , izteicot:



Etiķskābe:  $CH_3COOH \Leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$ ;  $K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_{nedis}}$

$$K_{dis} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[A^+ B^-]_{nedisociets}} \quad (4.2)$$

Amonija hidroksīds:  $NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ ;  $K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]_{nedis}}$

Jonu un nedisociēto molekulu koncentrācijas ar  $\alpha$  un kopējo elektrolītu koncentrāciju. Ar rezultātiem aizvieto (4.2). Abu jonu koncentrācijas ir vienādas un sakrīt ar disociēto molekulu koncentrāciju. Tā pēc **kopējā koncentrācija ir:  $C = [AB]_{nedisociēt} + \alpha C$**  kā **disociētiem joniem  $[A^+] = [B^-] = C_{dis} = \alpha C$** ,

kur  $C$  ir kopējā koncentrācija vājam elektrolītam.

Koncentrācija nedisociētām molekulām ir vienāda ar kopējās elektrolīta koncentrācijas un disociēto molekulu koncentrāciju starpību:  $[AB]_{nedisociēt} = C - C_{dis} = C - \alpha C$ .

$$\text{Ievietojot visus šos rezultātus izteiksmē (4.2) ir: } K_{dis} = \frac{\alpha^2 C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (4.4)$$

Izteiksme (4.2) atļauj izskaitļot  $K_{dis}$ , ja  $\alpha$  ir zināms. Pretēji izskaitļo  $\alpha$  no zināma  $K_{dis}$  lieluma. Tā pēc izteiksim  $\alpha$  ar  $K_{dis}$  lielumu .

(3). Vājo elektrolītu disociācijas pakāpe  $\alpha = 0$  un  $(1 - \alpha) = 1$  vienkāršo izteiksmi (4.4):  $K = \alpha^2 C$ .

Turpinot izteikt  $\alpha$ , izteiksme parāda:  $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$  (4.4a) .

(4.4) matemātiski parāda, jo lielāka ir koncentrācija šķīdumam, jo māka ir  $\alpha$  un otrādi izskaitļojama

koncentrācija joniem, kur:  $[A^+] = [B^-] = C_{dis} = \alpha C = C \cdot \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{K \cdot C}$

Vājas skābes ūdeņraža jonu koncentrācija:  $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = 10^{-pH}$  Molaritāte.

Vājas bāzes hidroksīda jonu koncentrācija:  $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C} = 10^{-pOH}$  Molaritāte.

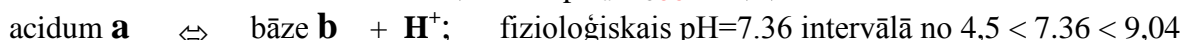
Olbaltumvielas molekulā darbojas paralēli protolītiskie līdzsvāri. Paralēlo līdzsvaru vidējo  $pK_a$  konstantes vērtību aprēķina saskaitot doto  $N$ -termināla  $pK_{a-NH_3^+}$  vērtību, pieskaitot  $C$ -termināla  $pK_{a-COOH}$  vērtību un sasummējot aminoskābju sēkļu  $\Sigma pK_{aRgrupa}$  vērtības kopējā summā izdalot ar kopējo grupu skaitu  $NpK_a$ :

$$pK_a = IEP = (\Sigma pK_{aRgrupa} + pK_{aNtermināls} + pK_{aCtermināls}) / NpK_a, \text{ kur}$$

$pK_a$  vidējā molekulai ir olbaltumvielas izoelektriskais punkts IEP vides pH ar molekulas nulles lādiņu.

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

Aminoskābes **AA** karboksila grupa protolīta pāra skābe **a**( $H_3CCOOH$ ) un saistītā bāze-sāls **b**( $H_3CCOO^-$ )



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

14.lpp: [http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/Data\\_bookSpring2015CTL.pdf](http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/Data_bookSpring2015CTL.pdf)

$$K_{aCOOH} = \frac{[AA-COO^-] \cdot [H^+]}{[AA-COOH]_{\text{nedis}}} = 10^{-pK_a}; \quad K_{aNH_3^+} = \frac{[AA-NH_2] \cdot [H^+]}{[AA-NH_3^+]_{\text{protonēts}}} = 10^{-pK_a};$$

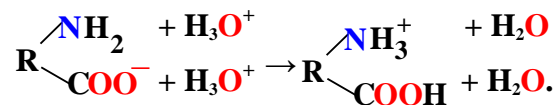
Olbaltumvielas līdzīgi hemoglobīnam ir garas aminoskābju polipeptīdu virknes ar četrus veidu skābju grupām:

Amino Acid	$pK_{aCOOH}$	$pK_{aNH_3^+}$	$pK_{aRgrupa}$	
Izoleicīns	2,36	9,68		<b>-COO<sup>-</sup></b> deprotonēta karbonskābes negatīva anjona sāls grupas, protonēta pozitīvi lādētas amonija grupas <b>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b> , neitrālas fenola skābes <b>-OH</b> un <b>-SH</b> neitrālas sulfhidrila grupas.
Valīns	2,32	9,62		
Leicīns	2,36	9,60		
Fenilalanīns	1,83	9,13		
Cisteīns	1,96	10,28	8,18	Fizioloģiskajā vidē $pH = 7,36 \pm 0,01$
Metionīns	2,28	9,21		karbonskābes grupas deprotonētas negatīvi lādētas <b>-COO<sup>-</sup></b> un amino grupas <b>R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b> protonētas pozitīvi lādētas.
Alanīns	2,34	9,69		Tabulā dotā maksimālā $pK_{a-COOH}$ vērtība ir mazāka par 7,36:
Prolīns	1,99	10,96		$pK_{a-COOH} = 4,25 < 7,36$ un
Glicīns	2,34	9,60		dotā mazākā $pK_{a-NH_3^+}$ vērtība ir lielāka par $7,36 < 9,04 = pK_{a-NH_3^+}$
Treonīns	2,11	9,62		20 aminoskābēm ir četri protolītiskie $pK_a$ līdzsvāri 47 grupās:
Serīns	2,21	9,15		
Triptofāns	2,38	9,39		
Tirozīns	2,20	9,11	10,07	skābe $\Leftrightarrow$ bāze $+ H^+$
Histidīns	1,82	9,17	6,00	1. <b>R-COOH</b> $\Leftrightarrow$ <b>R-COO<sup>-</sup></b> $+ H^+$ , 22 grupas no 47
Aspartāts	1,88	9,60	3,65	2. <b>R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b> $\Leftrightarrow$ <b>R-NH<sub>2</sub></b> $+ H^+$ 22+1 grupa no 47
Glutamāts	2,19	9,67	4,25	3. <b>Tirozīna-fenols-OH</b> $\Leftrightarrow$ <b>Tirozīna-fenols-O<sup>-</sup></b> $+ H^+$ viena grupa,
Aspargīns	2,02	8,80		4. <b>Cisteīns-SH</b> $\Leftrightarrow$ <b>Cisteīns-S<sup>-</sup></b> $+ H^+$ viena grupa .
Glutamīns	2,17	9,13		
Lizīns	2,18	8,95	10,53	<i>Ostvalda atšķaidīšanas likumā</i> aprēķina pH
Arginīns	2,17	9,04	12,48	šķīduma koncentrācijas C logaritmā: $pH = \frac{pK_a - \log C}{2}$

Ja stipru skābes šķīdumu pievieno hemoglobīnam Hb līdzīgam olbaltumvielas šķīdumam, tad

ūdeņraža  $H_3O^+$  joni reaģēs ar vāji bāzisko amino grupu un

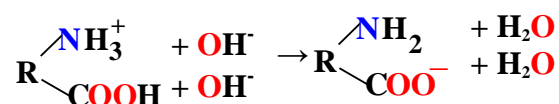
bāzisko negatīvi lādēto karboksilāta anjona grupu.



Stiprā skābe  $H_3O^+$  transformēsies par ūdeni, par vāju bāzi  $H_2O$ .

Ja stipru bāzi pievieno olbaltumvielu šķīdumam, tad hidroksila  $OH^-$

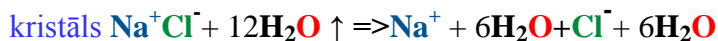
joni reaģē ar skābes amonija grupu un vājas skābes karboksila grupu.



Stiprā bāze  $OH^-$  transformējas par ūdeni, par vāju skābi  $H_2O$ .

## STIPRI ELEKTROLĪTI jonu spēks $\mu$

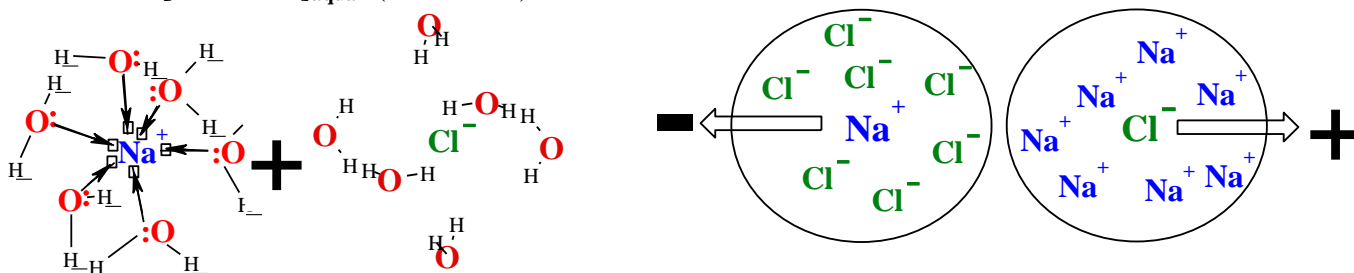
Stiprie elektrolīti (piemēram, ūdenī šķīstošās sāļi) pastāv jonu formā kristālā pirms šķīdināšanas. Kad tos izšķīdina **ūdenī**, nav nepieciešama disociācija - jo joni tiek pārnesti no cietās fāzes kristāla šķīdumā. No šejienes ir skaidrs, ka disociācijas pakāpe  $\alpha = 1$  stipra elektrolīta šķīdumā ir viens (100% disociācija).



Tomēr, ja  $\alpha$  nomēra eksperimentāli (eksperimentos ar sasalšanas temperatūras pazeminājumu, ar vārīšanās temperatūras paaugstināšanos, osmotisko spiedienu vai elektrovadītspēju šķīdumos), tad nomērītie lielumi  $\alpha$  ir mazāki par 1 – tie bieži atrodas robežās  $\alpha = 0,8-0,9$ . Tā kā patiesā disociācijas pakāpe stiprajam elektrolītam ir 1 jāsecina, ka tikai daļa no joniem ir aktīva, vai, citiem vārdiem, tikai daļa (**0,8-0,9**) no joniem izpaužas stipro elektrolītu ūdens šķīdumu īpašībās.

Šos iemeslus vienkārši saprast, ja apspriež elektriskās vadītspējas mērījumus. Kad elektrodi iemērkti šķīdumā un potenciāla starpība eksistē starp tiem, pozitīvie joni kustas uz negatīvo elektrodu un otrādi. Katru pozitīvo jonu ielenc negatīvie joni, kuri veido *jonu atmosfēru* ap to. Elektriskie pievilkšanās no jonu atmosfēras darbojas pretī jonu kustībai elektroda virzienā, tā pēc jonu kustība elektriskajā laukā ir lēnāka, kā tas būtu, ja joni bija vieni un vadītspējas mērījumu rezultāti ir samazināti. Šī iemesla dēļ,  $\alpha$  vērtība, kas ir aprēķināta no vadītspējas mērījumiem, ir mazāka par 1 (**0,8-0,9**).

To ir viegli saprast, ka, jo blīvāka ir jonu atmosfēra, jo mazāka būs nomērītā  $\alpha$  vērtība, kuru tālāk sauksim par šķīdama  $\alpha$  (tā kā īstā  $\alpha$  ir vienāda ar 1).



### Zīmējums. Jonu atmosfēra iekļautie joni.

Aktīvā koncentrācija vai jona šķīduma *aktivitāte* aprēķināma no kopējās koncentrācijas šķīdumā kā:

$$a = \gamma C, \text{ kur } \gamma \text{ ir jona aktivitātes koeficients, } 0 < \gamma < 1. \gamma = 1 \text{ bezgalīgā atšķaidījumā - jonu spēks ir nulle.}$$

Aktivitātes koeficienta vērtības stipriem elektrolītiem precīzi aprēķina *Debaja - Hikeļa* teorijas izteiksmēs, bet, tā kā šīs izteiksmes ir ļoti sarežģītas, aktivitātes koeficientus atrod jau aprēķinātus tabulās .

Tā kā paskaidrots iepriekšējā materiālā, aktivitātes koeficients ir atkarīgs no jonu atmosfēras blīvuma - jo blīvāka ir jonu atmosfēra, jo mazāks ir aktivitātes koeficients. Jonu atmosfēras blīvumu raksturo ar parametru, sauktu par šķīduma *jonu spēku*  $\mu$ , kuru ievied kā izteiksmi:

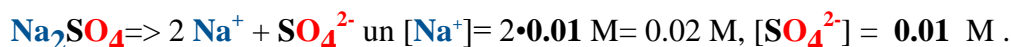
$$\mu = 1/2 \sum C_i z_i^2,$$

kur  $C_i$  un  $z_i$  ir jona koncentrācija un lādiņš katram atbilstoši pus summā  $1/2 \sum$ .

Aktivitātes koeficienta vērtības dotas ķīmisko datu tabulās katrai dotai jonu spēka vērtībai  $\mu$ .

Dotā jona aktivitātes koeficients atkarīgs no tā lādiņa kvadrāta. No zīmējuma, viegli saprotams, jo lielāks ir jona lādiņš, jo lielāks būs pievilkšanās spēks ar jonu atmosfēru. Piemēram, **0.01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** šķīdumā aktivitātes koeficients ir  $\gamma_{\text{Na}^+} = 0.85$  Na<sup>+</sup> jonam un  $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.45$  SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonam.

$$2 \cdot 0.01 \text{ M} + 0.01 \text{ M} = 0.03 \text{ Molaritāte ir kopējā jonu koncentrācija sālīm } [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M.}$$

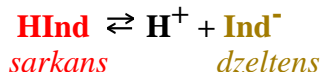


Elektrolīta Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jonu spēks ir:

$$\mu = 1/2(1^2 \cdot 0.02 + 2^2 \cdot 0.01) = 1/2(1 \cdot 0.02 + 4 \cdot 0.01) = 1/2(0.02 + 0.04) = 1/2(0.06) = 0.03 \text{ Molaritāte}$$

## pH INDIKATORU TEORIJA

Indikatori ir vielas, kuras izmaina krāsu atbilstoši  $H^+$  jonu koncentrācijai šķīdumā. Visi pH indikatori ir vājas skābes vai vājas bāzes, kuru molekulārajām formām ir atšķirīga krāsa no to jonu formas. Apskatīsim indikatorus teorijā kā vājas skābes (visi secinājumi par pH būs tādi paši pretēji tikai **pOH vērtībām**). Ja izvēlamies vājas skābes simbolu **HInd** par indikatoru, tā disociācijas procesu aprakstīs vienādojums, piemēram, metil oranžam:



Piemēram, metil oranža indikatora **molekulārai formai** ir **sarkana krāsa**, bet **jonu forma** ir **dzeltena**.

Ja indikators ir pievienots skābes šķīdumam, ūdeņraža  $H^+$  joni šķīdumā būs iesaistīti indikatora disociācijas līdzsvarā un tie novirzīs līdzsvaru pa kreisi. Šī iemesla dēļ molekulārā forma dominēs un mums jāredz šķīdums **sarkanā krāsā**.

Ja tas pats indikators ir pievienots bāziskam šķīdumam, hidroksīda  $OH^-$  joni šķīdumā reaģēs ar  $H^+$  joniem indikatora līdzsvarā,  $H^+$  koncentrācija samazināsies un tas novirzīs līdzsvaru pa labi. Rezultātā, indikatora jonu forma dominēs šķīdumā un mums jāredz šķīdums **dzeltenā krāsā**.

Krāsu maiņas iemesli ir skaidri, bet ir nepieciešams zināt, pie kādām pH vērtībām katrs atsevišķs indikators maina savu krāsu. Lai atrastu pH krāsas maiņas intervālu, mums ir jāuzraksta indikatora līdzsvara konstantes izteiksme disociācijai un jāatrisina vienādojums attiecībā uz  $[H^+]$  koncentrāciju:

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[H^+] \times [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Izsakot koncentrāciju ūdeņraža jonam no iepriekšējās izteiksmes, mēs iegūstam:

$$[H^+] = K_{\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

un **pH** ir iegūts ņemot **log** no abām vienādojuma pusēm ar mīnusa zīmi:

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log K_{\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = -\log K_{\text{Ind}} - \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Ņemot vērā, ka  **$-\log K = \text{p}K$**  un izmainot zīmi otrajā vienādojuma daļā pirms logaritma, **pH** aprēķina kā:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Ja indikatora abu formu koncentrācijas šķīdumā ir vienādas, tad

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \log 1 = \text{p}K_{\text{Ind}} + 0 = \text{p}K_{\text{Ind}}$$

**pH** vērtība, kura ir vienāda ar indikatora **pK<sub>Ind</sub>** tiek saukta par indikatora *krāsas maiņas punktu*, tā kā pie šī **pH** abas formas ir vienādos daudzumos, bet **pH** izmaiņa uz ikvienu pusi izraisa vienas vai otras formas dominēšanu.

Vizuāli indikatora šķīdumam pie **pH = pK<sub>Ind</sub>** ir pārejas krāsa (mūsu piemērā - **oranža krāsa**).

Cilvēka acs īpašības ir tādas, ka ir iespējams vizuāli noteikt vienas formas dominēšanu, ja tās koncentrācija ir **10 reizes lielāka**, nekā otras formas koncentrācija.

Tātad, mēs redzēsīm jonu formas **dzelteno krāsu**, ja attiecība  $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq 10$

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \leq \frac{1}{10}$$

un molekulārās formas **sarkano krāsu**, ja

Ievietojot lielumus **10** un **1/10** izteiksmēs **pH** aprēķināšanai mums ir *krāsas maiņas intervāls* indikatoram:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$$

(jo  $\log 10 = 1$  un  $\log 1/10 = -1$ )

Tas nozīmē, ka, lietojot vienīgi vienu indikatoru, mēs varam vienīgi pateikt, vai **pH** ir lielāks par **pK<sub>Ind</sub> + 1** (indikatoram būs **jonu formas krāsa**) vai **pH** ir mazāks par **pK<sub>Ind</sub> - 1** (indikatoram būs **molekulārās formas krāsa**). Intervāla iekšpusē indikatoram ir abu krāsu maisījums un nav iespējams noteikt vizuāli kādas krāsas dominējošo formu.

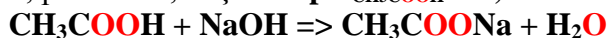
## INDIKATORA IZVĒLE SKĀBJU-BĀZU TITRĒŠANAI

(Ja šīs jautājums nav skaidrs skaties nākošo nodaļu par hidrolīzi)

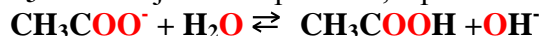
Skābju-bāzu titrēšanā **pH** indikatori tiek lietoti ekvivalences punkta noteikšanai. Ja stipra skābe tiek titrēta ar a stipru bāzi (vai otrādi), piemēram, **HCl** titrē ar **NaOH**:

Titrējot ekvivalences punktā vienīgi **NaCl** un **ūdens** atrodas šķīdumā. Tā kā **NaCl** ir sāls no stipras skābes un stipras bāzes, tā nehidrolizējas un šķīdums ir neitrāls, tas ir, tā **pH = 7**. Šinī titrēšanas gadījumā jālieto indikators ar **pK<sub>Ind</sub>** vērtību tuvu **7**.

Kad vāju skābi titrē ar stipru bāzi, piemēram, etiķskābi **pK<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 4,76** titrē ar **NaOH**:

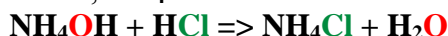


Nātrija acetāts ir vājas skābes sāls, **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** anjons ir stipra bāze, tāpēc tas hidrolizējas **pK<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 4,76**:

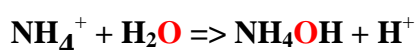


Tā kā **OH<sup>-</sup>** joni veidojas šinī līdzsvara reakcijā, vide kļūst bāziska un nepieciešams indikators ar **pK<sub>Ind</sub>** vērtību lielāku par **7** aptuveni **8**, jo **8 = pH<sub>hidrolīze</sub> = 14 - 4,76 - logC<sub>CH<sub>3</sub>COONa</sub>**, ja **C<sub>CH<sub>3</sub>COONa</sub> = 0,056 M**

Kad vāju bāzi titrē ar stipru skābi, piemēram, **NH<sub>4</sub>OH** titrē ar **HCl**:



Tā kā **NH<sub>4</sub>OH** ir vāja bāze, **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** joni ir stipra skābe, tāpēc reaģē ar **ūdeni** (tas ir hidrolizējas):



**H<sup>+</sup>** joni veidojas produktos līdzsvarā, tāpēc vide ir skāba un nepieciešams indikators ar **pK<sub>Ind</sub>** vērtību mazāku par **7** aptuveni **6**, jo **6 = pH<sub>hidrolīze</sub> = 4,76 + logC<sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub>**, ja **C<sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> = 0,056 M**.

### VIII. SĀĻU HIDROLĪZE

Reakcijā starp bāzi un skābi produktos rodas sāls un **ūdens**. Tā kā abas šīs vielas var būt stipras un vājas, tad ir **4** sāls tipu grupas:

#### 1) STIPRU SKĀBJU UN SĀĻU SĀLIS

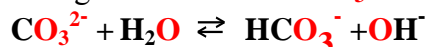
Sāļi no šīs grupas nehidrolizējas, jo stipru skābju anjoni ir ļoti vājas bāzes un stipru bāzu metālu joni ir ļoti vājas skābes.

Piemēram, **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** nehidrolizējas, jo **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** jons ir ļoti vāja bāze un **Na<sup>+</sup>** joni ir ļoti vāja skābe.

#### 2) VĀJU SKĀBJU UN STIPRU BĀZU SĀLIS.

Ņemam **Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** par piemēru. Šinī gadījumā **Na<sup>+</sup>** joni nehidrolizējas, jo tie ir ļoti vāja skābe, bet **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** joni (kā vājas skābes anjoni) ir stipra bāze un tāpēc tie reaģē ar **ūdeni**. Jonu **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** hidrolīze notiek **2** kārtās:

kārta I:

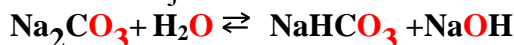


Tā kā **OH<sup>-</sup>** joni ir līdzsvara reakcijas produkti, vājas skābes un stipras bāzes sāls šķīduma vide ir bāziska, kamdēļ tās **pH > 7**. kārta II: **HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>**

Bikarbonāta vājā bāze var hidrolizēties tālāk tikai ar stipru skābi, tā kā tas var saistīt vēl vienu **H<sup>+</sup>** jonu, tāpēc hidrolīzes kārta II ne var turpināties ar **ūdeni** nereaģē: **HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O =x=> H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>**

Otrā hidrolīzes kārta, tomēr, notiek ļoti mazā mērā. To var izskaidrot ar sekojošo: **HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>** joni, kuri ir hidrolīzes I kārtas reakcijas produkti, ir izejvielas II kārtas reakcijai. Tas nozīmē, ka **2.** kārta sākas, kur arī veidojas **OH<sup>-</sup>** joni kā **1.** kārtas šķīdumos. Ja mēs pārdomājam papildus **OH<sup>-</sup>** jonu ietekmi (no *kārtas I*) uz *II kārtas* līdzsvaru, tas ir skaidrs, ka tas novirza līdzsvaru pa kreisi.

Tā kā, **2.** kārtas hidrolīze apspiesta un apstājas **1.** kārtā. Šī iemesla dēļ, ja mēs rakstam hidrolīzes reakciju molekulārajā formā, mums jāraksta **1.** kārtas reakciju:



Šāda tipa sāļi hidrolīze pastiprinās pievienojot skābi šķīdumam (iedomājamies **H<sup>+</sup>** ietekmi uz līdzsvaru) un pavājinās pievienojot bāzi.

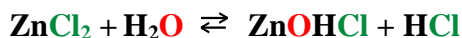


### 3) STIPRAS SKĀBES UN VĀJAS BĀZES SĀLI, PIEMĒRAM $ZnCl_2$ .

Šinī gadījumā anjoni nehidrolizējas, tā kā tie nāk no stiprām skābēm un, tamdēļ ir ļoti vājas bāzes. Katjoni nāk no vājām bāzēm un tāpēc tie ir stipras skābes. Tie reaģē ar ūdeni (šinī gadījumā  $Zn^{2+}$  ir divvērtīgs jons) hidrolīzes reakcijā atkal notiek 2 kārtās: *kārta I*:  $Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+$

Ūdeņraža joni veidojas, stipras skābes un vājas bāzes sāls šķīdumā reakcijā veidojas skāba vide,  $pH < 7$ .  
*kārta II*:  $ZnOH^+ + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H^+$

Šeit 2. kārtas hidrolīze ir pavājināta ar ūdeņraža joniem no *I kārtas*, tā kā tie atrodas jau šķīdumā, kad *II kārtā* sākas. Tā kā, molekulārs vienādojums atkal ir rakstāms tikai *kārtai I*:



### TRĪSVĒRTĪGO JONU SĀĻU SPECIĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Ja metāla joni nāk no ļoti vājām trīsvērtīgām bāzēm (piemēram,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), to hidrolīze norisinās līdz kārtai II (visas trīs kārtas varētu būt iespējamās šinī gadījumā).



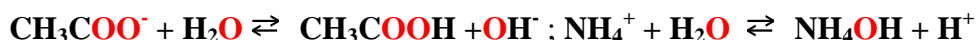
un  $H_2O$  molekula izdalās no *kārtas II* produkta:  $Bi(OH)_2^+ \rightleftharpoons BiO^+ + H_2O$ .

Molekulārai reakcijai veidojama šādā formā:  $BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + HCl$

Joni  $BiO^+$ ,  $CrO^+$ ,  $SbO^+$  un  $FeO^+$  tiek saukti *bismutil-*, *hromil-*, *antimonil-* un *ferril-*joni atbilstoši.

4) vājas skābes un vājas bāzes sāls, piemēram  $CH_3COONH_4$  vai  $(CH_3COO)_2Zn$ .

Šinī gadījumā abi joni hidrolizējas, jo vājas skābes anjons ir a stipra bāze un vājas bāzes metāla jons ir stipra skābe. Piemēram, amonija acetātam mums jāraksta hidrolīzes līdzsvāri abiem joniem:



Šinī gadījumā hidrolīze notiek lielā pārsvarā, jo  $H^+$  un  $OH^-$  joni, kuri veidojas vienlaicīgi, kombinējās kopā veidojot ūdeni:  $H^+ + OH^- \Rightarrow H_2O$

Tā kā produktu koncentrācija reakcijās samazinās abos līdzsvāros, abi līdzsvāri tiek novirzīti pa labi.

Apsverot šķīduma  $pH$  salīdzināma stipruma skābei un bāzei, kuras ir veido sāli. Piemēram, amonija acetātam, stiprums etiķskābei ir vienāds stiprumam amonija hidroksīdam ( $K_{CH_3COOH} = K_{NH_4OH} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ )

Tādēļ abi acetāta un amonija jons hidrolizējas līdz tai pašam apjomam un šķīdums ir neitrāls,  $pH = 7$ .

Cinka acetātam ir atšķirīga situācija:

$Zn(OH)_2$  ir daudz vājāks kā bāze, nekā etiķskābe kā skābe. Dēļ šī iemesla cinka joni hidrolizējas daudz dziļāk, nekā acetāta joni un šķīdumam jābūt skābam ( $pH < 7$ ).

Kā bija parādīts nedaudz iepriekš vājākas bāzes sāls salīdzinot ar vājas skābes sāli hidrolizējas lielākā apjomā. Ja tas notiek tā, ka sāls ir veidots no vājas skābes un vājas bāzes un gala produkts hidrolīzē ir gāze, tad sāls pilnīgi sadalās ar ūdeni. Šādi gadījumi ir:  $Al_2S_3$ ,  $Cr_2S_3$ ,  $Al_2(CO_3)_3$ ,  $Cr_2(CO_3)_3$  un  $Fe_2(CO_3)_3$ ,

