



Cilvēka fizioloģijas un bioķīmijas katedra

Irina Kazuša, Āris Kaksis

Vispārīgā ķīmija

medicīniskās ķīmijas kursam

Mācību līdzeklis

7., pārstrādāts un papildināts izdevums

Rīga • RSU • 2014

UDK 54 (074.8)
K 98

Kazuša I., Kaksis Ā. Vispārīgā ķīmijamedicīniskās ķīmijas kursam / Rīgas Stradiņa universitāte, Cilvēka fizioloģijas un bioķīmijas katedra. – 7., pārstr. un papild. izd. – Rīga: RSU, 2014. – 173lpp.

Balstoties uz ķīmijas, fizikas, molekulārās bioloģijas jaunākajiem zinātniskajiem sasniegumiem, ir paplašinājušās klīniskās laboratoriskās izmeklēšanas iespējas. Ir radušās un attīstījušās tālāk daudzas apakšnozares: klīniskā bioķīmija, hematoloģija, imunoloģija, mikro-bioloģija, toksikoloģija, parazitoloģija un citas analītiskās nozares. Jauno mērinstrumentu un gatavo analītisko formu lietošana palielina rezultātu ticamību un samazina laiku analīžu veikšanai. Jebkura analīze ir veicama vairākos paņēmienos ar atšķirīgām metodēm, tāpēc ir jāmāk orientēties analītiskajās metodēs, lai spētu salīdzināt un izmantot iegūtos rezultātus. Šis vispārīgās ķīmijas materiāls sniedz priekšstatu par analītiskajā ķīmijā lietojamām metodēm, kā arī par vielu uzbūvi un vielu pārvērtībām, raksturojot procesu gaitu.

Šis mācību līdzeklis ir Rīgas Stradiņa universitātes mācību spēku pieredzes apkopojums, taču nav domāts kā vienīgais mācību līdzeklis medicīniskās ķīmijas kursam vispārīgās ķīmijas apgūšanā, bet kā atbalsta punkts studiju sākumā.

IPN vadītājs: Tenis Nigulis
Redaktore: Aija Lapsa

RSU IPNNr. 14-060

© Rīgas Stradiņa universitāte, 2014
Rīga, Dzirciema iela 16, LV-1007

ISBN 978-9984-793-53-5

Saturs

Darba plāns medicīniskās ķīmijas kursam Rīgas Stradiņa universitātē	6
1. Kvantitatīvā analīze	9
1.1. Tilpuma analīze (volumetrija). Ekvivalentu likums	9
1.2. Šķīdumu koncentrācija	10
2. Oksidēšanās-reducēšanās procesi	16
2.1. Elektrodi un to potenciāli	17
2.2. Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas virziens	17
2.3. Svarīgākie oksidētāji	19
2.4. Svarīgākie reducētāji	21
2.5. Vielas, kas spēj reaģēt kā oksidētāji un reducētāji	22
2.6. Oksidēšanās-reducēšanās vienādojumu sastādīšana	23
<i>1. laboratorijas darbs (1. daļa). Oksidēšanās-reducēšanās procesi</i>	24
3. Tilpuma analīzes (volumetrijas) galvenās metodes. Permanganometrija	28
3.1. Reducētāju permanganometriskās noteikšanas piemērs	29
3.1.1. Analizējamās vielas šķīduma normālās koncentrācijas aprēķināšana	29
3.1.2. Analizējamās vielas šķīduma molārās koncentrācijas aprēķināšana	30
3.2. Kļūdu aprēķināšana	30
<i>1. laboratorijas darbs (2. daļa). Reducētāju permanganometriska noteikšana</i>	34
4. Ķīmiskā termodinamika	35
4.1. Sistēmas iekšējā enerģija. Pirmais (I) termodinamikas likums	36
4.2. Izobāru un izohoru procesu siltumefekti.	37
4.3. Hesa likums. Reakcijas siltumefekta aprēķināšana	37
4.4. Vielmaiņa dzīvajos organismos	40
4.5. Pārtikas produktu raksturošana ar sadegšanas siltumu	41
4.6. Reakcijas patvaļīguma kritēriji. Otrais (II) termodinamikas likums	42
4.6.1. Patvaļīgu procesu virziens	42
4.6.2. Enerģijas izkliede	43
4.7. Entropija	44
4.7.1. Entropijas termodinamiskā definīcija	44
4.7.2. Molekulārā interpretācija	60
4.8. Entropijas izmaiņas aprēķināšana ķīmiskai reakcijai	46
4.9. Gibbsa (molārā) standartenerģija	47
4.10. Ķīmiskais potenciāls	49
4.11. Pirmais (I) un otrais (II) termodinamikas likums bioloģiskās sistēmās	50
<i>2. laboratorijas darbs. Neitralizācijas reakcijas siltumefekta noteikšana</i>	53

5. Ķīmiskais līdzsvars	56
5.1. Apgriezeniskas un neapgriezeniskas reakcijas	56
5.2. Aktīvo/darbīgo masu likums	57
5.3. Heterogēnais līdzsvars	57
5.4. Ķīmisko līdzsvaru ietekmējošie faktori	58
5.5. Gibbsa enerģija kā ķīmiskā līdzsvara kritērijs	59
3. laboratorijas darbs. Ķīmiskais līdzsvars šķīdumos	64
6. Sāļu hidrolīze	69
7. Šķīdumu koligatīvās īpašības	72
7.1. Piesātināta tvaika spiediens	73
7.2. Šķīduma sasalšanas un viršanas temperatūra	74
7.3. Osmoze un osmotiskais spiediens	77
7.4. Osmozes nozīme bioloģiskajos procesos	78
8. Skābes un bāzes	82
8.1. Ūdens disociācija	82
8.2. Ūdeņraža eksponents pH	83
8.3. pH indikatori	90
9. Elektrodi un to potenciāli	93
9.1. Nernsta vienādojums	93
9.1.1. Pirmā (vienkāršotā) pieeja Nernsta vienādojuma izvedumam	94
9.1.2. Otrā (korektā) pieeja Nernsta vienādojuma izvedumam	94
9.2. Elektrodu iedalījums pēc to lietošanas veida	95
9.3. Elektrodu iedalījums pēc to uzbūves. Potenciāla rašanās un aprēķināšana	96
9.3.1. Pirmā veida elektrodi. Ūdeņraža normālelektrods	96
9.3.2. Otrā veida elektrodi. Sudraba hlorīda elektrods	98
9.3.3. Oks/red elektrods un tā potenciāls	100
9.3.4. Membrānu elektrodi un membrānas potenciāls	101
9.4. Stikla elektroda izmantošana šķīduma pH noteikšanai	102
9.5. Difūzijas potenciāla rašanās galvaniskajos elementos un tā novēršana	104
9.6. Potenciometriskā titrēšana	106
9.6.1. Oksidētāju un reducētāju potenciometriskā titrēšana	107
9.6.2. Skābju un bāzu potenciometriskā titrēšana	108
4. laboratorijas darbs. Potenciometriskā skābju-bāzu titrēšana	112
10. Bufersšķīdumi. Bufersšķīdumu pH aprēķināšana	114
10.1. Bufersšķīdumu darbības mehānisms	114
10.2. Bufersšķīdumu pH aprēķināšana	119
10.3. Bioloģiskās bufersistēmas	118
5. laboratorijas darbs. Bufersšķīdumi	127
11. Ķīmiskā kinētika. Reakcijas ātrums	129
11.1. Aktivācijas teorija. Aktivācijas enerģija un aktīvās sadursmes	131
11.2. Arrēnīusa vienādojums	133

11.3. Reakcijas pakāpe	134
11.4. Reakciju mehānismi	136
11.5. Katalīze	137
11.5.1. Homogēnā katalīze.....	138
11.5.2. Heterogēnā katalīze	139
11.5.3. Fermentatīvā katalīze	140
11.5.4. Fermentatīvo reakciju kinētika. Mihaelisa–Mentenas vienādojums	141
11.5.5. Fermentatīvo reakciju inhibēšana	143
6. laboratorijas darbs. Kinētika un katalīze	147
12. Optiskās metodes vielu koncentrācijas noteikšanai. Fotokolorimetrija	151
12.1. Vielas absorbcijas spektrs un tā iegūšana	152
12.2. Fotoelektrokolorimetrija	154
7. laboratorijas darbs. Riboflavīna (B ₁₂ vitamīna) kvantitatīva noteikšana šķīdumā	156
13. Kompleksie savienojumi.....	158
13.1. Koordinācijas teorijas galvenās tēzes	158
13.2. Saītes daba kompleksajos savienojumos	159
13.3. Komplekso savienojumu nomenklatūra	161
13.4. Komplekso savienojumu veidošanās reakcijas.....	161
13.5. Komplekso savienojumu galvenie tipi	163
13.6. Helātu tipa savienojumi organismā	165
8. laboratorijas darbs. Kompleksie savienojumi	167
Programma medicīniskajā ķīmijā.....	169
Eksāmena uzdevumu paraugi.....	172
Izmantotā literatūra	173

Darba plāns medicīniskās ķīmijas kursam 0620

Rīgas Stradiņa universitātē 2019/20 1.studiju gads, 1. semestris

Lekcijas (Sep 12 – Okt 17); Ceturtdienās, 1. auditorijā, 8:30 – 10:00 (2 x 45 min. lekcijas)

Nedēļa	Lekciju tēma
1. Sep 12, 2019	a) osmolārās koncentrācijas gradienta aprēķini, elektrolīti, osmoze, b) Membrānas potenciāls. Oksidēšana-reducēšana, Nernsta pusreakcijas; http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ColigatConcOsmosOxRedL.pdf
2. Sep 19, 2019	a) Prigožina termodinamika, homeostāze un līdzsvaru atraktori Lešateljē principā, kompleksi sadarbīgo reakciju enzīmu reaktivitāte b) Kinētika, katalīze, enzīmu kompleksu neatgriezeniskums Prigožina atraktori http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ThermEquilibKinEnzL.pdf
3. Sep 26, 2019	a) Ūdens disociācija, pH, pOH, pKw, Ostvalda atšķaidīšanas likums; b) Trīs veidu Bufera šķīdumi cilvēka organismā. Prigožina atraktora pH=7.36 stabilitāte cilvēka ķermenī: http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/H2OBufCO2L.pdf
4. Okt 3, 2019	a) Atomi, molekulas, ķīmisko saišu veidi; b) starp molekulārās saites: ūdeņraža, hidrofobās, sāls tiltiņi, disulfīdu, koordinatīvās, Vandervālsa Londonas dispersijas spēki; http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/AtomBondMolForceL.pdf
5. Okt 10, 2019	a) Oglhidrāti cilvēka organismā; b) Aminoskābes, polipeptīdi, olbaltumvielas cilvēka organismā; http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CarbohydratesProteinsL.pdf
6. Okt 17, 2019	b) Lipīdi un virsmas aktīvas vielas VAV organismā; http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/LipCholestFatSACL.pdf b) Kompleksās struktūras: gliko-, hromo-, lipo- un nukleo- proteīni cilvēka organismā.

Praktiskās laboratorijas nodarbības (Sep 3 – Jan13)

Telpas un laiki – atbilstoši grupu nodarbību plānam (ilgums 3 stundas 4x45 minūtes)

Nedēļa	Praktisko nodarbību tēma
1. Sep 3-9	Vielas daudzums, koncentrācija, molaritāte, mol daļa, masas daļa %, koncentrācijas gradients uz šūnu membrānām, disociācijas stehiometrija, jonu spēks, disociācijas pakāpe, izotoniskais koeficients, osmolārās koncentrācijas gradients
2. Sep 10-16	Oksidēšanās-reducēšanās procesu balansēšana ar Nernsta pus reakciju vienādojumiem tabulā. Nernsta standarta potenciāls; aneksimātisks destruktīvais oksidatīvais stress, šūnu potenciāli uz membrānām
3. Sep 17-23	Prigožina termodinamika disipatīvās struktūrās, enerģijas minimuma atraktori līdzsvaram entalpijas H, entropijas S un brīvās Gibbsa enerģijas izmaiņas patvaļīgos neatgriezeniskos dzīvības procesos.
4. Sep 24-30	Reakcijas kinētika – reakcijas ātrums (velocity) ir proporcionāls reaģējošo vielu koncentrācijai, ātruma konstantei, aktivācijas enerģija Ea. Darbīgo masu likuma atraktori studijas. Metabolītu, molekulu pus dzīves laiks. Enzīmu komplekso reakciju Prigožina atraktori cilvēka organismā pH=7,36, reaktivitāte, neatgriezeniskums, ΔG minimums..
5. Okt 1-7	Līdzsvars konstantes $K_{līdz}$ izteiksme, konstanti $K_{līdz}$ ietekmējošie faktori koncentrācija-gradients, T, ΔG_r . Kristāliskas vielas mol daļa viens, šķīdības konstante K_{sk} , Lešateljē principa virzīti homeostāzes procesi ar O_2 ielpošanas osmozi un ar bikarbonāta HCO_3^- koncentrācijas gradientu virzīta CO_2 –ielpošanu kā apmaiņa pret O_2 .
Kolokvijs I 6. Okt 8-14	Osmolārā koncentrācija, gradienta osmotiskais spiediens $\pi=iCMR$. Krioskopijas konstante $K_{cr}=1,86$ osmometrs., w%, c_M , masa, molmasa, molu skaits, mol daļa. Oks-Red reakcijas balansēšana ar Nernsta pusreakcijām. I, II termodinamikas likums: eksotermiska vai endotermiska, eksoerģiska vai endoerģiska reakcija. Prigožina patvaļīga neatgriezeniska procesa līdzsvara atraktors konstante $K_{līdz}$ šķīdības konstante K_{sk} , aktīvo masu likums. Reakcijas ātrums, konstante. Katalīze, enzīmu kompleksu atraktori pH=7,36, reaktivitāte, neatgriezeniskums, ΔG minimums.
7. Okt 15- 21	pH aprēķini skābēm, bāzēm, elektrolītiem Vāju skābju pKa vērtības cilvēka organismā. Ostvalda atšķaidīšanas likums par pH aprēķiniem vājām skābēm un aminoskābēm
8. Okt 22-28	Hendersona–Haselbalha vienādojuma studijas potenciometriskajā titrēšanas grafikā. Bufera viduspunkta pH=pKa un ekvivalences punkta V_{ekv} eksperimentāla noteikšana un analīze.
29. Okt 30 Nov 4	Bufera vidus punkts pH=pK, maksimālās bufera kapacitātes β_{max} studijas. Asinīs enzīmu karboanhidrāzes-hemoglobīna H^+ , HCO_3^- , O_2 atspoles fizioloģiskā pH=7,36 vērtības stabilitāte.
10. Nov 5-11	Kompleksu veidošanās un noārdīšanas. Kompleksu ģeometrija un disociācijas konstante K_{nestab} . Gaismas absorbcijas “JunyWay” spektrometrija $A=\log(I_0/I)$; $A=aCl$. Oksidētai formai B2 vitamīns ir ūdenī šķīstošs elektronu pārnēsētājs
Kolokvijs II 11 12-17 Nov	Koordinatīvie savienojumi. Ūdens disociācija un jonizācija, pH,. Vājo skābju protolītiskie buferšķīdumi. Sāļu hidrolīze. Skābju bāzu protolītiskās reakcijas. Hendersona-Haselbalha $pH=pKa+lg(nsalt/nacid)$ bufera kapacitātes maksimums. Oksidētās formas B2 vitamīna ūdenī šķīstošs elektronu pārnēsētājs un tā gaismas absorbcijas spektrometrija $A=\log(I_0/I)$; $A=aCl$.

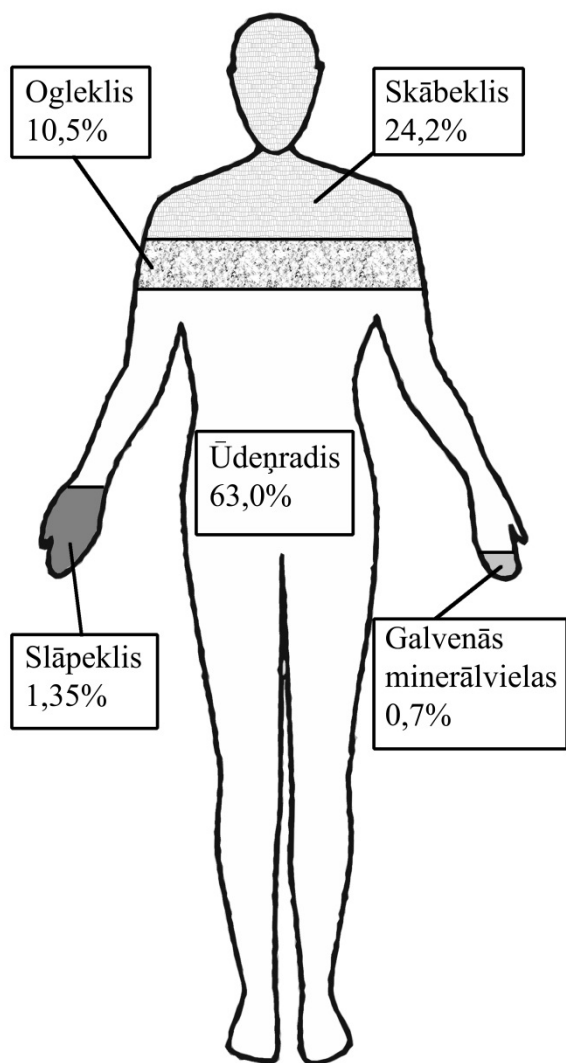
Nedēļa	Praktiskās nodarbību tēma
12.Nov 19-25	Mono saharīdi; funkcionālās grupas, hirālitate - optiskā izomērija. Ogļhidrātu projekciju attēlošana lineārās Fišera un cikliskās Heiverta projekcijas. Mono saharīdu īpašības: oksidēšana, reducēšana, kompleksu veidošanās, esterifikācija, hidrolīze
13.Nov 26 Dec 2	Polisaharīdu glikozīdskābes saites veidošanās sintēze (poli kondensēšanās) un pretēji hidrolīze. Di- un poli saharīdu struktūru attēlošana, identificēšana un publicēšana
14. Dec. 3-9	Lipīdi un virsmas aktīvas vielas (VAV) cilvēka organismā. Esterifikācija un hidrolīze. Šūnu membrānu kompozītu lipīdi: fosfo-, sfingo- lipīdi; eikosanoīdi; holesterols, steroīdi. Kompozīto lipīdu dubultslāņu studijas šūnu membrānās un fizioloģiskās funkcijas. Kompozītās fosfolipīdu - holesterola membrānas eritrocītos.
15. Dec 10-16	Peptīdu un olbaltumvielu pirmējās 1° struktūras sintēze (poli kondensācija) un hidrolīze Olbaltumvielu pirmējās 1° struktūras salocīšanās otrējā 2°, trešējā 3°, ceturtajā 4° struktūrā Starp molekulārie spēki: ūdeņraža saite, sāls tiltniņš, hidrofobā, disulfīda un koordinatīvā saite Denaturācija starp molekulāro saišu 2°, 3°, 4° pārraušana olbaltumvielu struktūrās
16.dec 17-20	Kompleksās olbaltumvielas – gliko proteīni, hromo proteīni, lipo proteīnu lodītes, nukleo proteīni. Lipokalīni, albumīns, hilomikroni, ZBL,ABL, imunoglobulīns (ekstra celulāri) un START, FABP (intracelulāri)
17. Jan 2-13	III kolokvijs Asins Ogļhidrāti, glikoproteīni, asins oligosaharīdu virknes. Hemoglobīns, mioglobīns, karbo anhidrāzes ENZĪMU vadīta skābekļaO2 oglekļa dioksīda CO2 vielmaiņas fizioloģiskā pH=7,36 stabilitāte. Fosfatidil holīns, holesterols, lipīdu dubultslāņu membrāna fizioloģiskās funkcijas. Lipoproteīnu funkcijas. Lipokalīni un START ar holesterolu un kompozītiem lipīdiem membrānu metabolismā, Albumīns, hilomikroni, ZBL, ZBL & ABL. Nukleoproteīni DNS, tRNS,mRNS-kodoni, Nukleosomas 8 histoni.

Eksāmens; Pirmdien, 20. janvārī, 2020. auditorijās Nr 2 un Nr 3;RSU CFBK 0620

as. profesors **Āris Kaksis**, lektori:**Irina Kazuša, Anita Pastare un Ruta Jansone**

Literatūra : 2019.gada 2017.gada, 2015.gada, 2014. gada mācību grāmatas, lekcijas, publikācijas.

0. Ā.Kaksis RSU 2019: http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/Data_bookSpring2015CTL.pdf
1. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ColigatConcOsmosOxRedL.pdf>
2. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ColigativePropertiesL.pdf>
3. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/OxRedBiologicalW.doc>
4. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ElektrodsM.doc>
5. **I.Kazuša, Ā.Kaksis. RSU** http://aris.gusc.lv/Visp_kim_7-izd_IK+AL_2014_labotais_18.07.2014.pdf
6. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/MembraneElektrodsLat.pdf>
7. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ThermEquilibKinEnzL.pdf>
8. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamics.pdf>
9. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamicAttractor7-36L.pdf>
10. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/KineticsLat.pdf>
11. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/74LidzsvarsDaba.pdf>
12. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/H2OBufersCO2L.pdf>
13. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/H2ODissociationLat.pdf>
14. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BufferSolutionLat.pdf>
15. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/AtomBondMolForceL.pdf>
16. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/34AtomaUzbuveS.pdf>
17. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CrystalloGraphyL.pdf>
18. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/4KimiskaSaite.pdf>
19. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/4Kompleksi.pdf>
20. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/4HydrogenBondL.pdf>
21. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/38Olbalt10311.pdf>
22. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/32ProteinsLatC.pdf>
23. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CarbohydratesProteinsL.pdf>
24. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/Lipidi.pdf>
25. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/06Daugavpils/Research/LipidBiLayerMembLat.pdf>
26. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/LipCholestFatSACL.pdf>
27. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/35Ogl45Hidr150211.pdf>
28. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/12CarbohydratesDisacchari.pdf>
29. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/38Olbalt10311.pdf>
30. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/32ProteinsLatC.pdf>
31. Ā.Kaksis RSU 2019: [http://aris.gusc.lv/ChemFiles/FatAcLiverProt1111/FABP8myp2PMP2.pdf](http://aris.gusc.lv/ChemFiles/FatAcLiverProt111/FABP8myp2PMP2.pdf)
32. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/06Daugavpils/Research/HSAsLat.pdf>
33. **I.Kazuša, RSU, Rīga:** http://aris.gusc.lv/Gramata_I.Kazusa.u.c_Statiska_biokimija_Redigets_2015.pdf
34. **A.Rauhvargers.** Rīga, © 1996. http://aris.gusc.lv/ARauhVargSatur/Vispariga_kimija-A_Rauh.pdf
35. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/DNAproteinRNALS.pdf>
36. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ImmunoGlobulASmedL.pdf>
37. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/39NuklSk310311.pdf>
38. Ā.Kaksis RSU 2019: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/FABPlipocalinsS.pdf>



Galvenie cilvēka ķermeni veidojošie elementi (99,3%)	
H – 63%	
O – 24,2%	
C – 10,5%	
N – 1,3%	
Galvenās cilvēka ķermeni veidojošās minerālvielas (0,7%)	
Ca	
S	
P	
Mg	
K	
Cl	
Na	
Cilvēka ķermeni veidojošie mikroelementi (0,01%)	
Fe	
Se	
I	
Mo	
Cu	
F	
Zn	
Sn	
Mn	
Si	
Co	
V	
Cr	
H ₂ O	55%
Proteīni – C O H N	19%
Lipīdi – C H O	19%
Neorganiskās vielas	7%

1. Kvantitatīvā analīze

Kvantitatīvās analīzes uzdevums ir vielas kvantitatīvā satura noteikšana analizējamā objektā. Atkarībā no tā, kādas nosakāmo vielu īpašības tiek izmantotas analīzes gaitā, izšķir ķīmiskās un fizikālās analīzes metodes.

1.1. Tilpuma analīze (volumetrija). Ekvivalentu likums

Tilpuma analīze ir ķīmiskās analīzes metode. Analizējamo vielu (analīzi) izšķīdina noteiktā šķīduma tilpumā. Pie analizējamā šķīduma pakāpeniski pievieno zināmas koncentrācijas reaģentu – titrantu, līdz analizējamā viela ir pilnīgi izreaģējusi – sasniegts ekvivalences punkts. Titranta pievienošanu analizējamajam šķīdumam sauc par titrēšanu.

Titrēšanas metodīvarlietot, ja:

- 1) ir iespēja konstatēt ekvivalences punktu ar indikatoru (šķīdumam pieliek indikatorus, kas maina krāsu atkarībā no analizējamā šķīdumā notiekošajām izmaiņām);
- 2) ir reaģents, kas pietiekami ātri un bez blakusreakcijām izreaģē ar analizējamo vielu ekvivalentos daudzumos.

Tilpuma analīzes pamatā ir **ekvivalentu likums**: vielas savā starpā reaģē ekvivalentos daudzumos.

Ekvivalents ir dotās vielas molekula vai tās daļa, kas ķīmiskajās reakcijās ir līdzvērtīga vienam atomam ūdeņražā, pusatomam skābekļa vai arī vienam ekvivalentam jebkuras citas vielas.

Ekvivalentu likums ļauj noteikt z – ekvivalenta subvienību skaitumolekulā, kas dod iespēju aprēķināt vielas ekvivalentu molmasu M_E [g/ekv.mol] = $\frac{M}{z}$ [g/ekv.mol].

Par vielas ekvivalentu molmasu sauc tādu vielas daudzumu, kas savienojas ar vienu molu ūdeņražā atomu vai aizstāj vienu molu ūdeņražā atomu ķīmiskajās reakcijās.

Ekvivalentu molmasu aprēķina, dalot konkrētās vielas molmasu ar ekvivalentu skaitu molekulā, ko nosaka pēc reakcijas vienādojuma.

Vielu ekvivalentu molmasas var mainīties atkarībā no ekvivalentu skaita z vērtības:

- 1) neitralizācijas reakcijās vielu M_E aprēķina pēc ūdeņražā atomu skaita, kas piedalās reakcijā;
- 2) oksidēšanās-reducēšanās reakcijās M_E oksidētājiem un reducētājiem aprēķina, dalot šo vielu molmasas ar pievienoto vai atdoto elektronu skaitu oksidēšanās-reducēšanās reakcijā. Ja reakcija nav zināma, tad saliktu vielu ekvivalentu molmasas aprēķina pēc vielas formulas:
 - 1) *skābēm* M_E aprēķina, molmasu dalot ar ūdeņražā atomu skaitu, kas piedalās apmaiņas reakcijās, piemēram, sērskābei $z = 2$ ekv:

$$M_{E\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 \text{ (g/ekv.mol);}$$

- 2) *hidroksīdiem* M_E aprēķina, molmasu dalot ar hidroksīdjonu skaitu, kas piedalās apmaiņas reakcijās, piemēram, kalcija hidroksīdam $z = 2$ ekv:

$$M_{E\text{Ca(OH)}_2} = M_{\text{Ca(OH)}_2} / 2 \text{ (g/ekv.mol);}$$

- 3) *sāļiem* M_E aprēķina, sāls molmasu dalot ar skaitli, kas ir sāļi ietilpstošā metālu jonu skaita un lādiņa reizinājums, piemēram, alumīnija sulfātam $z = 6$ ekv:

$$M_{E\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / 2 \times 3 \text{ (g/ekv.mol).}$$

1.2. Šķīdumu koncentrācija

Šķīdumu kvantitatīvā sastāva raksturošanai lieto dažādus šķīdumu koncentrācijas izteiksmes veidus, piemēram, vielas masas daļa %, molārā un normālā koncentrācija.

Vielas masas daļa w ir izšķīdušās vielas masas m_{vielas} attiecība pret šķīduma masu $m_{\text{šķīduma}}$, kas izteikta ar daļskaitli robežās no 0 līdz 1 vai % robežās no 0% līdz 100%:

$$W_{\%} = \frac{m_v}{m_{\text{š}}k} \cdot 100(\%)$$

Molārā koncentrācija C_M ir vielas molu skaits 1 litrā šķīduma (mol/l):

$$C_M = n / V \text{ (mol/l)}$$

Normālā koncentrācija C_N ir vielas ekvivalentu molu skaits 1 litrā šķīduma (ekv.mol/l):

$$C_N = n_{\text{ekv}} / V \text{ (ekv.mol/l)} \text{ jeb } C_N = n^z / V \text{ (ekv.mol/l)},$$

kur n_{ekv} vai n^z ir ekvivalentu molu skaits, kuru aprēķina šādi:

$$n_{\text{ekv}} = \frac{m_v}{M_E} \text{ (ekv.mol)}.$$

Normālās un molārās koncentrācijas savstarpējā attiecība:

$$C_N = C_M \cdot z$$

Uzdevumu risināšanas piemēri

1. uzdevums

Cik gramu KOH un ūdens jāņem, lai pagatavotu 500 ml 12% KOH šķīduma? $\rho_{12\% \text{ KOH}} = 1,11 \text{ g/ml}$.

Atrisinājums

Aprēķina šķīduma masu: $m = V \cdot \rho$, kur:

m – šķīduma masa (g), V – šķīduma tilpums (L), ρ – šķīduma blīvums (g/ml).

$$m = 500 \cdot 1,11 = 555 \text{ g}$$

100 gramu 12% KOH šķīduma satur 12 gramus KOH

555 gramu 12% KOH šķīduma satur X gramus KOH

$$X = \frac{12 \cdot 555}{100} = 66,6 \text{ (g) KOH}$$

Aprēķina ūdens masu: $555 - 66,6 = 488,4 \text{ (g) ūdens}$.

Jebkuru uzdevumu var atrisināt ar vairākiem paņēmieniem. Lai izvairītos no kļūdām, tad, sastādot attiecību, ieteicamāk izmantot masas daļas izteiksmi.

Vielas masas daļa $w_{\%}$ ir izšķīdušās vielas masas m_{vielas} attiecība pret šķīduma masu $m_{\text{šķīduma}}$, kas izteikta ar daļskaitli vai procentos:

$$W_{\%} = \frac{m_v}{m_{\text{š}}k} \cdot 100(\%)$$

No dotās izteiksmes izsaka meklējamo lielumu m_v :

$$m_v = \frac{m_{\text{š}}k \cdot W_{\%}}{100}$$

$$m_v = \frac{555 \cdot 12}{100} = 66,6 \text{ g KOH}$$

Ūdens masa jau ir zināma no iepriekšējā aprēķina.

Atbilde

Lai pagatavotu 500 ml 12% KOH šķīduma, ir jāņem 66,6 g KOH un 488,4 g ūdens.

2. uzdevums

500 ml sodas šķīduma satur 2,65 g Na_2CO_3 . Kāda ir šī šķīduma normālā koncentrācija C_N ?
 $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ g/mol}$.

Atrisinājums

Aprēķina nātrija karbonāta ekvivalentmolmasu: $M_{\text{ekv.}} = 106 : 2 = 53 \text{ g/ekv.mol}$, jo Na_2CO_3 molekulai $z = 2$. Normālā koncentrācija C_N (jeb normalitāte) ir vielas ekvivalentmolu skaits 1 litrā šķīduma (ekv.mol/l). Viens litrs šķīduma ar koncentrāciju $C_N = 1 \text{ ekv.mol/l}$ (vai viennormāls šķīdums, 1N) satur 53 g Na_2CO_3 . Pārēķina doto vielas masu uz 1 litru.

2,65 g Na_2CO_3 izšķīdināti 500 ml (0,5 l) ūdens
X g Na_2CO_3 izšķīdināti 1000 ml (1 l) ūdens

$$X = \frac{2,65 \cdot 1000}{500} = 5,3 \text{ (g) Na}_2\text{CO}_3$$

1 litrs xN šķīduma satur 5,3 g Na_2CO_3

1 litrs 1N (viennormāla) šķīduma satur 53 g Na_2CO_3

$$X = \frac{1 \cdot 5,3}{53} = 0,1 \text{ (ekv.mol/l), (ekvivalentmols/litrā)}$$

Jebkuru uzdevumu var atrisināt ar vairākiem paņēmieniem. Lai izvairītos no kļūdām, sastādot attiecību, ieteicamāk izmantot normālās koncentrācijas izteiksmi.

Normālā koncentrācija C_N ir vielas ekvivalentmolu skaits 1 litrā šķīduma (ekv.mol/l):

$$C_N = n_{\text{ekv}} / V \text{ (ekv.mol/l)} \quad \text{jeb} \quad C_N = n^z / V \text{ (ekv.mol/l)}$$

Zinot, ka vielas daudzums $n = m/M$ (mol) un $n_{\text{ekv}} = m/M_{\text{ekv}}$ (ekv.mol), normālās koncentrācijas izteiksmi var pārveidot:

$$C_N = \frac{m}{M_{\text{ekv}} \cdot V} \text{ (ekv.mol/l)}$$

$$C_N = \frac{2,65}{53 \cdot 0,5} = 0,1 \text{ (ekv.mol/l)}$$

Atbilde

Šķīduma normālā koncentrācija ir 0,1 ekvivalentmols litrā (ekv.mol/l).

3. uzdevums

Cik ml 96% sērskābes H_2SO_4 jāņem, lai pagatavotu 500 ml 0,1 M šķīduma.
 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g/mol}$, $\rho_{96\% \text{ H}_2\text{SO}_4} = 1,84 \text{ g/ml}$.

Atrisinājums

Lai pagatavotu 1 litru 0,1 M sērskābes šķīduma, jāņem 0,1 mols H_2SO_4 .

Lai pagatavotu 0,5 litrus 0,1 M sērskābes šķīduma, jāņem $0,1 \cdot 2 = 0,05$ moli H_2SO_4 .

$$m = n \cdot M$$

Ievietojot skaitļus, iegūst sērskābes masu: $98 \cdot 0,05 = 4,9 \text{ (g) H}_2\text{SO}_4$.

Dots ir 96% sērskābes šķīdums. 100 g 96% sērskābes šķīduma satur 96 g H_2SO_4 .

X g 96% sērskābes šķīduma satur 4,9 g H_2SO_4 :

$$X = \frac{4,9 \cdot 100}{96} = 5,1 \text{ (g) 96\% H}_2\text{SO}_4 \text{ šķīduma}$$

Aprēķina sērskābes tilpumu:

$$V = m/\rho \text{ (ml)}$$

$$V = \frac{5,1}{1,84} = 2,77 \text{ (ml)}$$

Šo uzdevumu var risināt, arī izmantojot molārās koncentrācijas un masas daļas izteiksmi (sk. iepriekšējo uzdevumu paraugus).

Jāņem vērā, ka vielas daudzums, mainoties tilpumam, paliek nemainīgs.

Aprēķina vielas daudzumu, ko satur dotais šķīdums.

$$C_M = n / V \text{ (mol/l)}; n = C_M \cdot V \text{ (mol)}$$

$$n = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05 \text{ (mol) H}_2\text{SO}_4$$

$$n = m/M \text{ (mol)}; m = n \cdot M \text{ (g)}$$

$$m = 0,05 \cdot 98 = 4,9 \text{ (g) H}_2\text{SO}_4$$

$$W\% = \frac{m_v}{m_{\text{šķ}}} \cdot 100(\%); m_{\text{šķ}} = \frac{m_v \cdot 100}{W\%}$$

$$m_{\text{šķ}} = \frac{4,9 \cdot 100}{96} = 5,1 \text{ (g) 96\% H}_2\text{SO}_4 \text{ šķīduma}$$

Atbilde

Lai pagatavotu 500 ml 0,1 M sērskābes šķīduma, jāņem 2,77 ml 96% H₂SO₄.

4. uzdevums

Pie 200 ml 36% sālsskābes HCl pielēja 1 litru ūdens. Kāda ir iegūtā šķīduma masas daļa procentos W%? M_{HCl} = 36,5 g/mol, ρ_{36%HCl} = 1,18 g/ml.

Atrisinājums

Aprēķina 200 ml 36% sālsskābes šķīduma masu:

$$m = V \cdot \rho \text{ (g)}$$

$$m = 200 \cdot 1,18 = 236 \text{ (g) HCl}$$

100 g 36 % sālsskābes šķīduma satur 36 g HCl

236 g 36 % sālsskābes šķīduma satur X g HCl

$$X = \frac{236 \cdot 36}{100} = 84,96 \text{ (g) HCl}$$

Pēc atšķaidīšanas šķīduma masa ir: 1000 + 236 = 1236 (g)

Aprēķina procentuālo koncentrāciju:

1236 g HCl šķīduma satur 84,96 g HCl

100g HCl šķīduma satur X g HCl

$$X = \frac{84,96 \cdot 100}{1236} = 6,87 \text{ (g) HCl}$$

Šo uzdevumu var risināt, izmantojot arī masas daļas izteiksmes (sk. iepriekšējos uzdevumus):

$$W\% = \frac{m_v}{m_{\text{šķ}}} \cdot 100(\%); m_{\text{šķ}} = \frac{m_v \cdot 100}{W}; m_v = \frac{m_{\text{šķ}} \cdot W\%}{100}$$

Aprēķina vielas masu dotajā šķīdumā:

$$m_v = \frac{236 \cdot 36}{100} = 84,96 \text{ (g) HCl}$$

Aprēķina masas daļu procentos W% šķīdumam pēc atšķaidīšanas:

$$W\% = \frac{84,96}{1236} \cdot 100 = 6,87 \text{ (%) HCl šķīdums}$$

Atbilde

Atšķaidot 200 ml 36% sālsskābes HCl ar 1 litru ūdens, iegūst 6,87% šķīdumu.

5. uzdevums

Cik ūdens jāpielej pie 200 ml 1M (1 molāra) NaOH šķīduma, lai iegūtu 0,05 N (0,05 normālu) šķīdumu?

Atrisinājums

Šķīdumu atšķaidot, vielas daudzums nemainās, bet mainās koncentrācija un tilpums. NaOH šķīduma molārā un normālā koncentrācija ir vienāda, jo $z = 1$.

Aprēķina vielas daudzumu, ko satur dotais šķīdums:

$$\begin{aligned}C_M &= n/V \text{ (mol/l)} \\n &= C_M \cdot V \text{ (mol)} \\n &= 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ (mol) NaOH}\end{aligned}$$

Aprēķina šķīduma tilpumu, kurā dotais vielas daudzums dos 0,05 M koncentrāciju:

$$\begin{aligned}V &= n/C_M \\V &= \frac{0,2}{0,05} = 4 \text{ (l) NaOH}\end{aligned}$$

Aprēķina ūdens tilpumu: $4 - 0,2 = 3,8 \text{ (l)}$

Atbilde

Lai no 200 ml 1M (vienmolāra) NaOH šķīduma iegūtu 0,05 N (0,05 normālu) šķīdumu, jāpielej 3,8 litri ūdens.

6. uzdevums

Cik gramu sērskābes ir šķīdumā, kura pilnīgai neitralizēšanai patērēti 50 ml (0,05 l) 0,2 normāla sārma šķīduma ($C_N = 0,2 \text{ ekv.mol/l}$)?

Atrisinājums

Vielas reaģē ekvivalentos daudzumos, t. i., savstarpēji reaģējošo vielu ekvivalentu daudzums molos ir vienāds: $n_{\text{ekv (sārma)}} = n_{\text{ekv (skābes)}}$ jeb $n^z \text{ (sārma)} = n^z \text{ (skābes)}$

$$\begin{aligned}C_N \text{ (sārma)} &= n_{\text{ekv (sārma)}}/V \text{ (ekv.mol/l)} \\n_{\text{ekv (sārma)}} &= C_N \text{ (sārma)} \cdot V \\n_{\text{ekv (sārma)}} &= 0,2 \cdot 0,05 = 0,01 \text{ (ekv.mol)}\end{aligned}$$

Sērskābes ekvivalentu molmasa $M_E \text{ H}_2\text{SO}_4 = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}/2 \text{ (g/ekv.mol)}$, jo dotajā reakcijā sērskābei $z = 2$:

$$M_E \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{98}{2} = 49 \text{ (g/ekv.mol)}$$

Aprēķina sērskābes masu:

$$\begin{aligned}m \text{ H}_2\text{SO}_4 &= n_{\text{ekv (skābes)}} \cdot M_E \text{ H}_2\text{SO}_4 \\m \text{ H}_2\text{SO}_4 &= 0,01 \cdot 49 = 0,49 \text{ (g)}\end{aligned}$$

Atbilde

Šķīdumā ir 0,49 g sērskābes.

7. uzdevums

Atšķaidot 120 ml (0,62 normālu) 0,62 N CaCl₂ šķīdumu, ieguva (0,26 molāru) 0,26 M šķīdumu. Cik ml ūdens pielēja?

Atrisinājums

Normālās un molārās koncentrācijas savstarpējā attiecība:

$$\begin{aligned}C_N &= C_M \cdot z \\C_{N2} \text{ (pēc atšķaidīšanas)} &= 0,26 \cdot 2 = 0,52 \text{ (ekv.mol/l)}\end{aligned}$$

Mainoties tilpumam, vielas daudzums paliek nemainīgs:

$$n \text{ (pirms atšķaidīšanas)} = n \text{ (pēc atšķaidīšanas)}$$

$$n_{\text{ekv}} = C_{N1} \cdot V_1 \text{ (pirms atšķaidīšanas)} = n_{\text{ekv}} = C_{N2} \cdot V_2 \text{ (pēc atšķaidīšanas)}$$

Balstoties uz ekvivalentu likumu, vienādojumus var pārrakstīt kā tilpuma un koncentrācijas reizinājumus:

$$C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2; \quad V_2 = \frac{C_{N1} \cdot V_1}{C_{N2}}; \quad V_2 = \frac{0,62 \cdot 0,120}{0,52} = 0,14 \text{ (l)}$$

Pēc atšķaidīšanas tilpums ir palielinājies:

$$V_2 = V_1 + \Delta V$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\Delta V = 140 - 120 = 20 \text{ (ml)} = 0,02 \text{ (l)}$$

Atbilde

Pielēja 20 ml ūdens.

Pašpārbaudes uzdevumi

1. Cik gramus NaOH satur 40 ml 32% šķīduma? $\rho_{32\% \text{NaOH}} = 1,35 \text{ g/ml}$.

Atbilde: 17,28 g

2. Kāda ir KCl šķīduma molārā koncentrācija, ja to iegūst, sajaucot 100 ml 0,1 M KCl šķīduma ar 400 ml 0,05 M KCl šķīduma?

Atbilde: 0,06 M

3. Pulveris "Rehidrons" tiek izmantots organisma atūdeņošanai. Viena pulvera deva satur 3,5 g nātrija hlorīda, 2,5 g kālija hlorīda, 2,9 g nātrija citrāta un 10 g glikozes. Pirms lietošanas devu izšķīdina vienā litrā ūdens. Aprēķināt katras sastāvā ietilpstošās vielas masas daļu šķīdumā, $\rho = 1 \text{ g/ml}$.

Atbilde: nātrija hlorīds 0,34%; kālija hlorīds 0,25%; nātrija citrāts 0,28 %; glikoze 0,98%.

4. ACC ir pretklepus līdzeklis. Vienas devas masa ir 3 g. ACC deva satur 100 mg acetilcisteīna un 2,9 g saharozes. Pirms lietošanas vienu devu ACC izšķīdina 100 mililitros ūdens. Aprēķināt molāro koncentrāciju saharozei dotajā šķīdumā. $M_{\text{saharozei}} = 342,3 \text{ g/mol}$; $\rho = 1,01 \text{ g/ml}$.

Atbilde: 0,083 mol/l

5. Pret dedzināšanu un sāpēm kuņģī tiek lietots preparāts "Maalox". 100 ml šī preparāta suspensijas satur 3,99 g alumīnija hidroksīda un 3,99 g magnija hidroksīda. Cik molu abu hidroksīdu nonāks cilvēka organismā, ja iedzer vienu karoti (15 ml) preparāta?

Atbilde: 0,018 moli

6. Pacientiem ar pazeminātu kuņģa sulas skābumu tiek izrakstīta atšķaidīta sālsskābe, kurā hlorūdeņraža masas daļa ir 8,3% un tās blīvums $\rho = 1,04 \text{ g/ml}$. Aptiekās šķīdumu gatavo no 37% sālsskābes šķīduma, $\rho_{37\% \text{HCl}} = 1,18 \text{ g/ml}$. Aprēķināt tilpumu atšķaidītajam sālsskābes šķīdumam, kuru var pagatavot no 20 ml 37% sālsskābes.

Atbilde: 101,15 ml

7. Aprēķināt fosforskābes šķīduma W% (masas daļu procentos) un C_N (normālo koncentrāciju), ja (molārā koncentrācija) $C_M = 3,6 \text{ mol/l}$. $M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 98 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,18 \text{ g/ml}$.

Atbilde: $C_N = 10,8 \text{ ekv.mol/l}$, $W = 29,9\%$

8. Kāda ir etiķskābes molārā koncentrācija (C_M), sajaucot kopā 248 ml 0,25M (0,25 molāra) šķīduma un 752 ml 0,52M (0,52 molāra) šķīduma? $M_{CH_3COOH} = 60 \text{ g/mol}$

Atbilde: 0,45M

9. Cik gramu NaCl ir 100 mililitros:

- a) 0,85% šķīduma;
- b) 0,85N šķīduma;
- c) 0,85M šķīduma?

Atbilde: a) 0,85 g;

b) 4,97 g;

c) 4,97 g; $\rho = 1,01 \text{ g/ml}$.

2. Oksidēšanās-reducēšanās procesi

Oksidēšanās-reducēšanās procesi nodrošina organismu ar enerģiju un nepieciešamajiem metabolītiem. Pateicoties neurohumorālai regulācijai, tiek panākts sabalansēts oksidētāju/reducētāju un oks/red reakciju produktu līdzsvars, kas nodrošina dzīvības procesus.

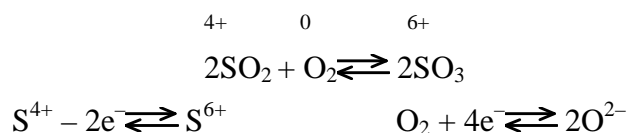
Bioķīmiskās reakcijas katalizē enzīmi, kas var būt gan vienkāršie enzīmi – proteīni, gan saliktie enzīmi – proteīni, kam ir piesaistīts vēl arī metāla jons vai organiska molekula.

Visi organismā notiekošie bioķīmiskie oksidēšanās-reducēšanas procesi notiek enzīmu (fermentu) oksidoreduktāžu klātbūtnē. Oksidoreduktāžu sastāvā ietilpst kofaktori – metālu joni: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{4+} , Zn^{2+} , Mo^{5+} . Kofaktori veido kompleksos savienojumus ar proteīniem. Koenzīmi (kofementi) – sarežģītas organiskas vielas, kas saistītas ar fermenta proteīnu. Oksidoreduktāzes var būt gan oksidētāji, gan reducētāji, jo kofaktori vai koenzīmi veido oks/red pāri, t.i., tie var būt gan oksidētā, gan reducētā veidā.

Bioķīmiskās oks/red reakcijas (glikolīze, Krebsa cikls, taukskābju β -oksidēšana u. c.) ir pakāpeniskas. Katrai stadijai ir nepieciešama noteiktu fermentu klātbūtne. To rezultātā veidojas daudzi starpsavienojumi. Pie kam vienas reakcijas produkts ir izejviela nākošajā reakcijā. Tādējādi tiek novērsta vai mazināta nevēlamu metabolisma produktu rašanās, jo tieši reakciju pakāpeniskums padara dzīvo organismu par funkcionēt spējīgu.

Tā kā šūnās notiekošos procesus ir sarežģīti realizēt laboratorijas apstākļos, tie tiek aizstāti ar neorganisko vielu oks/red reakciju demonstrējumiem un laboratorijas darbiem. Tāpēc iepazīšanās ar sarežģītākām reakcijām jāsāk ar vienkāršotiem modeļiem.

Piemēram, sēra (VI) oksīda veidošanās no sēra (IV) oksīda un skābekļa:



Kā redzams, šajā reakcijā sēra atoms atdod 2 elektronus, pats pārejot no oksidēšanās pakāpes 4^+ uz oksidēšanās pakāpi 6^+ . Savukārt skābekļa molekula pievieno 4 elektronus, un katrs no skābekļa atomiem pāriet no oksidēšanās pakāpes 0 uz oksidēšanās pakāpi 2^- . Šo piemēru tālāk izmanto, lai labāk izprastu katru no sekojošām definīcijām.

Par oksidēšanos sauc elektronu atdošanu. Mūsu piemērā elektronus atdod sērs, tātad šajā reakcijā sērs oksidējas. Atdodot elektronus, sērs pāriet no oksidēšanās pakāpes 4^+ uz lielāku oksidēšanās pakāpi 6^+ . Varam papildināt oksidēšanās definīciju: vielai oksidējoties, ķīmiskais elements, kura atomi atdod elektronus, iegūst lielāku oksidēšanās pakāpi.

Par reducēšanos sauc elektronu pievienošanu. Aplūkotajā piemērā elektronus pievieno skābeklis, kurš pievieno sēra atdotos elektronus, t. i., būdams oksidētājs, skābeklis oksidē sēru. Skābeklis, pievienojot elektronus, pazemina savu oksidēšanās pakāpi no 0 līdz 2^- , t. i., reducējas. Vielai reducējoties, elements, kura atomi pievieno elektronus, iegūst mazāku oksidēšanās pakāpi.

Oksidētājs ir viela, kas pievieno elektronus.

Reducētājs ir viela, kas atdod elektronus.

Dotajā piemērā reducētājs ir sērs, kurš savus elektronus atdod skābeklim. Atdodot elektronus, sēra oksidēšanās pakāpe paaugstinās no 4^+ līdz 6^+ , t. i., sērs oksidējas.

Oksidēšanās-reducēšanās reakcijās oksidētājs pievieno elektronus un pats reducējas, bet reducētājs, atdodot elektronus, pats oksidējas.

Ja vienā un tajā pašā šķīdumā nonāk divas dažādas oks/red sistēmas, tad starp tām norisināsies oksidēšanās-reducēšanās reakcija, kurā vienas oks/red sistēmas reducētā forma atdos elektronus (un pati vienlaicīgi oksidēsies par atbilstošo oksidēto formu), bet otras oks/red sistēmas oksidētā forma šos elektronus pieņems (un pati reducēsies par atbilstošo reducēto formu).

2.1. Elektrodi un to potenciāli

Par elektrodu sauc elektrolīta šķīdumā iegremdētu metālu. Atsevišķa elektroda potenciāla lielumu nav iespējams eksperimentāli izmērīt. Pieslēdzot mērinstrumentu atsevišķam elektrodam, ķēde nebūs noslēgta un mērinstruments neko neuzrādīs. Lai elektriskā ķēde būtu noslēgta, šķīdumā jāiegremdē vēl viens elektrods un tas jāpieslēdz otrai mērinstrumenta spaiļei. Rezultātā tiks iegūts galvaniskais elements. Mērinstruments, kas pieslēgts starp abiem galvanisko elementu veidojošiem elektrodiem, neuzrādīs atsevišķa elektroda potenciālu, bet galvaniskā elementa elektrodzinēj spēku EDS.

$$E = E_1 - E_2,$$

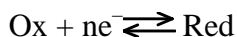
kur:

E – galvaniskā elementa elektrodzinēj spēks EDS;

E_1 un E_2 – atsevišķo elektroda potenciāli (V).

Ja atsevišķā elektroda potenciāls būtu zināms, tad, slēdzot šo elektrodu galvaniskajā elementā ar jebkuru citu elektrodu, varētu uzzināt arī pētāmā elektroda potenciāla absolūto lielumu. Potenciāla absolūtais lielums nav zināms nevienam elektrodam. Lai varētu savā starpā salīdzināt dažādu elektrodu potenciālus, tos mēra attiecībā pret ūdeņraža standartelektrodu ($[H^+] = 1M$), kura standartpotenciālu nosacīti pieņem par nulli.

Oksidēšanās-reducēšanās sistēma un brīvie elektroni metālā:



Elektroda potenciālu aprēķina, izmantojot **Nernsta vienādojumu**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1)$$

kur:

$[Ox]$ – oksidēto formu molārās koncentrācijas, mol/l;

$[Red]$ – reducēto formu molārās koncentrācijas, mol/l;

E – elektroda potenciāls, V;

E^0 – elektroda standartpotenciāls, V;

R – universālā gāzu konstante, 8,314 J/mol · K;

F – Faradeja skaitlis, C/mol. Jebkuras vielas viena mola ekvivalentu izdalīšanai elektrolīzē ir nepieciešams vienāds elektrības daudzums. Šis elektrības daudzums $F = 96500$ C/mol;

T – temperatūra, K;

n – elektroķīmiskajā reakcijā piedalošos elektronu skaits.

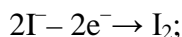
Ja Nernsta vienādojuma izteiksmē pāriet no naturālā logaritma uz decimālo un ievieto skaitlisko konstanšu vērtības, tad standartapstākļos ($T = 25$ °C) vienādojums iegūst šādu formu:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2)$$

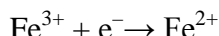
2.2. Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas virziens

Pats būtiskākais, ko var uzzināt, izmantojot oks/red sistēmu standartpotenciālus, ir oksidēšanās-reducēšanās reakcijas virziens: izejvielas → produkti. Izejvielas raksta reakcijas kreisajā pusē, bet produktus – reakcijas labajā pusē.

Piemēram, ja šķīdumā vienlaicīgi ir $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (standartpotenciāls +0,77 V; sk. 2. tabulā) un $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (standartpotenciāls +0,54 V) oks/red sistēmas. Salīdzinot abu oks/red sistēmu standartpotenciālus, var redzēt, ka šajā gadījumā Fe^{3+} ir stiprāks oksidētājs nekā I_2 , un tādēļ notiek oksidēšanās-reducēšanās reakcija: jodīdjonu (joda oks/red sistēmas reducētā (Red) forma – stiprākais no abiem reducētājiem) atdos elektronus:

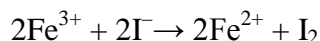
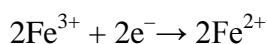
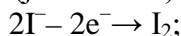


bet Fe^{3+} joni (dzelzs oks/red sistēmas oksidētā (Ox) forma – stiprākais no abiem oksidētājiem) tos pievienos:

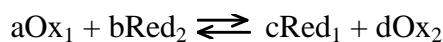


Tā kā elektroni šajā reakcijā nerodas no jauna un arī neizzūd, pieņemto un atdoto elektronu skaitam jābūt vienādam, tādēļ otrais vienādojums jāpareizina ar 2.

Oks/red reakcijas galīgo vienādojumu (jonu formā) iegūst, saskaitot abus vienādojumus:



Saskaitot abus vienādojumus, pieņemto un atdoto elektronu skaits saīsinās un elektroni vienādojumā vairs neparādās. Oks/red reakcijas vienādojumu vispārīgā veidā var pierakstīt šādi:



a,b,c,d – vienādojuma koeficienti

T.i., tās oks/red sistēmas oksidētā forma, kura ir stiprāks oksidētājs, pievieno elektronus un pāriet savā reducētājā formā, bet tās oks/red sistēmas reducētā forma, kura ir stiprāks reducētājs, atdod elektronus un pārvēršas savā oksidētājā formā. Līdzīgā veidā var pārliecināties par jebkuras oksidēšanās-reducēšanās reakcijas iespējamību vai neiespējamību.

1. piemērs. Vaipermanganātjons skābā vidē var oksidēt sulfītjonu par sulfātjonu? Permanganātjons skābā vidē veido oks/red sistēmu $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, kuras standartpotenciāls ir +1,51 V. Sulfītjons SO_3^{2-} ir sulfāta/sulfīta oks/red sistēmas $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ reducētā forma. Šīs oks/red sistēmas standartpotenciāls ir +0,20 V. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ standartpotenciāls ir lielāks nekā $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ oks/red sistēmas standartpotenciāls, tādēļ jāsecina, ka permanganātjonstiešāmvar oksidēt sulfītjonu par sulfātjonu.

2. piemērs. Vaipermanganātjons var oksidēt svina jonu par svina (IV) oksīdu PbO_2 ? Salīdzinot $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ standartpotenciālu +1,51 V ar $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ standartpotenciālu +1,80 V, redzam, ka permanganāta oks/red sistēmas standartpotenciāls ir mazāks, tādēļ jāsecina, ka permanganātjonsnevar oksidēt Pb^{2+} jonus par svina (IV) oksīdu PbO_2 , toties PbO_2 var tikt izmantots Mn^{2+} oksidēšanai par permanganātjonu.

No piemēriem var secināt, ka oksidēšanās-reducēšanās reakcijas notiek starp tās oks/red sistēmas oksidēto formu, kuras oks/red potenciāls ir lielāks, un tās oks/red sistēmas reducēto formu, kuras oks/red potenciāls ir mazāks.

Bieži pietiek salīdzināt tikai abu oks/red sistēmustandartpotenciālus, kā tas tika darīts iepriekš apskatītajos piemēros. Ja abu oks/red sistēmustandartpotenciāli ir samērā tuvi, tad reakcijas virziena pareizai noteikšanai jāuzraksta abu oks/red sistēmustandartpotenciāla izteiksmes (Nernsta vienādojumi) un jāaprēķina katras oks/red sistēmas potenciāls konkrētajos apstākļos, ņemot vērā ne tikai standartpotenciālus, bet arī paredzamos reakcijas apstākļus – oksidēto un reducēto formu koncentrāciju un H^+ jonu koncentrāciju šķīdumā.

3. piemērs. Lai noteiktu oksidēšanās-reducēšanās reakcijas virzienu starp oks/red sistēmu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ ar standartpotenciālu +1,33V un oks/red sistēmu $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ar standartpotenciālu +1,36V, tad tikai standartpotenciālu salīdzināšana var novest pie nepareiziem rezultātiem. Oks/red sistēmu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ potenciāls ir ļoti atkarīgs no vides skābuma:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,0591}{6} \cdot \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

Savukārt $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ oks/red sistēmas potenciāls nav atkarīgs no ūdeņraža jonu koncentrācijas šķīdumā:

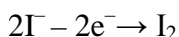
$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \left(\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

Aprēķinot abu sistēmu oks/red potenciālus pēc Nernsta vienādojuma, izrādās, ka skābā vidē $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ oks/red sistēmas potenciāls ir lielāks. Tādēļ dihromāts skābā vidē spēj oksidēt hlorīdjonu par brīvu hloru. Bāziskā vidē savukārt lielāks ir $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ oks/red sistēmas potenciāls. Tādēļ bāziskā vidē hloru var izmantot, lai oksidētu Cr (III) savienojumus līdz Cr (VI) savienojumiem.

2.3. Svarīgākie oksidētāji

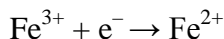
Skābeklis. Skābeklis O_2 radās zemes atmosfērā pirms 1,4 miljardiem gadu augu zaļo lapu fotosintēzes rezultātā. Skābeklim ir izšķirošā loma dzīvo būtnu dzīvības procesu uzturēšanā. Tas ir otrs stiprākais oksidētājs ķīmisko elementu vidū aiz fluora F_2 . Skābeklis kā oksidētājs dzīvā dabā izpaužas tikai ūdens vidē $\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$, tāpēc mioglobīna un hemoglobīna hidrofobajās (neūdens) kabatās skābeklis nav oksidētājs, jo nedarbojas ox/red sistēma $\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$.

Halogēni. Vieni no svarīgākajiem oksidētājiem ir visi halogēni, kuri veido halogēnu/halogenīdjonu oks/red sistēmas, piemēram, $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ($E^0 = 1,36 \text{ V}$), $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ ($E^0 = 0,96 \text{ V}$), $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($E^0 = 0,54 \text{ V}$). Šo oks/red sistēmu formu savstarpējās pārejās nepiedalās ne ūdeņraža joni, ne ūdens molekulas.



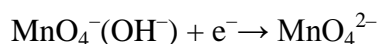
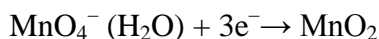
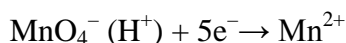
Brīvie halogēni spēj oksidēt visu to oks/red sistēmu reducētās formas, kuru standartpotenciāli ir mazāki par attiecīgā halogēna standartpotenciālu (sk. 2. tabulu). Savukārt to oks/red sistēmu oksidētās formas, kuru standartpotenciāli ir lielāki nekā halogēnu oks/red sistēmu standartpotenciāli, spēj oksidēt halogenīdjonus par brīvu halogēnu. Brīvs fluors F_2 ir pats stiprākais zināmais oksidētājs, tādēļ fluorīdiona oksidēšana līdz brīvam fluoram ir iespējama tikai elektrolīzē.

Dzelzs (III) jons. Diezgan spēcīgs oksidētājs ir Fe^{3+} jons ($E^0 = 0,77 \text{ V}$), kura pusreakcijas vienādojums ir:

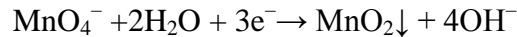


Tas spēj oksidēt visus stipros un vidēji stipros reducētājus, ieskaitot jodīdjonu. Savukārt oksidēt Fe^{2+} par Fe^{3+} spēj tikai stipri oksidētāji, kuriem $E^0 > 0,77 \text{ V}$. Tieši šī iemesla dēļ dzelzs reakcijās ar skābēm (izņemot slāpekļskābi, kurā oksidētājs nav H^+ jons, bet gan nitrāts jons) oksidējas tikai līdz oksidēšanās pakāpei 2^+ .

Permanganāts jons. Permanganāts jons MnO_4^- ir viens no visplašāk izmantotajiem oksidētājiem. Atkarībā no vides MnO_4^- veido trīs dažādas oks/red sistēmas:



Skābā vidē permanganāts veido oks/red sistēmu $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, kurā mangāns pāriet no oksidēšanas pakāpes 7^+ uz oksidēšanas pakāpi 2^+ :

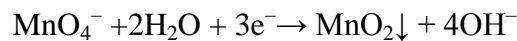


Permanganāts MnO_4^- pārvēršas par Mn^{2+} jonu. Lai mangāna atoms atbrīvotos no četriem skābekļa atomiem, tiek izmantoti astoņi ūdeņraža joni, saistot šos četrus skābekļa atomus četrās ūdens molekulās. Permanganāta/mangāna (II) oks/red sistēmai atbilstošais Nernsta vienādojums ir:

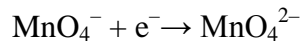
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.0591}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

Kā redzams, permanganāta oksidējošās īpašības strauji pieaug, palielinoties vides skābumam (jo ūdeņraža jonu koncentrācija tiek ņemta astotajā pakāpē). Samazinoties vides skābumam, strauji samazinās arī permanganāta oks/red sistēmas potenciāls un mangāna (VII) spēja pievienot elektronus.

Neitrālā vidē mangāns (VII) pievieno 3 elektronus, pārvēršoties mangāna (IV) oksidā MnO_2 :



Bāziskā vidē mangāna (VII) spēja pievienot elektronus samazinās vēl vairāk. Rezultātā bāziskā vidē permanganāts pievieno tikai vienu elektronu, veidojot manganātujonu MnO_4^{2-} , kura oksidēšanās pakāpe ir 6^+ :



Dihromāts. Dihromāts $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (parasti kālija dihromāta $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ veidā) ir otrs populārākais oksidētājs, kurš darbojas skābā vidē. Hroma oksidēšanās pakāpe dihromātjonā ir 6^+ .

Dihromātjonam reaģējot kā oksidētājam, abu hroma atomu oksidēšanas pakāpe mainās no 6^+ uz 3^+ . Tiek pievienoti 6 elektroni, bet, lai atbrīvotos 7 skābekļa atomi, tiek izlietoti 14 ūdeņraža joni:

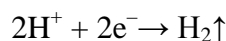


Šādai pusreakcijai atbilstošais Nernsta vienādojums ir:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0.0591}{6} \cdot \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

Dihromātjonam oksidējošās spējas ir vēl vairāk atkarīgas no vides skābuma nekā permanganātjonam (vienādojumā ūdeņraža jonu koncentrācija tiek ņemta četrpadsmitajā pakāpē). Šī iemesla dēļ hroma (VI) savienojumi skābā vidē ir ļoti spēcīgi oksidētāji, taču bāziskā vidē viegli notiek pretējā reakcija, t. i., hroma (III) savienojumi oksidējas par hroma (VI) savienojumiem. To var veikt pat ar vidēji stipru oksidētāju, piemēram, ūdeņraža peroksīdu.

Ūdeņraža jons. Ūdeņraža jons piedalās ūdeņraža oks/red sistēmā $\text{H}_2/2\text{H}^+$, kuras standartpotenciāls pēc starptautiskās vienošanās ir nulle $E^0 = 0,00\text{V}$. Šīs oks/red sistēmas pusreakcijas vienādojums ir:

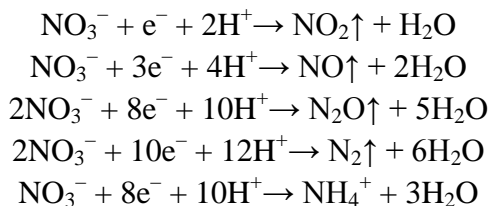


Lai gan ūdeņraža oks/red sistēmas standartpotenciāls ir neliels, ar to pietiek, lai varētu oksidēt to oks/red sistēmu reducētās formas, kuru standartpotenciāli ir negatīvi. Tieši tādēļ metāli, reaģējot ar skābēm, izdala ūdeņradi. Metāla reakcija ar skābi ir oks/red reakcija, kurā ūdeņraža joni oksidē metālu līdz metāla joniem, paši reducēdamies līdz brīvam ūdeņradim. Metāli, kuru standartpotenciāli ir pozitīvi, nereaģē ar skābēm (izņemot slāpekļskābi un koncentrētu sērskābi, kurās oksidētājs vairs nav ūdeņraža jons, bet skābes atlikuma jons), jo ūdeņraža joni nespēj oksidēt šos metālus.

Nitrāts un slāpekļskābe. Nitrātjonā NO_3^- slāpekļa atoma oksidēšanās pakāpe ir $+5$. Slāpekļskābei reaģējot ar reducētājiem, var veidoties dažādas oks/red sistēmas. Jo atšķaidītāka ir slāpekļskābe un jo stiprāks ir reducētājs, ar kuru tā reaģē, jo vairāk elektronu pievienos nitrāts. Galējie gadījumi ir šādi: koncentrētai slāpekļskābei reaģējot ar vājiem reducētājiem, piemēram, ar neaktīviem metāliem (Cu vai Ag), kuru standartpotenciāli ir pozitīvi, nitrāts pievieno tikai vienu

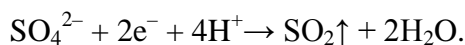
elektronu, pārvēršoties slāpekļa (IV) oksīdā NO₂. Ļoti atšķaidītai slāpekļskābei reaģējot ar stipriem reducētājiem, piemēram, ar aktīviem metāliem, nitrāts jons pievieno astoņus elektronus, pārvēršoties amonjakā (amonija jonā), kur slāpekļa oksidēšanās pakāpe ir -3.

Nitrāta iespējamo pusreakciju vienādojumi:



Slāpekļskābei darbojoties kā oksidētājam, visbiežāk rodas NO₂ vai NO. Vienlaicīgi var rasties vairāki iespējamie nitrāta reducēšanās produkti.

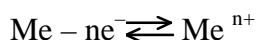
Sulfāts jons un sērskābe. Sulfāts jons piedalās sēra (VI)/sēra (IV) oks/red sistēmās, kurās reducētās formas var būt vai nu sulfīts SO₃²⁻, vai sēra (IV) oksīds SO₂. Sulfātam darbojoties kā oksidētājam, reducētā forma ir sēra (IV) oksīds SO₂:



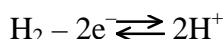
Šī pusreakcija ir izmantojama, rakstot reakciju vienādojumus, kurās par oksidētāju kalpo koncentrēta sērskābe.

2.4. Svarīgākie reducētāji

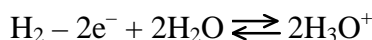
Metāli. Spēcīgi reducētāji ir metāli, kuru standartpotenciāli ir negatīvi. Metālu oks/red sistēmu pusreakcijas attēlo vispārīgs vienādojums:



Ūdeņradis un ūdeņraža pārnēsēji H₂ = H + H. H₂ ir specifisks reducētājs. Ūdeņradis ir unikāls ķīmiskais elements – visuma rašanās ķīmiskais pirmelements. Tas ir nemetāls ar metāla jonu ķīmiskām īpašībām. Katrā H atomā ir viens elektrons un viens protons. Tam ir vismazākā molmasa M_{H₂} = 2 g/mol, un vismazākais izmērs, bet visaugstākais ķīmiskās un elektroķīmiskās enerģijas pārnēsēšanas koeficients uz vienu atomu vai ūdeņraža masas vienību.



Hidrofobā (neūdens) vidē protonam H⁺ ir 100000 reizu mazāki izmēri nekā ūdeņraža atomam H. Ūdeņraža atomi labi šķīst platīnā Pt. Ūdens vidē šī reakcija notiek šādi:



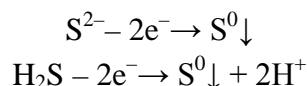
Rezultātā veidojas ūdeņraža joni. Šūnās kā ūdeņraža (2H) pārnēsēji strādā C vitamīns (askorbīnskābe), NADH (reducētais nikotīnamīdadenīdinukleotīds), FADH₂ (reducētais flavīnadenīdinukleotīds), E vitamīns (α-tokoferols).

Halogenīdioni. Oks/red reakcijās, kurās piedalās stiprie oksidētāji, samērā bieži par reducētājiem kalpo halogenīdioni (izņemot fluorīdjonu), kuri gan nebūt nav stiprākie reducētāji. Halogenīdjonu oksidēšanās produkti ir brīvi halogēni.

Dzelzs (II) jons. Arī dzelzs (II) jons Fe²⁺ ir bieži lietots reducētājs, kurš dzelzs oks/red sistēmas lielā standartpotenciāla dēļ reaģē tikai ar stipriem oksidētājiem.

Sulfīdjons. Sulfīdjons ir stiprs reducētājs. Sulfīdiona veidotās oks/red sistēmas standartpotenciāls ir negatīvs, tādēļ oksidētāji spēj oksidēt sulfīdjonu līdz brīvam sēram, bet stiprie oksidētāji (permanganāts jons, dihromāts jons, slāpekļskābe) – pat līdz sulfātam.

Reakcijās ar vājiem un vidēji stipriem oksidētājiem sulfīdijona pusreakcijas vienādojums ir:



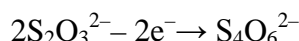
Skābā vidē sulfīdijoni saistās ar ūdeņraža joniem, veidojot praktiski nedisociēto sērūdeņradi. Abām pusreakcijām atbilstošie standartpotenciāli ir atšķirīgi.

Sulfītjons. Sulfītjons SO_3^{2-} ir bieži izmantots reducētājs. Tas ir sulfāta/sulfīta ($E^0 = 0,20V$) oks/red sistēmas reducētā forma ar pusreakcijas vienādojumu:



Tiosulfātjons (nātrija tiosulfāts). Nātrija tiosulfāts $Na_2S_2O_3$ ir specifisks reducētājs. To lieto kvantitatīvajā analizē oksidētāju noteikšanai un fotogrāfijā kā fiksācijas galveno sastāvdaļu.

Reakcijās ar vājiem un vidēji stipriem oksidētājiem tiosulfāta jons pārvēršas par tetratiōnāta jonu $S_4O_6^{2-}$:



2.5. Vielas, kas spēj reaģēt kā oksidētāji un reducētāji

Viena un tā pati viela atkarībā no apstākļiem var būt gan oksidētājs, gan reducētājs. Ja elementam ir iespējamās vairāk nekā divas oksidēšanās pakāpes, un konkrētajā vielā tas neatrodas ne pašā augstākajā, ne pašā zemākajā iespējamajā oksidēšanās pakāpē, tad tas var reaģēt gan kā oksidētājs, gan kā reducētājs.

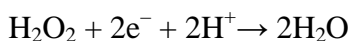
Sulfītjons, kurš parasti reaģē kā reducētājs, atsevišķos gadījumos var kļūt oksidētājs. Sulfītjonā SO_3^{2-} sēra oksidēšanas pakāpe ir +4, kas atrodas starp divām citām iespējamām oksidēšanas pakāpēm +6 un 0.

Mangāna (IV) oksīds MnO_2 ir permanganātijona reducētā forma neitrālā vidē, taču mangānam ir iespējama arī oksidēšanas pakāpe +2, tādēļ tas var reaģēt kā oksidētājs. Viena no metodēm hlora iegūšanai laboratorijā ir HCl oksidēšana ar MnO_2 .

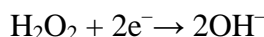
Ūdeņraža peroksīds H_2O_2 . Ūdeņraža peroksīds ir bioloģiska inde. Ūdeņraža peroksīdā skābekļa atomu oksidēšanas pakāpe ir -1. Stabilākas oksidēšanas pakāpes skābeklim ir 0 un -2. Rezultātā ūdeņraža peroksīds var reaģēt gan kā oksidētājs, gan kā reducētājs, atdodot vai pievienojot divus elektronus:



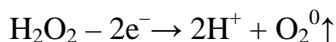
- 1) ūdeņraža peroksīda pusreakcija kā oksidētājam skābā vidē



- 2) ūdeņraža peroksīda pusreakcija kā oksidētājam neitrālā un bāziskā vidē



- 3) ūdeņraža peroksīda pusreakcija kā reducētājam skābā un neitrālā vidē



- 4) ūdeņraža peroksīda pusreakcija kā reducētājam bāziskā vidē

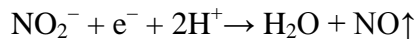


Nitrītjons. Nitrītjonā NO_2^- slāpekļa atoma oksidēšanas pakāpe ir +3. Iespējamās arī oksidēšanas pakāpes +2 un +5. Nitrītjons ar stipriem oksidētājiem var reaģēt kā reducētājs, atdodot

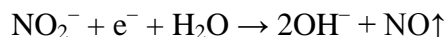
divus elektronus un pārvēršoties nitrātjonā NO_3^- . Ar stipriem reducētājiem nitrīts reagē kā oksidētājs, pievienojot vienu elektronu un pārvēršoties slāpekļa (II) oksīdā NO:



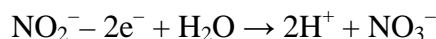
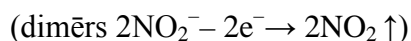
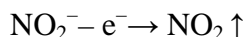
- 1) nitrīta pusreakcija kā oksidētājam skābā vidē



- 2) nitrīta pusreakcija kā oksidētājam neitrālā un bāziskā vidē



- 3) nitrīta pusreakcija kā reducētājam skābā un neitrālā vidē



- 4) nitrīta pusreakcija kā reducētājam bāziskā vidē



2.6. Oksidēšanās-reducēšanās vienādojumu sastādīšana

Oks/red reakciju vienādojumu sastādīšanā un vienādošanā izšķir vairākus soļus:

- 1) salīdzinot reakcijā piedalītos oks/red sistēmu potenciālus, pārliecinieties, vai reakcija vispār ir iespējama (kurā virzienā tā notiks);
- 2) uzrakstiet pusreakcijas oksidētājam un reducētājam;
- 3) atrodiēt abām pusreakcijām tādas koeficientus, lai pieņemto un atdoto elektronu skaits būtu vienāds;
- 4) abas pusreakcijas pareiziniet ar atbilstošajiem koeficientiem un saskaitiet tās kopā;
- 5) saīsiniet summāro vienādojumu, iegūstot oksidēšanās-reducēšanās reakcijas vienādojumu jonu formā;
- 6) kombinējot reakcijas rezultātā radušos jonus ar tiem izejvielu joniem, kuri reakcijā nav pārveidojušies, uzrakstiet galīgo reakcijas vienādojumu.

Medicīniskās ķīmijas kursa apgūšanai iesakām izmantot informācijas apkopošanas un novērtēšanas paņēmienus, kas ir zināmi jau no vidusskolas. Ja tādu prasmju nav, tad izmantojiet paraugā doto tabulu.

Interaktīvā piezīmju sistēma efektīvai lasīšanai un domāšanai

+	-	!	?

Apzīmējumi:

- + lasītais apstiprina to, ko es jau zinu vai domāju, ka zinu;
- lasītais ir pretrunā vai atšķiras no tā, ko es jau zinu;
- ! izlasītā informācija man ir jaunums;
- ? par izlasīto informāciju man ir neskaidrības, vēlos uzzināt kaut ko jaunu.

1. laboratorijas darbs(1. daļa)

Oksidēšanās-reducēšanās procesi

Izlasiet visu darba aprakstu!

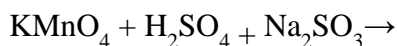
1. darba uzdevums

Veiciet norādītās oksidēšanās-reducēšanās reakcijas, pierakstiet novērojumus, uzrakstiet reakciju vienādojumus. Kas dotajās reakcijās ir oksidētājs, kas – reducētājs?

Kālija permanganāts KMnO_4 ($C_N = 0,1 \text{ ekv. mol/l}$) ir oksidētājs, kas dažādās vidēs reaģē atšķirīgi.

1. Reakcija skābā vidē (H_2SO_4)

Pie 1ml KMnO_4 pielej 1ml H_2SO_4 un Na_2SO_3 , līdz notiek reakcija:



2. Reakcija bāziskā vidē (NaOH)

Pie 1ml KMnO_4 pielej 1ml NaOH un Na_2SO_3 , līdz notiek reakcija:

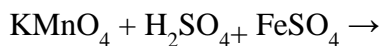


3. Reakcija neitrālā vidē

Pie 1ml KMnO_4 pielej Na_2SO_3 , līdz notiek reakcija:



Kālija permanganāta KMnO_4 reakcijas skābā vidē (uzrakstiet reakciju vienādojumus):



Secinājumi:

Oksidēšanās-reducēšanās reakciju potenciāls.
Nernsta vienādojums

Oksidēšanās-reducēšanās reakciju līdzsvars norit uz divu fāžu robežvirsmas vai reālajā dabīgajā vidē. Termodinamiskai sistēmai ir divi stāvokļi: sākuma stāvoklis ar izejvielām **A** un **B** un beigu stāvoklis ar produktiem **C** un **D**:



“Brīvie” elektroni e^- , kas atrodas metāliskās fāzes vadītspējas elektronu zonā pāriet no reducētāja uz oksidētāju un brīvā veidā praktiski neeksistē, bet pastāv saistībā ar vielu. Nernsta vienādojums ir ķīmiskā (termodinamiskā) līdzsvara izteiksme ar elektronu piedalīšanos:

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right)$$

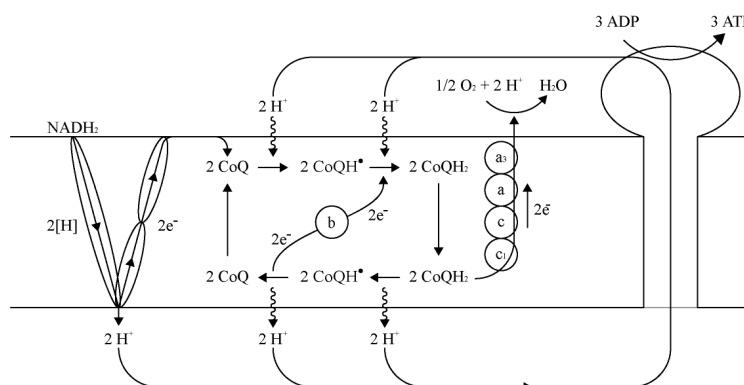
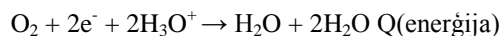
Ja reaģējošo vielu koncentrācija ir $[A]=[B]=[C]=[D]= 1 \text{ mol/l}$, tad reducēšanās-oksidēšanās reakciju līdzsvara potenciāls kļūst vienāds ar konkrētā līdzsvara normālpotenciālu $E=E^0$ vai standartpotenciālu, jo $\log 1= 0$.

Daudzas bioķīmiskās pārvērtības arī ir oksidēšanās-reducēšanās reakcijas, piemēram, mitohondrijā notiekošās reakcijas (sk. 1. tabulu).

1. tabula. Mitohondrijā notiekošās reakcijas

Mitohondrija oksidēšanās-reducēšanās reakciju sistēmas	Potenciāls E^0 (V)
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$NAD^+ + H_3O^+ + 2e^- \rightarrow NADH + H_2O$	-0,3391
$FAD + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow FADH_2 + 2H_2O$	-0,2735
Koenzīms Q + $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2OK$ oenzīms QH_2	0,0197
Fe^{3+} (citohromā b) + $e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (citohromā b)	0,077
Fe^{3+} (citohromā c_1) + $e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (citohromā c_1)	0,220
Fe^{3+} (citohromā c) + $e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (citohromā c)	0,254
Fe^{3+} (citohromā a) + $e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (citohromā a)	0,290
Fe^{3+} (citohromā a_3) + $e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (citohromā a_3)	0,350
$O_2 + 2e^- + 2H_3O^+ \rightarrow H_2O + 2H_2O$	0,6945

Elektroni pārvietojas pa savā starpā saistītām reducēšanās-oksidēšanās reakciju sistēmām, kuras izvietotas mitohondriju membrānās. Ūdeņraža atomu un e^- donora $NADH^+ + H^+$ (reducētā NAD) elektroni tiek pārnesti uz mazāk spēcīgiem reducētājiem – flavīnmononukleotīdu (FMN) saturošu proteīnu, pēc tam uz hinonu CoQ, tad uz Fe^{3+} jonus saturošiem proteīniem citohromiem. Šo procesu katalizē citohromkināze. Elpošanas ķēdes pēdējā posmā elektroni tiek pārnesti uz oksidētāju skābekli.



A. Grīnbergs
RSU Cilvēka fizioloģijas un bioķīmijas katedra

1. attēls. Elektronu pārvietošanās shēma mitohondrija membrānā

2. tabula. Standartpotenciāls (normālpotenciāls) dažās oks/red sistēmās

Elements	Oksidētā forma	Elektronu(e ⁻) skaits	Reducētā forma	Standartpotenciāls E ⁰ , volti (V)
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2^{(g)} + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	2	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{NO}^{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O}$	8	$\text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
	$\text{NO}_{2(g)}$	1	NO_2^-	+0,88
	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}^{(g)} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
Br	Br_2	2	2Br^-	+0,96
Bi	$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+$	2	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
H	2H^+	2	H_2	+0,00
O	$\text{O}_2^{(g)} + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	<u>+1,21865</u>
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
	$\text{O}_2^{(g)} + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,68
Mn (H⁺) (H₂O) (OH⁻)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
	MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	+0,56
Pb S	$\text{PbO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,80
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	2	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
Fe I F Cl Cr C Al Cu Pb Sn Zn	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{S} \downarrow$	2	S^{2-}	-0,48
	$\text{S} \downarrow + 2\text{H}^+$	2	H_2S	+0,17
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	2	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,10
	Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,77
	I_2	2	2I^-	+0,54
F_2	2	2F^-	+2,87	
Cl_2	2	2Cl^-	+1,36	
$\text{OCl}^- + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+1,49	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13	
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49	
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35	
Al^{3+}	3	$\text{Al} \downarrow$	-1,66	
Cu^{2+}	2	$\text{Cu} \downarrow$	+0,337	
Pb^{2+}	2	$\text{Pb} \downarrow$	-0,126	
Sn^{2+}	2	$\text{Sn} \downarrow$	-0,136	
Zn^{2+}	2	$\text{Zn} \downarrow$	-0,763	

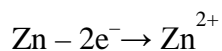
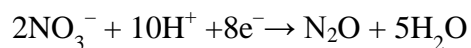
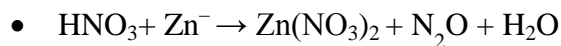
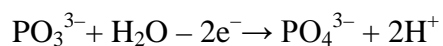
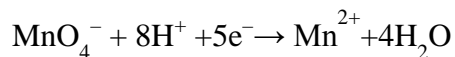
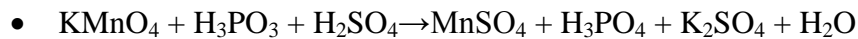
Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas

Pašpārbaudes uzdevumi

1. *uzdevums.* Pabeidziet reakciju vienādojumus un atrodiet koeficientus ar jonu-elektronu vienādojumu metodi:



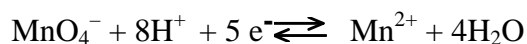
2. *uzdevums.* Ar jonu-elektronu vienādojumu metodi atrodiet koeficientus vienādojumiem un aprēķiniet oksidētāja un reducētāja ekvivalentu molmasas:



3. Tilpuma analīzes (volumetrijas) galvenās metodes. Permanganometrija

Tilpuma analīzes metožu atšķirību cēlonis ir analizējamo vielu ķīmiskās īpašības. Ja analīze satur oksidētāju, tad par titrantu izvēlas reducētāju, un otrādi. Metodes pamatā ir oksidēšanās-reducēšanās reakcijas. Tā ir **oksidimetrija**. Šo metodi klasificē pēc lietojamā titranta: permanganometrija (titrants ir KMnO_4), jodometrija (titrants ir I_2) u. c. Skābas vai bāziskas vielas nosaka ar **neitralizācijas** metodi. Ja analizējamā viela ar titrantu veido komplekso savienojumu, metodi sauc par **kompleksonometriju**. Nogulsnešanas metodes – **sedimentācijas** – pamatā ir reakcija, kuras rezultātā analīze ar titrantu veido nogulsnes.

Permanganometrija ir tilpuma analīzes metode, kurā par titrantu lieto KMnO_4 šķīdumu, kas skābā vidē oksidē reducētājus (violets šķīdums atkrāsojas). Paskābināšanai jālieto tikai sērskābe, jo sālsskābe reaģē ar permanganātu, bet slāpekļskābe ir oksidētājs.

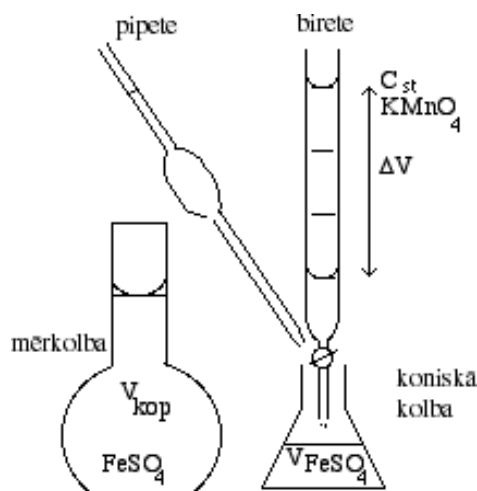


KMnO_4 vienlaicīgi ir arī indikators. Par ekvivalences punkta sasniegšanu var spriest pēc krāsas maiņas. Ja viss reducētājs ir oksidējies, tad pirmais liekais KMnO_4 piliens nokrāso visu analizējamo šķīdumu (titrējamo šķīdumu kļūst rozā un 1–2 minūšu laikā nemaina krāsu).

Reakcijām notiekot neitrālā vai bāziskā vidē, rodas MnO_2 nogulsnes, kas traucē ekvivalences punkta noteikšanu.

Permanganometriski ir nosakāmi reducētāji, kuru oks/red potenciāls ir mazāks par

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{V} (\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}_2 \text{u. c.}).$$



2. attēls. Titrēšanas shēma



$$n^Z \text{FeSO}_4 = n^Z \text{KMnO}_4 = n^Z \text{H}_2\text{SO}_4 = n^Z \text{K}_2\text{SO}_4 = n^Z \text{H}_2\text{O} = n^Z \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = n^Z \text{MnSO}_4$$

$$n^Z \text{FeSO}_4 = n^Z \text{KMnO}_4$$

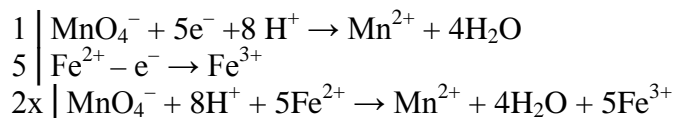
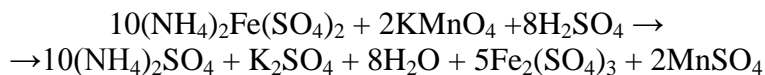
$$V\text{FeSO}_4 \cdot C_N \text{FeSO}_4 = \Delta V \text{KMnO}_4 \cdot C_N \text{KMnO}_4$$

3.1.Reducētāju permanganometriskās noteikšanas piemērs

Darba uzdevums

Noteikt Mora sāls $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ masu 100 ml analīzē, ja 10 ml titrēšanai tika izlietoti 11 ml KMnO_4 šķīduma, kura normālā koncentrācija $C_N = 0,12$ ekv.mol/l ($C_M = C_N : z$, MnO_4^- jonam $z = 5$, $C_M = 0,12 : 5 = 0,024$ mol/l).

Vispirms uzraksta reakcijas vienādojumu:



3.1.1.Analizējamās vielas šķīduma normālās koncentrācijas aprēķināšana

$$C_N = \frac{n_{\text{ekv}}}{V} \text{ (ekv.mol/l) vai } C_N = \frac{n^z}{V} \text{ (ekv.mol/l)} \\ n_{\text{ekv}} = C_N \cdot V \text{ (mol) vai } n^z = C_N \cdot V \text{ (mol)}$$

Zinot, ka vielas savā starpā reaģē ekvivalentos daudzumos, iegūst izteiksmi:

$$n^z_{\text{KMnO}_4} = n^z_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2}$$

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$C_{N(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = C_{N \text{ KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} / V_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2}$$

$$C_{N(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = \frac{11 \cdot 0,12}{10} = 0,13 \text{ (ekv.mol/l)}$$

No dotās izteiksmes izsaka masu: $C_N = \frac{m}{M_{\text{ekv}} \cdot V}$ (ekv.mol/l)

$$m = C_N \cdot V \cdot M_{\text{ekv}} \quad z = 1(\text{ekv})$$

$$M_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = 284 \text{ (g/mol)} \quad m_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = 0,13 \cdot 0,1 \cdot 284 = 3,69 \text{ (g)}$$

3.1.2. Analizējamās vielas šķīduma molārās koncentrācijas aprēķināšana

$$C_{M_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2}} = \frac{C_{M_{\text{KMnO}_4}} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot z_{\text{KMnO}_4}}{z_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} \cdot V_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2}}$$

$$C_{M_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2}} = \frac{0,024 \cdot 11 \cdot 5}{1 \cdot 10} = 0,13 \text{ (mol / l)}$$

Mora sāls $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ molārā un normālā koncentrācija ir vienādas, jo oks/red reakcijā iesaistītais Fe^+ jons piedalās ar vienu elektronu $z = 1$.

Zinot, ka vielas savā starpā reaģē ekvivalentos daudzumos, iegūst izteiksmi:

$$Z_{\text{KMnO}_4} \cdot n_{\text{KMnO}_4} = Z_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} \cdot n_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2}$$

Vielas masas aprēķināšana: $m = C_M \cdot V \cdot M \quad z = 1 \text{ (ekv)}$

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = 0,13 \cdot 0,1 \cdot 284 = 3,69 \text{ (g)}$$

3.2. Kļūdu aprēķināšana

(Sk. mērījumu rezultātu apstrādi praktiskajos un laboratorijas darbos medicīniskajā un bioloģiskajā fizikā)

Mēraparātu un mērtrauku kļūdas

B klases (2. klases) mēraparātiem kļūda ir 0,5% no nominālās skalas vērtības.

Mērcilindrs	25 ml visa skala $\Delta V = \pm 0,125 \text{ ml}$
Birete	25 ml visa skala $\Delta V = \pm 0,125 \text{ ml}$
Pipete	25 ml bez skalas $\Delta V = \pm 0,125 \text{ ml}$

Nolasījuma kļūdas mērtraukiem ar skalu

Nolasot kļūda ir $\frac{1}{2}$ no skalas iedaļas vērtības.

Mērcilindrs	iedaļas vērtība 0,5 ml $\Delta V = \pm 0,250 \text{ ml}$
Birete	iedaļas vērtība 0,1 ml $\Delta V = \pm 0,050 \text{ ml}$
Pipete	(Mora) bez skalas $\Delta V = \pm 0 \text{ ml}$

Abas mērtrauku kļūdas dod maksimāli iespējamo mēraparāta kļūdu

Mērcilindrs	$\Delta V = \pm 0,125 \text{ ml} + 0,250 \text{ ml} = \pm 0,375 \text{ ml}$
Birete	$\Delta V = \pm(0,125 \text{ ml} + 0,05 \text{ ml}) = \pm 0,175 \text{ ml}$
Pipete 10ml	(Mora) $\Delta V = \pm(0,05 \text{ ml} + 0 \text{ ml}) = \pm 0,05 \text{ ml}$
Pipete (Mora) 10 ml bez skalas	$\Delta V = \pm 0,050 \text{ ml}$
100 ml mērkolba	$\Delta V = \pm 0,500 \text{ ml}$
500 ml mērkolba	$\Delta V = \pm 2,500 \text{ ml}$

Dotie aprēķini ļauj novērtēt, ar kuriem traukiem strādājot analīzes rezultāts būs visprecīzākais.

Statistika

Vidējā aritmētiskā vērtība:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} = \frac{\sum V_i}{n}$$

Atsevišķa mērījuma vidējā kvadrātiskā kļūda (*standard deviation, SD; σ_{n-1}*):

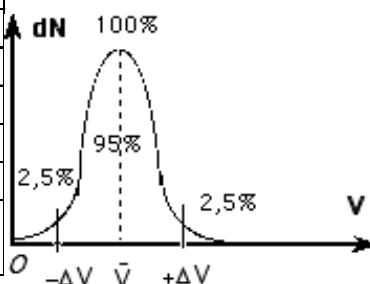
$$\sigma_{n-1} = S_n = \sqrt{\frac{(\bar{V} - V_1)^2 + (\bar{V} - V_2)^2 + \dots + (\bar{V} - V_n)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{V} - V_i)^2}{n-1}}$$

Vidējā aritmētiskā rezultāta vidējā kvadrātiskā kļūda jeb standartkļūda (angļu val. *standard error*):

$$s_{\bar{v}} = \sqrt{\frac{(\bar{V} - V_1)^2 + (\bar{V} - V_2)^2 \dots + (\bar{V} - V_n)^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum(\bar{V} - V_i)^2}{n(n-1)}} = \frac{s_n}{\sqrt{n}}$$

3. tabula. Stjudenta koeficients

Mērījumu skaits, n	Stjudenta koeficients $t_{\alpha n}; \alpha = 0,95$
2	12,7
3	4,3
4	3,2
5	2,8
10	2,3
30 un vairāk	2,0



3. attēls. Drošības intervāls

Drošības intervāls ΔV

$$\Delta V = t_{\alpha n} \cdot s_{\bar{v}}$$

Mērījumu rezultātu statistiskās apstrādes piemērs

STATISTIKAS tests, izmantojot kalkulatorus

DATA

$$V_1 = 21 \text{ ml}$$

$$V_2 = 22 \text{ ml}$$

$$V_3 = 23 \text{ ml}$$

$$V_4 = 24 \text{ ml}$$

$$V_5 = 25 \text{ ml}$$

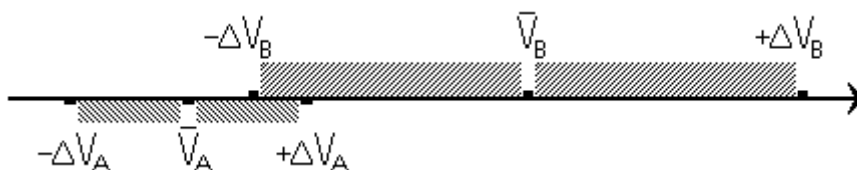
$$n = 5 \quad \bar{V} = 23$$

$$\sigma_{n-1} = 1,58 \text{ ml}; \quad s_{\bar{v}} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} = 0,707 \text{ ml}; \quad \Delta V = t_{\alpha n} \cdot s_{\bar{v}}; \quad \Delta V = 2,8 \cdot 0,707 = 1,98 \text{ ml}$$

$$\bar{V} \pm \Delta V = 23 \pm 1,98 \text{ ml}$$

Mērījumu rezultātu novērtēšanas piemērs

Divu autoru veiktajiem mērījumiem drošības intervāli $\pm \Delta \bar{V}_A$ un $\pm \Delta \bar{V}_B$ pārklājas. Autoram A ir labāka rezultātu atkārtojamība, bet autoram B ir lielāka rezultātu izkliede.



Relatīvā kļūda

Analītiskajā ķīmijā vērā ņemama rezultāta relatīvā kļūda nepārsniedz robežu $R\% < 5\%$ jeb $R < 0,05$. Relatīvo kļūdu aprēķina kā attiecību:

$$R = \Delta V / \bar{V} \quad \text{vai} \quad R\% = \Delta V / \bar{V} \cdot 100\%$$

Turpmākie kļūdu aprēķināšanas paraugi ir attiecināmi uz veicamo analīzi Fe masas noteikšanai.

$$\begin{aligned} V_1 \cdot C_1 &= V_2 \cdot C_2 \\ \bar{C}_{an} &= \frac{\bar{V} \cdot C_{st}}{V_{pip}} \\ m_{Fe} &= C_N \cdot V \cdot M_{ekv} \quad z = 1 \text{ekv} \end{aligned}$$

Koncentrācijas kļūda

$$\Delta C_{an} = \frac{\Delta V \cdot C_{st}}{V_{pip}} + \frac{\bar{V} \cdot C_{st}}{V_{pip}^2} \cdot \Delta V_{pip}$$

Dzelzs sulfāta koncentrācija ar drošības intervālu:

$$\bar{C}_{an} \pm \Delta C_{an}$$

$$\bar{m}_{Fe} = C_{an} \cdot V_{kop} \cdot M_{Fe} \quad z = 1 \text{ekv}$$

Noteiktās dzelzs masas kļūda: $\pm \Delta m_{Fe} = \pm \Delta C_{an} \cdot V_{kop} \cdot M_{Fe}$

Dzelzs masa ar drošības intervālu: $\bar{m}_{Fe} \pm \Delta m_{Fe}$

Relatīvā darba kļūda ir aprēķināma kā attiecība: $R_{\% Fe} = \frac{\Delta m_{Fe}}{m_{Fe}} \cdot 100\%$, kurai jāiekļaujas robežās

$R\% < 5\%$ jeb $R < 0,05$.

Reducētāju permanganometriskā noteikšana

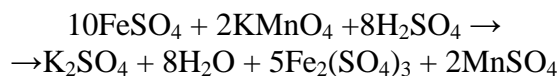
Izlasiet visu darba aprakstu!

Darba uzdevums

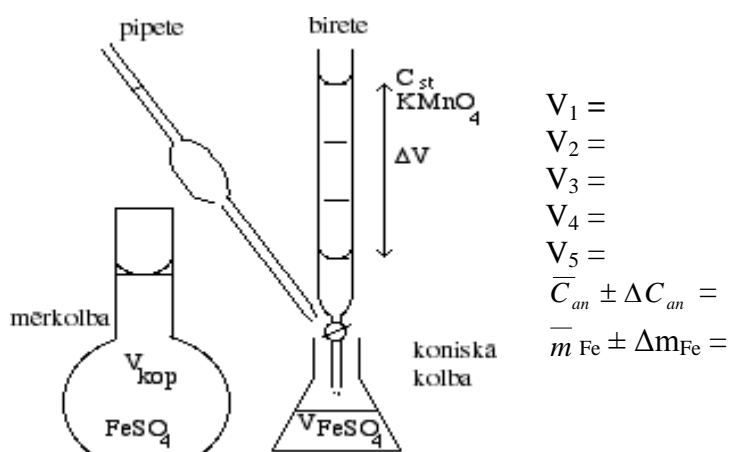
Noteikt dzelzs masu FeSO_4 analizē.

Darba gaita:

- 1) analizējamo šķīdumu mērkolbā atšķaida ar destilētu ūdeni līdz atzīmei un samaisa, kolbu apgriežot 10 reizes,
- 2) noteiktu analizējamā šķīduma tilpumu (10 ml) ar pipeti pārnes titrēšanas(koniskajā) kolbiņā,
- 3) ar mērcilindru nomēra 10 ml 20% sērskābes un pielej analīzei titrēšanas(koniskajā) kolbiņā,
- 4) bīretē ielej zināmas koncentrācijas ($C_N = 0,02$ ekv.mol/l) KMnO_4 šķīdumu un piefiksē „0” sākuma tilpumu pirms katras titrēšanas,
- 5) analizējamo šķīdumu titrē ar zināmas koncentrācijas ($C_N = 0,02$ ekv.mol/l) KMnO_4 šķīdumu līdz gaiši rozā krāsojumam, kas neizzūd 1 minūtes laikā,
- 6) nolasa izlietoto KMnO_4 šķīduma tilpumu un pieraksta,
- 7) titrēšanu atkārto vismaz 3 reizes,
- 8) no iegūtajiem rezultātiem izskaitļo dzelzs masu un aprēķina koncentrācijas un masas kļūdas.



Titrēšanas shēma un rezultātu aprēķini



4. attēls. Titrēšanas shēma

Jautājumi un uzdevumi pašpārbaudei

1. Ko sauc par oks/red sistēmas normālpotenciālu? Ko tas raksturo?
2. Uzrakstiet Nernsta vienādojumu $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ oks/red sistēmai. Kādi faktori ietekmē oks/red sistēmas potenciāla vērtību?
3. Kā var paredzēt oksidēšanās-reducēšanās reakciju virzienu? Uzrakstiet piemērus.
4. Kā aprēķina oksidētāju un reducētāju ekvivalentmolmasas?
5. Kādas vielas kvantitatīvi var noteikt ar permanganatometrijas metodi?
6. Kādas vielas šķīdumu lieto par titrantu permanganatometrijā? Kā nosaka titrēšanas beigu punktu? Kādā vidē veic titrēšanu?

7. Precīzas KMnO_4 koncentrācijas noteikšanai lieto skābeņskābes $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ šķīdumu. 25 ml skābeņskābes šķīduma titrēšanai izlietoja 3,75 ml KMnO_4 šķīduma. Skābeņskābes normālā koncentrācija $C_N = 0,05$ ekv.mol/l. Kāda ir KMnO_4 šķīduma normālā koncentrācija? Cik grami KMnO_4 ir 100 ml analīzes?

Atbilde: 100 ml KMnO_4 šķīduma satur 1,05g vielas, normālā koncentrācija $C_N = 0,33$ ekv.mol/l.

8. Lai notitrētu 20 mililitrus dzelzs sulfāta FeSO_4 šķīduma, izlietoja 11,36 ml KMnO_4 šķīduma, kura koncentrācija $C_N = 0,1$ ekv.mol/l. Cik g FeSO_4 ir vienā litrā šķīduma?

Atbilde: vienā litrā šķīduma ir 8,64 g FeSO_4 .

9. Divus mililitrus ūdeņraža peroksīda H_2O_2 ($\rho = 1,05$ g/ml) 100 ml mērkolbā atšķaidīja ar ūdeni līdz atzīmei. Pagatavotā šķīduma 10 ml titrēšanai izlietoja 20 ml KMnO_4 šķīduma, kura koncentrācija $C_N = 0,02$ ekv.mol/l. Kāda ir $W(\%) \text{H}_2\text{O}_2$ sākumā ņemtajā šķīdumā (2 ml)?

Atbilde: masas daļa (%) sākuma šķīdumā ir 3,24%.

10. Analizējamo Mora sāls $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ šķīdumu atšķaidīja ar ūdeni 500 ml kolbā līdz atzīmei. Pagatavotā šķīduma 25 ml titrēšanai izlietoja 7,98 ml KMnO_4 šķīduma, kura koncentrācija $C_N = 0,11$ ekv.mol/l. Aprēķināt dzelzs masas daļu (%), ja $\rho = 1$ g/ml.

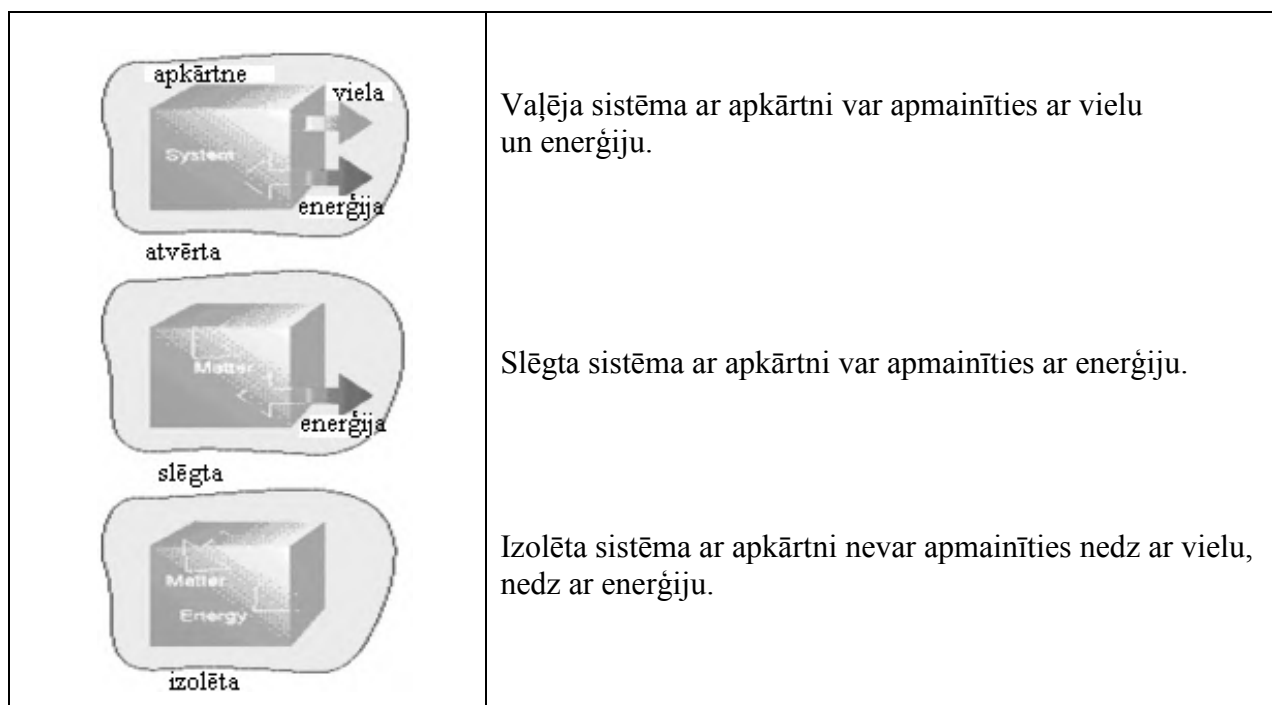
Atbilde: šķīdumā esošās dzelzs $W(\%) = 0,19\%$.

4. Ķīmiskā termodinamika

Termodinamikā galvenā nozīme ir sistēmas un apkārtējās vides jēdzienu apzināšanai. Visuma daļa, kas dotajā brīdī tiek pētīta, ir sistēma, bet viss pārējais Visums ir sistēmas apkārtējā vide.

Ķīmiskā sistēma sastāv no reakcijas izejvielām un produktiem, bet viss pārējais pieskaitāms apkārtējai videi.

Termodinamiskās sistēmas var būt izolētas, slēgtas vai vaļējas (sk. 5. att.). Izolēta sistēma ar apkārtējo vidi nevar apmainīties ne ar vielu, ne enerģiju. Slēgta sistēma, piemēram, slēgts trauks bez siltumizolācijas, var saņemt no apkārtējās vides enerģiju vai atdot enerģiju apkārtējai videi. Vaļēja sistēma var apmainīties ar apkārtējo vidi gan ar vielu, gan ar enerģiju. Vaļējas organiski regulētas sistēmas ir dzīvie organismi.



5. attēls. Termodinamiskās sistēmas

Sistēmas stāvokļa funkcijas:

- 1) ekstensīvie (apjoma) parametri ir proporcionāli daļiņu skaitam sistēmā; tie ir: tilpums V , vielas daudzums n , entalpijas H , Gibbsa enerģija G , iekšējā enerģija U , entropija S ;
- 2) intensīvo parametru vērtības nav atkarīgas no daļiņu skaita sistēmā; tie ir: temperatūra T , koncentrācija C , spiediens P .

Sistēmas stāvokļa funkcijas ir savstarpēji saistītas. Ekstensīvie parametri, resp., stāvokļa funkcijas, ir aditīvas, tāpēc, zinot divas, var aprēķināt trešo.

Piemēram,

$$V_{\text{kop.}} = V_1 + V_2; \quad V_1 = V_{\text{kop.}} - V_2$$

$$n_{\text{kop.}} = n_1 + n_2; \quad n_1 = n_{\text{kop.}} - n_2;$$

$$H_{\text{kop.}} = H_1 + H_2; \quad H_1 = H_{\text{kop.}} - H_2$$

Intensīvās stāvokļa funkcijas T, P, c (intensīvie parametri) mainās, notiekot reakcijai – procesam sistēmā. Ekstensīvās funkcijas (apjoma parametri) mainās aditīvi līdz sistēmas stāvoklim. Piemēram, ja sistēmai ar vielas n_1 daudzumu pievieno vielas daudzumu Δn , tad tas pieaug un sasniedz $n_1 + \Delta n$.

4.1. Sistēmas iekšējā enerģija. Pirmais (I) termodinamikas likums

Sistēmas iekšējā enerģija ir visu to enerģijas veidu summa, kas ietverti sistēmā. Sistēmas iekšējā enerģija sastāv no molekulu translācijas kustības, svārstību un rotācijas enerģijām, elektronu kustības enerģijas, molekulu savstarpējās iedarbības enerģijas u. c. Sistēmas iekšējo enerģiju nosaka tikai tās stāvoklis, kuru raksturo sistēmas temperatūra, spiediens sistēmā un tilpums, kādu tā ieņem. Sistēmas iekšējās enerģijas absolūto lielumu izmērīt nevar, bet var noteikt enerģijas izmaiņu kādā procesā:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1)$$

kur:

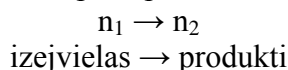
ΔU – iekšējās enerģijas izmaiņa,

U_2 – iekšējā enerģija procesa beigās,

U_1 – iekšējā enerģija procesa sākumā.

Sistēmas iekšējās enerģijas izmaiņas procesos apraksta I termodinamikas likums, kas ir enerģijas nezūdamības likums izolētai sistēmai.

Pirmais (I) termodinamikas likums ir spēkā procesam



Enerģija nerodas no jauna un nezūd, bet tikai pārvēršas no viena veida otrā ekvivalentās attiecībās.

Pirmotermodinamikas likumu var formulēt arī savādāk:

• *Jebkura procesa rezultātā notiekošo sistēmas iekšējās enerģijas maiņu nosaka tikai sistēmas sākuma un beigu stāvokļi neatkarīgi no ceļa, pa kuru sistēma pāriet no viena stāvokļa otrā.*

• *Izolētā sistēmā visu enerģijas veidu summa ir konstanta: $U = \text{const}$.*

Process izolētā sistēmā: $\Delta U = U_2 - U_1$

• *Iekšējā enerģija ir visu sistēmu veidojošo molekulu kopējā potenciālā un kinētiskā enerģija.*

Divās apakšsistēmās notiekošajā kopīgajā procesā siltums Q pāriet no vienas apakšsistēmas (U_1) uz otru apakšsistēmu ($U_2 + A$), to sasildot: $Q + U_1 \rightarrow U_2 + A$.

Ja sistēmai pievadīs enerģiju, tad daļa šīs enerģijas tiks izmantota sistēmas darba A veikšanai, bet daļa papildinās sistēmas iekšējo enerģiju līdz U_2 .

$$Q = \Delta U + A \quad (2)$$

kur:

Q – pievadītais siltuma daudzums

ΔU – iekšējās enerģijas izmaiņa

A – sistēmas veiktais darbs

Vienādojums (2) ir I termodinamikas likuma matemātiskā izteiksme.

Dabā daudzi procesi notiek konstantā spiedienā (101,3kPa). Mainoties sistēmas tilpumam, iegūtais tilpuma maiņas darbs ir:

$$A = p \cdot \Delta V \quad (3)$$

I termodinamikas likums procesam, kurā mainās apakšsistēmas tilpums: $\Delta V = V_2 - V_1$, un papildinās tās iekšējā enerģija: $\Delta U = U_2 - U_1$

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (4)$$

Summu $\Delta U + p \cdot \Delta V$ apzīmē ar ΔH . Tā ir jaunas sistēmas stāvokļa funkcijas *entalpijas izmaiņa*, ko nereti dēvē par sistēmas siltuma satura izmaiņu.

Entalpijas fizikālā jēga: entalpijas lielums rāda, kāds siltuma daudzums būtu jāpievada sistēmai, lai tās iekšējā enerģija no nulles vērtības sasniegtu esošo un sistēma pie konstanta spiediena izplestos no nulles tilpuma līdz esošajam. Tādēļ entalpiju sauc arī par sistēmas siltumsaturu. Entalpijas absolūto lielumu nevar izmērīt, jo nevar izmērīt iekšējās enerģijas absolūto lielumu. *Tā kā U, p, V ir stāvokļa funkcijas, arī H ir stāvokļa funkcija.* Entalpijas maiņa ir vienāda ar sistēmai pievadīto siltumu pie konstanta spiediena (tik ilgi, kamēr sistēma neveic papildu darbu):

$$H = U + p \cdot V \quad (5)$$

Tā ir sistēmas iekšējā enerģija konstantā spiedienā, kas raksturīga ķīmiskām sistēmām (uz zemeslodes jūras līmenī).

4.2. Izobāru un izohoru procesu siltumefekti

Ķīmisku reakciju rezultātā siltums var izdalīties (eksotermiska reakcija) vai tikt uzņemts (endotermiska reakcija). Reakcija, kas notiek konstantā spiedienā, ir izobārs process, bet konstantā tilpumā – izohors process. Uz Zemes virsmas notiekošie procesi ir izobāri.

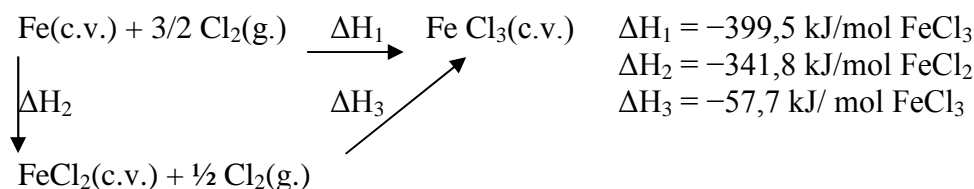
Jebkura procesa siltumefekts ir izsakāms kā sistēmas entalpijas maiņa: jo vairāk siltuma izdalās kādā procesā, jo vairāk samazinās sistēmas siltumsaturs un tādēļ jo negatīvāka ir entalpijas maiņa ΔH :

$$Q = -\Delta H = -\Delta U - p \cdot \Delta V \quad (6)$$

4.3. Hesa likums

Hesa likums ir enerģijas un reaģējošo vielu daudzuma ekvivalences likums, līdzīgi Einšteina vienādojumam gaismas fotona un masas savstarpējai ekvivalentai sakarībai $E = mc^2$.

Reakcijas siltumefekts ir atkarīgs tikai no reakcijas galaproduktiem un izejvielām un to enerģijas, bet ne no ceļa, pa kādu notiek reakcija.



Dzelzs (III) hlorīds ir iegūstams no brīviem elementiem Fe un Cl vai arī reakcijā, kurā kā starpsavienojums ir Fe (II) hlorīds.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (7)$$

Termoķīmiskos vienādojumus bieži raksta ar daļveida koeficientiem tā, lai uzrādītais siltumefekts attiektos vai nu uz 1 molu būtiskākā reakcijas produkta, vai uz 1 molu būtiskākās

izejvielas. Noteikti jānorāda arī izejvielu un produktu agregātstāvokļi, jo tie ietekmē reakcijas siltumefektu. Tabulās entalpijas izmaiņas norāda standartapstākļiem ΔH_{298}^0 .

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

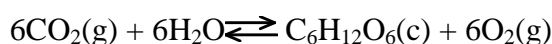
No Hesa likuma izrietošie secinājumi:

- tiešās reakcijas siltumefekts ir vienāds ar pretreakcijas siltumefektu, ņemtu ar pretēju zīmi;
- reakcijas siltumefektu var aprēķināt, ja zināms vielu rašanās siltums un vielu sadegšanas siltums.

Piemērs

Glikozes rašanās un sadegšanas entalpijas ir vienādas pēc vērtības, bet ar pretējām zīmēm:

$$\Delta H_{\text{fotosintēzes}} = -\Delta H_{\text{sadegšanas}}$$



$$\Delta H_{\text{fotosintēzes}} \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{c}) = 1273 \text{ kJ/mol,}$$

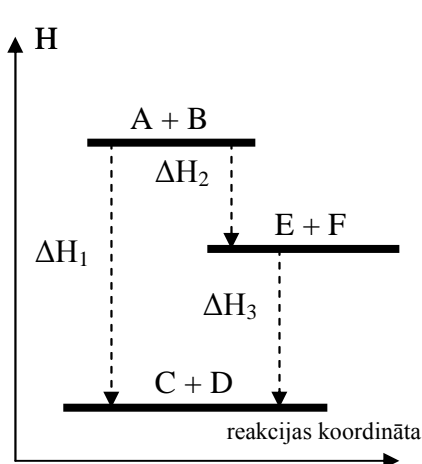
$$\text{bet pretreakcijai } -\Delta H_{\text{sadegšanas}} \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{c}) = -1273 \text{ kJ/mol}$$

Reakcijas siltumefekta ΔH aprēķināšana, lietojot vielu rašanās siltumu

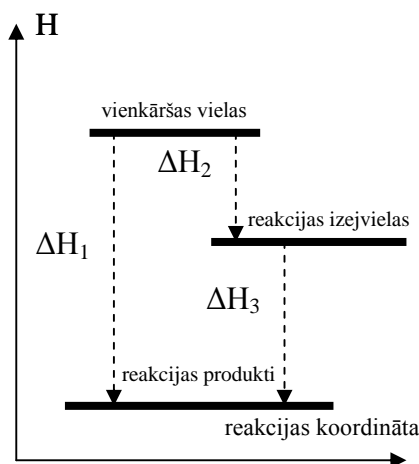
Procesu entalpiju maiņu pieņemts salīdzināt standartapstākļos. Galvenokārt tiks lietota standartentalpijas maiņa ΔH^0 – tā ir entalpijas maiņa procesiem, kuros izejvielas un produkti ir standartstāvoklī.

Vielas rašanās siltums jeb vielas standartentalpija ΔH^0 ir entalpijas izmaiņa reakcijā, kurā 1 mols vielas rodas no vienkāršām vielām (brīviem elementiem) 298 K temperatūrā:

$$\Delta H_{\text{reakcijas}} = \sum \Delta H_{\text{prod.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{izejv.}}^0 \quad (8)$$



6. attēls. Reakcijas siltumefekta atkarība no reakcijas izejvielām un galaproduktiem:
 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$



7. attēls. Reakcijas siltumefekta ΔH aprēķināšana, lietojot vielu sadegšanas siltumu:
 $\Delta H_{\text{reakcijas}} = \sum \Delta H_{\text{sad. izejv.}} - \sum \Delta H_{\text{sad. prod.}}$

**Reakcijas siltumefekta ΔH aprēķināšana,
lietojot vielu sadegšanas siltumu**

Reakcijas siltumefekta ΔH aprēķināšana, lietojot vielu rašanās siltumu, ir izdevīga neorganiskām vielām. Organiskām vielām reaģējot, rašanās siltums eksperimentāli ir grūti nosakāms, jo nevar viennozīmīgi paredzēt reakcijas produktus. Tā kā visas organiskās vielas ir degošas, aprēķiniem izmanto to sadegšanas siltumu. **Vielas sadegšanas siltums ir entalpijas maiņa, pilnīgi sadegot 1 molam vielas.** Ūdeņradis oksidējas līdz H_2O , ogleklis – līdz CO_2 un slāpeklis – līdz N_2 .

Entalpija ir stāvokļa funkcija, tās maiņa nav atkarīga no ceļa starp stāvokļiem. Sadegšanas gadījumā nelieto standartentalpijas:

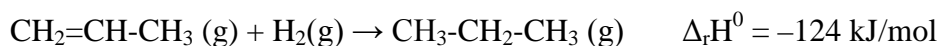
$$\Delta H_{\text{sadegšanas}} = \sum \Delta H_{\text{sad. izejv.}} - \sum \Delta H_{\text{sad. prod.}} \quad (9)$$

Kopējā reakcijas standartentalpija ir tādu atsevišķo reakciju standartentalpiju summa, no kurām sastāv kopējā reakcija (kurās kopējo reakciju var sadalīt).

Atsevišķām stadijām nav jābūt praktiski realizējamām, tās var būt hipotētiskas reakcijas, vienīgais nosacījums ir, ka tām jābūt vienādotām. Likuma termodinamiskais pamats ir lieluma $\Delta_r H^0$ neatkarība no ceļa. Tas nozīmē, ka var izvēlēties noteiktus reaģentus un pārvērst tos produktos jebkurās, arī hipotētiskās, reakcijās, un beigās iegūt tās pašas entalpijas izmaiņas. Hesa likuma nozīmība ir apstākļi, ka informāciju par interesējošo reakciju, kuras tieša norise ir grūti realizējama, var iegūt no informācijas par citām reakcijām.

Piemērs:

Propēna hidrogenēšanas standartentalpija ir:

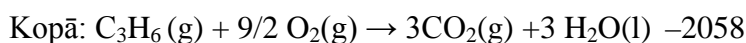
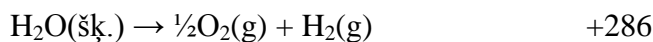
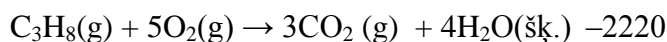
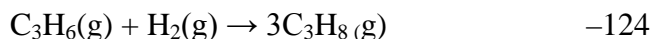


Noteikt propēna sadegšanas standartentalpiju.

Atrisinājums

Uzdevumu var atrisināt, propēna degšanas reakcijai pievienojot vai no tās atņemot citu reakciju vienādojumus tā, lai summā iegūtu nepieciešamo reakciju. Tāpat var pievienot vai atņemt atbilstošās entalpiju vērtības. (Propēna sadegšanas standartentalpija ir -2220 kJ/mol .)

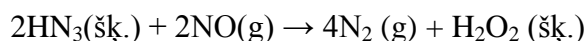
Reakciju vienādojumi	$\Delta_r H^0$ (kJ/mol)
----------------------	-------------------------



Uzdevuma veikšanai nepieciešama vienīgi prasme iegūt nepieciešamo termokīmisko vienādojumu no citiem.

Piemērs

Reakcijas entalpijas aprēķināšana no reaģentu un produktu rašanās entalpijām.

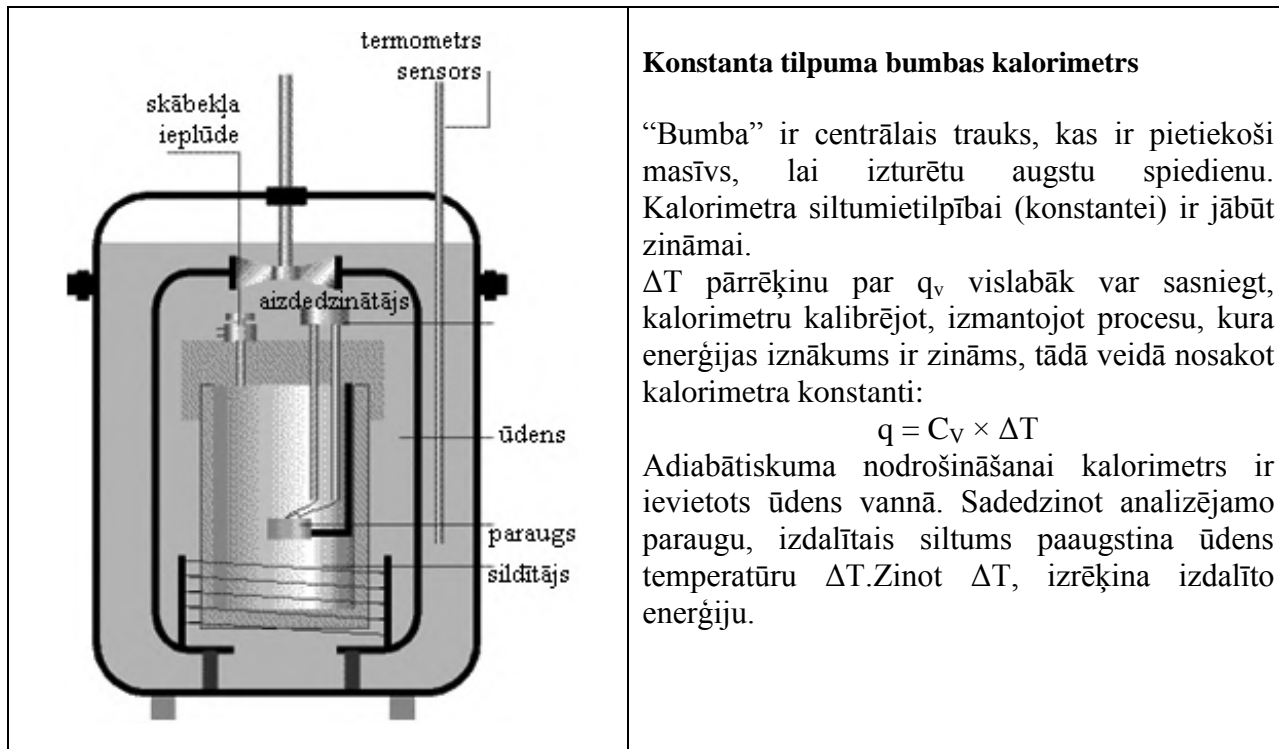


Reakcijas standartentalpiju var aprēķināt šādi:

$$\Delta_r H^0 = [\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_2, \text{šķ.}) + 4 \Delta H^0(\text{N}_2, \text{g})] - [2\Delta H^0(\text{HN}_3, \text{šķ.}) + 2\Delta H^0(\text{NO}, \text{g})] =$$

$$= [-187,8 + 4 \cdot 0] - [2 \cdot 264,0 + 2 \cdot 90,25] = -896,3 \text{ kJ/mol}$$

Izmērot enerģiju, kas pievadīta nemainīga tilpuma sistēmai ($q > 0$) vai iegūta no sistēmas ($q < 0$), notiekot stāvokļa maiņai, iespējams izmērīt tās iekšējās enerģijas maiņu.



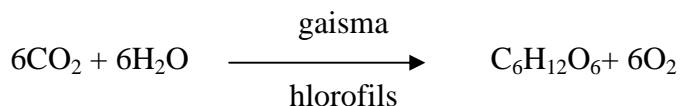
8. attēls. Kalorimetra uzbūve

4.4. Vielmaiņa dzīvajos organismos

Dzīvajos organismos notiek enerģijas plūsma. Eikariotos fotosintēzē un aerobajā elpošanā notiek enerģijas pārveidošana no viena veida citā. Hloroplastos fotosintēzes laikā saules gaismas enerģija tiek pārvērsta ogļhidrātu ķīmiskajā enerģijā. Šo reakciju pamatā ir fundamentālie dabas likumi:

Enerģija nerodas no jauna un nezūd, bet tikai pārvēršas no viena veida otrā ekvivalentās attiecībās.

Reakcijas siltumefekts ir atkarīgs tikai no reakcijas galaproduktiem un izejvielām un to enerģijas, bet ne no ceļa, pa kādu notiek reakcija (Hesa likums):



Tas ir sarežģīts hlorofila katalizēts bioķīmiskais process, kurā rodas ogļhidrāti – glikoze, fruktoze, saharoze, tālāk ciete un celuloze. Šajā procesā saules starojuma enerģija pārvēršas ķīmiskajā enerģijā un uzkrājas galvenokārt cietes un celulozes veidā. Ciete – tā ir augu rezerves barības viela, celuloze – augu šūnu sieniņu būvmateriāls. Ogļhidrāti veido apmēram 80% no augu valsts un 2% no dzīvnieku valsts sausās masas.

Dzīvnieki un cilvēks, izmantojot uzturā augu valsts produktus, pārvērš cieti par D-glikozi, tā nonāk asinīs un tālāk oksidējas līdz CO₂ un H₂O, izdalot sākotnēji uzkrāto saules enerģiju. Sarežģītu bioķīmisku procesu rezultātā dzīvnieki daļu D-glikozes pārvērš taukos un olbaltumvielās, tos savukārt uzturā izmanto citi dzīvnieki un arī cilvēks.

4.5. Pārtikas produktu raksturošana ar sadegšanas siltumu

Pārtikas produktu galvenās sastāvdaļas ir olbaltumvielas, ogļhidrāti un tauki. Pārtikas ķīmiskā sastāva noteikšana ir komplicēta, dārga un ne vienmēr vajadzīga. Lai noteiktu šo pārtikas produktu uzturvērtību, var izmantot vielu sadegšanas reakcijas siltumefektu, attiecinātu uz masas vienību, nevis molu. Šādi iegūtie rezultāti (3. tab.) nevar precīzi raksturot fizioloģiski iegūstamo enerģijas daudzumu, taču der dažādu produktu savstarpējai salīdzināšanai. Organismā ne viss ogleklis oksidējas līdz CO₂, bet slāpeklis gandrīz nekad nebūs N₂ veidā, jo tas tiek izvadīts no organisma urīnvielas vai citu nepilnīgas oksidācijas produktu veidā. Sadedzinot 1 gramu tauku, siltuma veidā izdalītā enerģija ir 9 kcal/g, 1 gramu olbaltumvielu – 4 kcal/g, bet 1 gramu ogļhidrātu – 4 kcal/g.

Ar kaloriju (cal) vispirms apzīmēja siltuma daudzumu, kas nepieciešams, lai sasildītu 1 g ūdens par 1 °C. Kad tika noskaidrots, ka siltuma daudzums ir atkarīgs no ūdens sākuma temperatūras, tika pieņemts cits apzīmējums. Kalorija (1 cal) ir siltuma daudzums, kas nepieciešams, lai 1 g ūdens sasildītu no 14,5 °C līdz 15,5 °C (1 cal = 4,184 J).

Cilvēka organisms, kā jebkurš dzīvais organisms, ir vaļēja termodinamiska sistēma. Galvenais enerģijas avots ir ķīmiskā enerģija, kas ietverta pārtikas produktos. Daļa šīs enerģijas tiek izmantota:

- 1) lai veiktu darbu, kas saistīts ar elpošanu, asinsriti, vielmaiņas produktu transportēšanu;
- 2) ieelpojamā gaisa, ūdens un barības sasildīšanai;
- 3) siltuma zudumu kompensēšanai, kas radušies, izelpojot gaisu, iztvaikojot mitrumam no ķermeņa virsmas, izvadot no organisma vielmaiņas produktus;
- 4) darba veikšanai, kas saistīts ar cilvēka fiziskām aktivitātēm.

Cilvēka darbībai nepieciešamā enerģija tiek iegūta no ogļhidrātiem (55–60%), no taukiem (20–25%), no olbaltumvielām (15–20%).

Vienam cilvēkam (80 kg) dienā nepieciešamais vidējais uzturvielu daudzums: olbaltumvielas 80–100 g (to skaitā 50% dzīvnieku olbaltumvielas), tauki 80–100 g (to skaitā 25 g eļļas), ogļhidrāti 350–500 g. Minimālā dienas uzturvielu kaloritāte ir 2680 kcal.

3. tabula. Dažu pārtikas produktu sastāvs un to sadegšanas siltums

Produkts	Ūdens, %	Ogļhidrāti, %	Proteīni, %	Tauki, %	Nesagremojamās vielas, %	kJ/100 g	kcal/100 g
Govs piens, 3,5% tauku	87,7	4,8	3,5	3,5	0,7	279	
Sviests	15,3	0,7	0,7	83,2	0,1	3244	
Vistu olas	65,2	0,6	11,4	9,9	1,0	700	
Liellopu gaļa	71,6		20,0	4,1	1,1	548	
Cūkgāļa	55,3		15,7	12,9	0,8	945	
Menca	60,6		13,3	0,3	0,8	342	
Rudzu maize	42,0	36,3	7,3	1,2	8,7	793	
Baltmaize (kviešu)	38,3	49,7	8,2	1,2	4,5	1035	
Valrieksti	1,9	5,2	6,2	26,9	2,8	2905	
Zemeņu džems	33,3	58,2	0,4		0,3	981	

4.6. Reakcijas patvaļīguma kritēriji. Otrais (II) termodinamikas likums

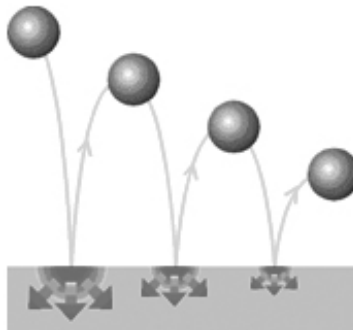
Šīs nodaļas mērķis ir izskaidrot ķīmisko un fizikālo parādību patvaļīgumu. Pārbaudot divus vienkāršus procesus, var pierādīt, ka tādu lielumu kā entropija var definēt, izmērīt un lietot patvaļīgu pārvērtību analīzei. Iepazīsim arī galveno termodinamikas lielumu – Gibbsa enerģiju, kas ļauj procesa patvaļīgumu izteikt vienīgi ar pašas sistēmas īpašībām (tā vietā, lai aplūkotu entropijas maiņu sistēmā un apkārtņē). Gibbsa enerģija ļauj paredzēt maksimālā neizplešanās darba lielumu, ko no procesa iespējams iegūt.

Dažas pārvērtības notiek dabiski, bet citas nē. Gāze izplešoties piepilda tai pieejamo tilpumu, karsts ķermenis atdziest līdz apkārtnes temperatūrai, ķīmiskā reakcija norisinās vienā virzienā un nevis pretējā. Pasaulē ir kāds spēks, kas nosaka patvaļīgo pārvērtību virzienu – tādu virzienu, kura norisei nav jādara darbs.

Gāzi var iespiest mazākā tilpumā, ķermeni var atdzesēt ledusskapī, dažas reakcijas var ritēt pretējā virzienā (kā ūdens elektrolīzes process), tomēr neviena no šīm pārvērtībām nevar noritēt patvaļīgi – katra norise prasa zināmu darbu.

II termodinamikas likumā definē 2 veidu procesus – patvaļīgus un nepatvaļīgus. Tas izsakāms vairākos ekvivalentos veidos, no kuriem vienu formulēja lords Kelvins: **neiespējams ir process, kura vienīgais enerģijas avots ir siltuma uzņemšana (no rezervuāra) un pilnīga pārvēršana darbā.**

Nav iespējams konstruēt dzinēju, kas darbotos, siltumam no karsta rezervuāra pārejot uz sistēmu, pilnīgi pārvēršoties darbā. Visās reālās siltummašīnās ir siltuma avots un siltuma novadītājs (dzesētājs), un daļa siltuma nonāk dzesētājā, nepārvēršoties darbā. Kelvina formulējums ir vispārinājums no cita ikdienas novērojuma: bumba, kas guļ uz grīdas, nekad patvaļīgi nepaleksies augšup. Bumbas palekšanās būtu ekvivalenta siltuma pārvērtībai no virsmas darbā. Katrā atsitienā bumbas enerģija samazinās, pārejot grīdas atomu termiskajā kustībā, kur šī enerģija izkliedējas (9.att.). Pretējo nekad nenovēro makroskopiskos mērogos.



9. attēls. Patvaļīgu pārvērtību virziens, bumbai atsitoties pret grīdu

4.6.1. Patvaļīgu procesu virziens

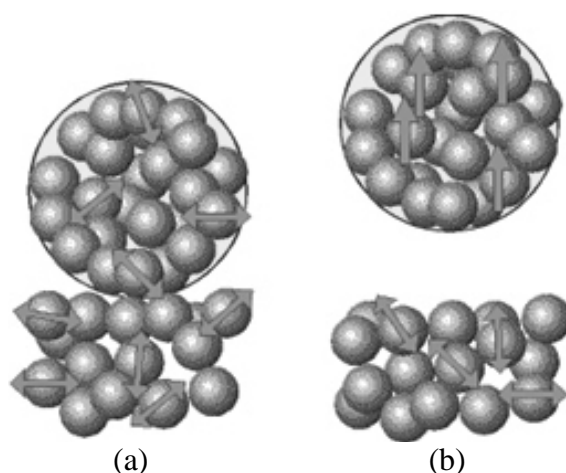
Kas nosaka patvaļīgu procesu virzienu? Tā nevar būt izolētas sistēmas kopējā enerģija, jo I termodinamikas likums nosaka, ka enerģija saglabājas jebkurās pārvērtībās. Šo likumu nevar neievērot un apgalvot, ka viss norisinās virzienā uz zemāku enerģijas stāvokli – izolētas sistēmas enerģija taču ir nemainīga. Varbūt sistēmas enerģija tiecas sasniegt minimālo vērtību? Divi argumenti pierāda, ka tas tā nav. Pirmkārt, ideāla gāze izplešas vakuumā un tās iekšējā enerģija paliek nemainīga. Otrkārt, ja sistēmas enerģija patvaļīgā procesā samazinās, apkārtnes enerģijai ir jāpieaug tādā pat mērā (to nosaka I termodinamikas likums). Apkārtnes enerģijas pieaugums ir tik pat patvaļīgs kā sistēmas enerģijas samazinājums. Notiekot pārvērtībām, izolētas sistēmas enerģija nemainās, bet pārkārtojas dažādos veidos. Varbūt norises virziena maiņa ir saistīta ar enerģijas izkliedēšanos? Tā ir centrālā ideja, ka patvaļīgās pārvērtības vienmēr pavada enerģijas izkliedēšanās nesakārtotākā formā.

4.6.2. Enerģijas izkliede

Enerģijas izkliedes likumu var raksturot ar bumbu (kas ir sistēma), kas lēkā pa grīdu. Katrā nākošajā palēcienā tā nespēj sasniegt iepriekšējo augstumu, jo bumbas un grīdas materiālos ir neelastīgi zudumi, proti, bumbas kinētiskā enerģija šajā kustībā pārvēršas termiskajā kustībā. Patvaļīgo pārvērtību virziens ir uz miera stāvokli, kad visa tās enerģija ir samazinājusies un pārgājusi bezgalīgā grīdas atomu termiskajā kustībā.

Atrašanās uz karstas grīdas nekad neizraisīs bumbas palekšanos. Lai tā sāktu lēkāt, jānotiek kaut kam īpašam. Tam būtu nepieciešama grīdas atomu termiskās kustības lokalizācija vienā mazā objektā – bumbā. Šāda enerģijas uzkrāšanās prasītu enerģijas lokalizāciju no grīdas atomu miriādēm. Tā kā termiskā kustība ir haotiska (nesakārtota), bumbas pacelšanai būtu jāpārvietojas vienā virzienā augšup.

Patvaļīga kustības lokalizācija sakārtotā kustībā ir tik mazvarbūtīga, ka jāuzskata pat par virtuāli neiespējamu.



10. attēls. Patvaļīga (a) un mazvarbūtīga (b) enerģijas izkliede

Neapgriezeniskuma molekulārā interpretācija, izteikta ar II termodinamikas likumu: (sk. 10.a att.) bumba atrodas uz siltas virsmas; atomi atrodas termiskā kustībā (haotiski svārstās), kā norādīts ar bultiņām; (sk. 10.b att.) bumbai, kas lec uz augšu, patvaļīgā svārstību kustība pārveidojusies koordinētā, virzītā kustībā. Šādas pārveidošanās iespējamība ir niecīga. Secinājums: jāmeklē pārmaiņu virziens, kas noteiks izolētas sistēmas kopējās enerģijas lielāku izkliedi. Šis princips parāda lecošas bumbas pārmaiņu virzienu, jo tās enerģija pāriet grīdas atomu termiskajā kustībā. Pretējais process nav patvaļīgs, jo ir mazvarbūtīgi, ka enerģijas haotiskā izkliedēšanās kļūs organizēta, savācoties vienkopus (vienvirziena kustībā). Gāze nevar patvaļīgi saspieties, jo tādā gadījumā tās molekulu haotiskai kustībai būtu jānovieto tās vienā trauka vietā.

Pretēja pārvērtība (izplešanās) ir nesakārtotības pieauguma dabiskas sekas. Ķermenis patvaļīgi nevar palikt siltāks par apkārtējo vidi, jo ir mazvarbūtīgi, ka patvaļīgi vibrējošie apkārtnes atomi izsauks termiskās kustības uzkrāšanos ķermenī. Pretēja norise – objekta enerģijas izkliede apkārtņē termiskās kustības veidā – ir sekas dabiskai tieksmei uz haosu. Šķiet neticami, ka pāreja nesakārtotībā var izveidot tādas strukturētas sistēmas kā kristāli vai proteīni. Neraugoties uz to, vēlāk pārliecināsimies, ka organizētas struktūras var rasties tikai tad, ja enerģija un matērija izkliedējas. Vēlāk pārliecināsimies, ka pāreja nesakārtotībā ir atbildīga par visu veidu pārvērtībām.

4.7. Entropija

I termodinamikas likumā tika ieviests iekšējās enerģijas jēdziens U . Tā ir stāvokļa funkcija, kas ļauj noteikt, vai pārvērtība ir atļauta: notikt var tikai tās pārvērtības, kurām izolētas sistēmas iekšējā enerģija paliek nemainīga.

Likums, kuru lieto patvaļīgu pārvērtību noteikšanai, ir II termodinamikas likums, kuru izsaka ar stāvokļa funkciju – entropiju “ S ”. Var pārlicināties, ka entropija (kas ir sistēmas molekulārās nesakārtotības mērs) ļauj noteikt, vai kādu stāvokli no cita var sasniegt patvaļīgas pārvērtības ceļā.

I termodinamikas likuma formulēšanai lieto iekšējo enerģiju, lai identificētu atļautās pārvērtības. II termodinamikas likumu formulē, lietojot entropiju patvaļīgo pārvērtību identificēšanai starp pieļaujamām pārvērtībām.

Tāpat kā I termodinamikas likumam, arī II termodinamikas likumam ir iespējami vairāki formulējumi:

- 1) siltums nevar patvaļīgi pāriet no aukstāka ķermeņa uz siltāku;
- 2) siltumu bez zudumiem nevar pārvērst darbā;
- 3) izolētā sistēmā nepatvaļīgs (negatīvs) process nevar būt procesu kopumu vienīgais rezultāts;
- 4) patvaļīgi procesi izolētās sistēmās izraisa entropijas pieaugumu.

Izolētas sistēmas entropija pieaug, notiekot patvaļīgām pārvērtībām:

$$\Delta S_{\text{kop.}} > 0$$

Lielums $\Delta S_{\text{kop.}}$ ir sistēmas un apkārtnes kopīgā entropija. Termodinamiski neatgriezeniski procesi (kā atdzišana līdz apkārtnes temperatūrai un gāzu brīva izplešanās) ir patvaļīgi procesi, tāpēc tajos notiek entropijas palielināšanās.

$$S = k \cdot \ln w \quad (10)$$

kur:

S – entropija,

w – sistēmas stāvokļa termodinamiskā varbūtība,

k – Bolcmaņa konstante ($k = R/N_A$),

R – universālā gāzu konstante ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$),

N_A – Avogadro skaitlis ($6,023 \cdot 10^{23}$).

4.7.1. Entropijas termodinamiskā definīcija

Tā balstās uz entropijas maiņu dS , kas notiek fizikālas vai ķīmiskas pārvērtības rezultātā (vispārīga procesa rezultātā). **Definīciju nosaka ideja, ka enerģijas izkliedes pakāpes maiņa ir atkarīga no pārnestās enerģijas siltuma veidā.** Siltums veicina haotisko kustību apkārtņē. Darbs, kas veicina organizēto kustību, nemaina nesakārtotības pakāpi un tāpēc entropiju neietekmē.

Entropijas termodinamisko definīciju izsaka sakarība:

$$dS = \frac{dq_{\text{apgr}}}{T}$$

Izmērāmām pārvērtībām starp diviemstāvokļiem “s” un “b” izteiksmi integrē:

$$\Delta S = \int_s^b \frac{dq_{\text{apgr}}}{T}$$

Proti, lai aprēķinātu entropijas starpību starp 2 sistēmas stāvokļiem, starp tiem ir jāatrod apgriezenisks ceļš un jāintegrē pievadītais siltums katrā ceļa stadijā, kas dalīts ar temperatūru, kurā ir notikusi siltuma pievadīšana.

4.7.2. Molekulārā interpretācija

Sistēmas molekulas augstā temperatūrā ir stipri dezorganizētas gan to atrašanās vietas ziņā, gan arī enerģijas stāvokļu ziņā, kas atbilst molekulu translācijai, rotācijai un svārstībām. Neliela papildu enerģijas pārnese izsauks relatīvi mazu nesakārtotību, gluži kā trokšņa palielināšanās pārpildītas ielas transporta plūsmā nav pamanāma. Savukārt zemā temperatūrā molekulām ir pieejami tikai nedaudzi enerģijas stāvokļi (pie $T = 0$ pieejams tikai zemākais līmenis), tāpēc tam pašam siltuma daudzumam būs lielāka ietekme uz nesakārtotības pieaugumu, gluži kā nelielam troksnītim, kas labi sadzirdams un traucējošs klusā bibliotēkā.

Tāpēc entropijas maiņa, noteiktam siltuma daudzumam pārejot uz aukstu ķermeni, būs lielāka, nekā tam pašam siltuma daudzumam pārejot uz karstu ķermeni.

No teiktā izriet, ka entropijas maiņai vajadzētu būt apgriezti proporcionālai temperatūras lielumam, pie kura notiek siltuma maiņa.

Saskaņā ar izteiksmi $dS = \frac{dq_{apgr}}{T}$, ja pārnesto siltumu izsaka džoulos un temperatūru kelvinos, entropijas mērvienība ir $\frac{J}{K}$. Molāro entropiju iegūst, entropiju attiecinot uz vielas daudzumu, un tad to izsaka $\frac{J}{K \cdot mol}$. Tās ir mērvienības, kādās izsaka gāzu konstanti R un siltumietilpību.

Piemērs. Entropijas maiņas aprēķināšana ideālas gāzes izplešanās procesam.

Entropijas definīcijas izteiksmi $dS = dq_{apgr}/T$ var lietot entropijas maiņas izteikšanai apkārtējā vidē $\Delta S_{apk.}$. Ja uz apkārtējo vidi pārnes bezgalīgi mazu siltuma daudzumu $q_{apk.}$ un ja apkārtnei uzskata par rezervuāru ar konstantu tilpumu, tad pievadīto siltumu var saistīt ar iekšējās enerģijas maiņu $dU_{apk.}$. Tā ir stāvokļa funkcija un $dU_{apk.}$ ir noteiktais diferenciālis. Tas nozīmē, ka $dU_{apk.}$ nav atkarīgs no ceļa, kādā ir notikusi pārvērtība, un pat nav atkarīga no tā, vai process ir apgriezenisks vai neapgriezenisks. Tas pats attiecas uz lielumu $dq_{apk.}$, ar kuru ir vienāda $dU_{apk.}$

Tādēļ, balstoties uz entropijas definīcijas izteiksmi, var rakstīt, ka:

$$dS_{apk} = \frac{dq_{apk.,apgr.}}{T_{apk}} = \frac{dq_{apk.}}{T_{apk.}}$$

Tā kā apkārtnes temperatūra ir konstanta, izmērāmām pārvērtībām

$$\Delta S = \frac{q_{apk.}}{T_{apk.}}$$

Tas nozīmē, ka, neraugoties uz to, kā sistēmā ir notikušas pārvērtības, entropijas maiņu apkārtņē var noteikt, dalot pārnesto siltumu ar temperatūru, pie kādas ir notikusi pārnese. Izteiksme (a) ļauj viegli aprēķināt entropijas izmaiņas apkārtņē, kas pavada jebkuru procesu. Piemēram, adiabatiskās pārvērtībās

$$q_{apgr.} = 0, \quad \text{tāpēc} \quad \Delta S_{apk.} = 0$$

Pēdējā sakarība ir spēkā jebkurām pārvērtībām – apgriezeniskām un neapgriezeniskām, ar nosacījumu, ka apkārtņē neveidojas lokāli sakarsēti iecirkņi. Ja šādi lokalizētas enerģijas iecirkņi veidojas, tie var izkliedēties patvaļīgi, radot vēl vairāk entropijas. Eksotermiskas reakcijas rezultātā entropija pieaug.

Entropija ir stāvokļa funkcija. Tagad nepieciešams pierādīt, ka tā ir izmantojama pārvērtību patvaļīguma noteikšanai, kas nozīmē, ka $\Delta S_{kop.} \geq 0$ jebkurai patvaļīgai pārvērtībai.

Jo vairāk kādā reakcijā pieaug entropija, jo šī reakcija ir patvaļīgāka.

4.8. Entropijas izmaiņas aprēķināšana ķīmiskai reakcijai

Entropijas izmaiņa reakcijas rezultātā ir atkarīga no reaģējošo vielu rakstura. No sarežģītākām vielām rodoties vienkāršākām vielām, haoss pieaug $\Delta S > 0$. Ja no vienkāršākām vielām rodas sarežģītākas, tad entropija samazinās $\Delta S < 0$, jo pieaug sistēmas sakārtotība. Entropijas izmaiņas virziens ir acīmredzams sadalīšanās vai sintēzes reakcijām. Pārējām reakcijām entropijas izmaiņas ir novērtējamas pēc aprēķinu rezultātiem, kas dod iespēju izdarīt secinājumus par reakcijas iespējamību un līdzsvara stāvokli.

Entropijas izmaiņu reakcijai aprēķina līdzīgi kā entalpijas izmaiņu pēc Hesa likuma. Entropijas standartizmaiņu reakcijai atrod, no reakcijas produktu standartentropijas summas atņemot izejvielu standartentropiju summu, ņemot vērā reakcijas stehiometriskos koeficientus. Vielu entropiju vērtības standartapstākļos ir atrodamas tabulās.

$$\Delta S^0_{\text{reakcijas}} = \sum \Delta S^0_{\text{prod.}} - \sum \Delta S^0_{\text{izejv.}} \quad (11)$$

Procesa patvaļīgums ir nosakāms pēc diviem kritērijiem: ΔH un ΔS . Daudzos gadījumos šie kritēriji darbojas viens otram pretī. Ir iespējams atrast universālāku kritēriju, kas apvienotu abus iepriekšējos. Tāpēc nonākam pie **sistēmas iekšējās enerģijas, kas sastāv no:**

- **sistēmas brīvās enerģijas F ,**
- **un reizinājuma $T \cdot S$, kas ir sistēmas saistītā enerģija (izklidētā, zaudētā enerģija):**

$$U = F + T \cdot S \quad (12)$$

Sistēmas entropijai konstanta spiediena apstākļos ir jāpieaug, ja tās entalpija paliek nemainīga (jo notiek entropijas maiņa apkārtējā vidē). **Izolētā sistēmā $U = \text{const.}$**

No otras puses, sistēmas entalpijai ir jāsamazinās, ja nemainās sistēmas entropija, kam ir būtiski, lai apkārtnes entropija pieaugtu.

Izteiksmes (12) abām pusēm pieskaita reizinājumu $p \cdot V$:

$$U + p \cdot V = F + p \cdot V + T \cdot S \quad (13)$$

$$U + p \cdot V = H \quad (5)$$

$$F + p \cdot V = G \quad (14)$$

$$H = G + T \cdot S \quad (15)$$

Tās var izteikt vienkāršāk, ieviešot divus jaunus termodinamiskos lielumus:

1) Helmholca enerģiju **F** (F ir sistēmas brīvā enerģija konstantā tilpumā):

$$F = U - T \cdot S; \quad V = \text{const} \quad (16)$$

2) Gibbsa enerģiju **G** (G ir sistēmas brīvā enerģija konstantā spiedienā):

$$G = H - T \cdot S; \quad p = \text{const} \quad (17)$$

$$\Delta G^0_{\text{reakc.}} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (18)$$

Ja sistēmas stāvoklis mainās konstantā temperatūrā, abas funkcijas mainās šādā veidā:

$$1) dF = dU - TdS \quad (19)$$

$$2) dG = dH - TdS \quad (20)$$

Ja ievēro, ka $TdS \geq dU$ ($V = \text{const.}$) un $TdS \geq dH$ ($p = \text{const.}$), iegūst pārvērtību kritēriju:

$$dF_{T,V} \leq 0 \quad \text{un} \quad dG_{T,p} \leq 0.$$

Šīs nevienādības ir svarīgākie secinājumi, kas ķīmijā ir ienākuši no termodinamikas.

Sistēma patvaļīgi pārvēršas tad, ja palielinās kopējā sistēmas un apkārtnes entropija, un nevis tādēļ, ka tā tiecas uz zemāku iekšējo enerģiju.

Ja sistēma ir izolēta no apkārtējās vides, tad tās iekšējā enerģija $U = \text{const}$. Katrs patvaļīgs process norisēs, izmantojot sistēmas brīvo enerģiju F . Tā kā abu enerģijas veidu summa ir konstanta, saistītās enerģijas daudzums $T \cdot S$ attiecīgi palielināsies.

Gibsa enerģiju ("brīvo enerģiju") ķīmijā lieto biežāk nekā Helmholca enerģiju, jo, piemēram, veicot ķīmiskus eksperimentus, vairāk interesējas par pārvērtībām konstantā spiedienā nekā konstantā tilpumā. Kritērijs $dG_{T,p} \leq 0$ saistīts ar jebkuru ķīmisku novērojumu pie $T = \text{const}$, $p = \text{const}$. Ķīmiskās reakcijas ir patvaļīgas virzienā uz Gibsa enerģijas samazināšanos. Tādēļ, ja nepieciešams zināt, vai reakcija ir patvaļīga, tad, nosakot Gibsa enerģijas maiņu, **T** un **p** jābūt nemainīgiem.

Ja, notiekot reakcijai, "G" samazinās, tad tas nozīmē, ka reaģentiem piemīt patvaļīga tendence pārvērsties par produktiem. Ja "G" palielinās, patvaļīga kļūst apgrieztā reakcija.

Patvaļīgu endotermisku reakciju pastāvēšana norāda uz "G" lomu. Šādās reakcijās H pieaug un sistēma patvaļīgi pāriet uz stāvokli ar augstāku entalpiju un $dH > 0$.

Tā kā reakcija ir patvaļīga, tās $dG < 0$, neraugoties uz to, ka $dH > 0$. Tas norāda, ka sistēmas entropija palielinās tik lielā mērā, ka reizinājums TdS būs tik stipri pozitīvs, ka arī lielums $dH > 0$:

$$dG = dH - T \cdot dS \quad (21)$$

Endotermisko reakciju norisi nosaka sistēmas entropijas pieaugums, un šī entropijas maiņa pārsniedz entropijas samazināšanos apkārtņē, jo siltums sistēmā ieplūst no apkārtnes nemainīgā spiedienā:

$$dS_{\text{apk.}} = -\frac{dH}{T} \quad (22)$$

Piemērs

Cik daudz enerģijas muskuļu un nervu darbībai var iegūt no 1 mola glikozes standartstāvoklī 37 °C temperatūrā? Reakcijas standartentropija ir $+182,4 \frac{J}{K \cdot mol}$

Atrisinājums

Gibsa standartenerģijas maiņa $\Delta_r G^0$. Lai to aprēķinātu, var neievērot entalpijas atkarību no temperatūras, atrast rokasgrāmatā $\Delta_r H^0$ un ievietot sakarībā

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad \text{lielumu } \Delta_r H^0 = -2808 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta_r G^0 = -2808 \cdot 10^3 \text{ J/mol} - (310 \text{ K}) \cdot (182,4 \frac{J}{K \cdot mol}) = -2865 \text{ kJ/mol.}$$

Tas nozīmē, ka, "sadegot" 1 molam glikozes, var iegūt līdz 2865 kJ neizplešanās darba.

Atbilde

Cilvēkam, kura masa ir 70 kg, vajag veikt 2,1 kJ darba, lai vertikāli uzkāptu 3 m augstumā. Šāda darba veikšanai vajag vismaz 0,13 g glikozes (praktiski daudz vairāk).

4.9. Gibsa (molārā) standartenerģija

Reakcijas standartentalpiju un standartentropiju var apvienot, iegūstot Gibsa standartenerģiju ΔG^0 :

$$\Delta G^0_{\text{reakc}} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (18)$$

Reakcijas Gibsa standartenerģija ir starpība starp produktu un reaģentu (molārajām) Gibsa standartenerģijām to standartstāvoklī pie noteiktas temperatūras notiekošai reakcijai.

Elementu pamatstāvoklis jau ir definēts. Elementu rašanās Gibsa standartenerģijas ir vienādas ar nulli.

Izteiksmes aprēķiniem ir šādas:

$$\Delta G^0_{\text{reakc.}} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (18)$$

$$\Delta G^0_{\text{reakc}} = \sum \Delta G^0_{\text{raš. prod.}} - \sum \Delta G^0_{\text{raš. izejv.}} \quad (23)$$

Tā kā ΔH^0 un ΔS^0 var būt gan pozitīvi, gan negatīvi lielumi, iespējami 4 reakcijas norises varianti:

$$(\Delta G^0_{\text{reakc.}} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)$$

1. variants. Eksotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga jebkuros temperatūras apstākļos:

$$\Delta H^0 < 0 \text{ un } \Delta S^0 > 0$$

Ja $\Delta H^0 < 0$, reakcijā siltums tiek izdalīts uz entalpijas samazināšanās rēķina. Ja $\Delta S^0 > 0$, reakcijā sarežģītāka molekula sadalās vienkāršākās, haoss sistēmā pieaug. $\Delta G^0_{\text{reakc}}$ var būt tikai negatīvs, jo $\Delta H^0 < 0$, bet $T \cdot \Delta S^0$ ir ar mīnusa zīmi. Šādās reakcijās $\Delta G^0_{\text{reakc}} < 0$ jebkuros apstākļos.

2. variants. Eksotermiska sintēzes reakcija ir patvaļīga zemā temperatūrā:

$$\Delta H^0 < 0 \text{ un } \Delta S^0 < 0$$

$\Delta S^0 < 0$, jo, vienkāršākām molekulām savienojoties sarežģītākās molekulās, haoss sistēmā samazinās.

Ja $\Delta H^0 < 0$, reakcijā siltums tiek izdalīts uz entalpijas samazināšanās rēķina. $\Delta G^0_{\text{reakc}}$ izteiksmē pirmais loceklis ir negatīvs, $\Delta H^0 < 0$, bet negatīvais reizinājums $T \cdot \Delta S^0$ ir ar mīnusa zīmi. Rezultātā ir iegūts pozitīvs lielums. Šādās reakcijās $\Delta G^0_{\text{reakc}} < 0$, ja negatīvais saskaitāmais (ΔH) pēc moduļa būs lielāks par pozitīvo $|\Delta H^0| > |T \cdot \Delta S^0|$.

3. variants. Endotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga augstā temperatūrā:

$$\Delta H^0 > 0 \text{ un } \Delta S^0 > 0$$

Ja $\Delta H^0 > 0$, reakcijā siltums tiek uzņemts uz entalpijas pieaugšanas rēķina. Ja $\Delta S^0 > 0$, reakcijā sarežģītāka molekula sadalās vienkāršākās. $\Delta G^0_{\text{reakc}}$ izteiksmē pirmais loceklis ir pozitīvs, $\Delta H^0 > 0$, bet reizinājums $T \cdot \Delta S^0$, ņemot vērā mīnusa zīmi, ir negatīvs. Šādās reakcijās $\Delta G^0_{\text{reakc}} < 0$, ja negatīvais saskaitāmais ($T \cdot \Delta S^0$) pēc moduļa būs lielāks par pozitīvo $|\Delta H^0| < |T \cdot \Delta S^0|$.

3000 °C temperatūrā visas molekulas sadalās atomos, piemēram, atomu absorbcimetros.

4. variants. Endotermiska sintēzes reakcija ir termodinamiski aizliegta:

$$\Delta H^0 > 0 \text{ un } \Delta S^0 < 0$$

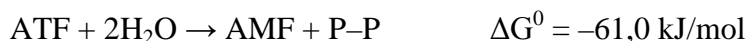
Reakcijā siltums tiek uzņemts, ja $\Delta H^0 > 0$, un norisinās sarežģītāku vielu sintēze no vienkāršākām. Šajā gadījumā $\Delta G^0_{\text{reakc}}$ izteiksmē abi lielumi ir pozitīvi un $\Delta G^0_{\text{reakc}} > 0$.

Ja tiešā reakcija ir patvaļīga jebkurā temperatūrā, tad tās pretreakcija ir termodinamiski aizliegta.

Dzīvās šūnas eksistencei nepieciešamo enerģiju iegūst:

- fototrofās šūnas – no gaismas;
- hemotrofās šūnas – no ķīmiskiem savienojumiem, to skaitā heterotrofās šūnas – no organiskiem savienojumiem (oksidējot pārtikas produktus).

Heterotrofās šūnas iegūto enerģiju pārveido ķīmiskajā enerģijā, pateicoties ATF (adenozīntrifosfāta) sintēzei. Šis savienojums pilda enerģijas akumulatora funkciju, jo hidrolīzes rezultātā (iedarbojoties ar ūdeni) veidojas adenožīndifosfāts, fosforskābe un izdalās enerģija. Tāpēc ATF ir makroergiskais savienojums, bet hidrolīzes rezultātā sarauto P–O–P saiti sauc par makroergisko saiti.



Kā zināms, jebkuras saites (arī makroerģiskās) saraušanai ir nepieciešama enerģija. ATF hidrolīzē bez saites saraušanas, kurai $\Delta G > 0$, notiek arī hidratācijas, izomerizācijas un hidrolīzes produktu neitralizācijas process. Šo procesu summārā Gibbsa enerģija ir **negatīva**. Tātad makroerģisks ir nevis pats saites saraušanas process, bet gan hidrolīzes procesa enerģētiskais rezultāts.

Adenozīntrifosfāts šūnās darbojas kā starpprodukts, kas nodrošina ar enerģiju dzīvības procesus: vielu sintēzi, muskuļu darbu, vielu pārnešanu caur membrānu pretēji koncentrācijas gradientam, informācijas nodošanu. Lai šīs reakcijas (kurās notiek enerģijas patērēšana) būtu iespējamas, tām jānorītasajūgti ar reakcijām, kurās enerģija izdalās. Tādi procesi ir iespējami, ja tiem ir kopējs starpsavienojums un visu starpstadiju summārā Gibbsa enerģija ir negatīva.

Vienlaicīgi ar ATF, dzīvos organismos ir vēl efektīvāki fosforilētie makroerģiskie savienojumi, kuru hidrolīzes rezultātā izdalās enerģija, piemēram:

kreatīnfosfātam $\Delta G^0 = -43,1 \text{ kJ/mol}$,

3-fosfoglicerilfosfātam $\Delta G^0 = -49,4 \text{ kJ/mol}$,

fosfoenolpiruvātam $\Delta G^0 = -61,9 \text{ kJ/mol}$.

Tādā veidā fosforilētie savienojumi kalpo organismā par enerģijas avotu, iedarbojoties ar biosubstrātu (ieskaitot ūdeni) un izdaloties enerģijai.

4.10. Ķīmiskais potenciāls

ΔG skaitliskā vērtība raksturo reakcijas iespējamību un starpību starp $\Delta G_{\text{produktiem}}$ un $\Delta G_{\text{izejvielām}}$: $\Delta G_{\text{reakcijas}} = \Delta G_{\text{produktiem}} - \Delta G_{\text{izejvielām}}$.

Reakcija ir iespējama, ja $\Delta G_{\text{reakcijas}} < 0$. Reakcija ir termodinamiski aizliegta, ja $\Delta G_{\text{reakcijas}} \geq 0$ (pozitīvs lielums). Lai reakcijas iespējamību varētu novērtēt, lieto jēdzienu 'ķīmiskais potenciāls', kuru izmanto līdzsvara aprakstā.

Vielas ķīmiskais potenciāls rāda, cik lielu sistēmas brīvās enerģijas izmaiņu rada dotās vielas daudzuma izmaiņa par 1 molu. Vielas A ķīmiskais potenciāls ir sistēmas Gibbsa enerģijas atvasinājums pēc dotās vielas molu skaita sistēmā:

$$\mu_A = \frac{\partial G}{\partial n_A} \quad (24)$$

kur:

μ_A – vielas ķīmiskais potenciāls,
 n_A – vielas A molu skaits sistēmā.

Vienkāršotā veidā var uzrakstīt, ka:

$$\mu_A \approx \frac{\Delta G}{\Delta n_A} \quad (25)$$

kur:

Δn_A – vielas A molu skaita izmaiņa sistēmā,
 ΔG – Gibbsa enerģijas izmaiņa, ko rada vielas A molu skaita izmaiņa.

Ja vielas brīvās enerģijas krājums ir liels (liela tās tieksme pārvērsties), tad tā ienes būtisku ieguldījumu sistēmas kopējā brīvajā enerģijā un tās ķīmiskais potenciāls ir liels.

Ķīmiskā potenciāla jēdziens ļauj saprast, kādēļ daļa reakciju norisinās līdz galam, bet citās iestājas ķīmiskais līdzsvars.

$$\mu_A = G_A^0 + R \cdot T \cdot \ln(X_A) \quad (26)$$

X_A ir vielas A mola daļa:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_{H_2O}}$$

kur:

n_A – vielas A molu skaits,

n_{H_2O} – ūdens molu skaits,

$n_A + n_{H_2O}$ – sistēmas kopējais molu skaits.

Koncentrācijas, kas izteiktas moldaļās, nesatur mērvienības un var pieņemt skaitliskās vērtības intervālā $0 < X_A \leq 1$ un naturālā logaritma vērtības intervālā $-\infty < \ln(X_A) \leq 0$. Tīras vielas $X_A = 1$, ķīmiskais potenciāls ir molārā brīvās enerģijas standartvērtība vienam molam vielas $\mu_A = G_A^0$.

Reakcijas noris līdz galam tad, ja ķīmiskais potenciāls jeb reakcijas produktu tieksme pārvērsties ir niecīga.

Ja reakcijas produktu ķīmiskie potenciāli ir vērā ņemami lielumi, tad reakcijas līdz galam nenorit, bet iestājas ķīmiskais līdzsvars. Ķīmiskajā līdzsvarā izejvielu ķīmisko potenciālu summa ir vienāda ar reakcijas produktu ķīmisko potenciālu summu un $\Delta G_{\text{reakcijas}} = 0$.

Ķīmiskais potenciāls vienai un tai pašai vielai dažādās vidēs ir atšķirīgs. Tādēļ ķīmiskā potenciāla jēdziens ļauj labāk izprast vielas nevienmērīgo sadalījumu heterogēnās sistēmās. Heterogēnās sistēmās vielas koncentrāciju izmaiņa notiek tik ilgi, kamēr tās ķīmiskais potenciāls visās sistēmas daļās (fāzēs) kļūst vienāds (koncentrācijas var atšķirties). Piemēram,

- mazšķīstoša sāls, nonākot kontaktā ar ūdeni, izšķīdīs tik daudz, lai tās ķīmiskais potenciāls šķīdumā kļūtu vienāds ar ķīmisko potenciālu cietajā fāzē;
- ja bioloģiskā sistēmā membrānas vienā pusē viela ir, bet otrā pusē tās nav, tad vielas pārvietošanās caur membrānu turpināsies tik ilgi, līdz šīs vielas ķīmiskie potenciāli abās membrānas pusēs kļūs vienādi.

4.11. Pirmais (I) un otrais (II) termodinamikas likums bioloģiskās sistēmās

Bioloģiskās sistēmas ir vaļējās sistēmas, kas ar apkārtējo vidi apmainās gan ar vielu, gan ar enerģiju. Dzīvo organismu vielmaiņas rezultātā notiekošās enerģijas pārvērtības (bioenerģētika) notiek saskaņā ar I un II termodinamikas likumu. Dzīvie organismi kā termodinamisko pētījumu objekti atšķiras no tehniskajā un ķīmiskajā termodinamikā pētāmajām sistēmām. Atšķirīgās iezīmes:

- Dzīvie organismi ir vaļējās sistēmas, kas nepārtraukti apmainās ar ārējo vidi ar vielu un enerģiju un kopīgi veido membrānu norobežotas ekosistēmu sastāvdaļas.
- II termodinamikas likumu dzīvajiem organismiem nevar aplūkot izolēti no apkārtējās vides. Entropijas izmaiņas likums (II termodinamikas likums) izolētai sistēmai nav piemērojams atvērtām bioloģiskām sistēmām, kuras atrodas homeostāzē (stacionārā stāvoklī) vai attīstības sākumposma stadijā (jaundzimušie organismi) attiecībā pret apkārtējo vidi.
- Visi dzīvo organismu šūnās notiekošie procesi norit ierobežotā temperatūru intervālā ($0\text{ }^\circ\text{C} \div 42\text{ }^\circ\text{C}$) un nemainīgā spiedienā ($p = 101,3\text{ kPa}$), mainoties tilpumam un koncentrācijai.

Pirmā (I) termodinamikas likuma darbību dzīvajās sistēmās pierādīja A.Lavuzjē un P.Laplass 1780. gadā. Eksperimentā kalorimetriski izmērīja siltuma un CO_2 daudzumu, ko izdala jūscūciņa. Iegūtos datus salīdzināja ar siltuma daudzumu, kas izdalās, oksidējot barības vielas līdz CO_2 , un konstatēja, ka izmērītie siltuma daudzumi ir vienādi.

Arī pārējos eksperimentos konstatēja, ka, bioloģiskai sistēmai patērējot 1 litru skābekļa, izdalās 1 litrs CO_2 un iegūtais siltums ir 21,2 kJ. Tieši sadedzinot pārtikas produktus līdz CO_2 , izdalās tāds pats siltums.

Otrais (II) termodinamikas likums izolētās sistēmās nosaka, ka visi patvaļīgie procesi norisinās tajā virzienā, kurā pieaug sistēmas entropija ($\Delta S > 0$) un samazinās sistēmas brīvā enerģija ($\Delta G < 0$). Tad, kad sistēmas entropija ir sasniegusi savu maksimālo vērtību, bet brīvā enerģija –

minimālo vērtību, iestājas līdzsvars. Patvaļīgi procesi vairs nenorisinās. Līdzsvara stāvoklī katras tiešās reakcijas ātrums ir vienāds ar attiecīgās pretreakcijas ātrumu. Tādēļ visu vielu koncentrācija sistēmā ir konstanta un sistēma ir ārēji nemainīga. Bioloģiskajām sistēmām līdzsvara stāvoklis nozīmē to bojāeju (izolāciju no apkārtējās vides): sistēmas brīvā enerģija ir sasniegusi minimumu, tātad vairs nav enerģijas avota ne mehāniska darba veikšanai, ne patvaļīgiem ķīmiskiem procesiem.

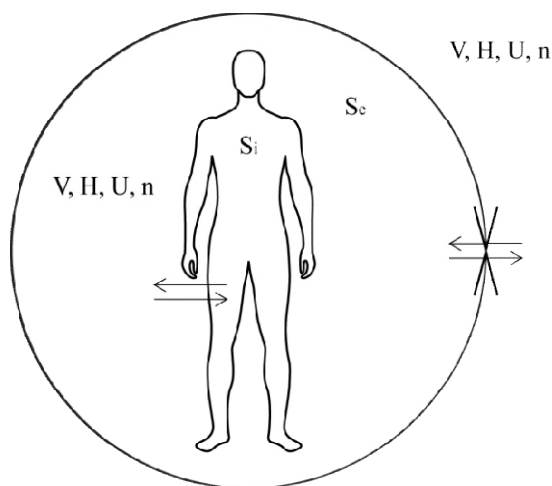
Aplūkojot dzīvu sistēmu atrauti no apkārtējās vides, rodas iespaids, ka II termodinamikas likums nav spēkā, jo dzīvo sistēmu entropija atsevišķos dzīves periodos samazinās. Piemēram, augot jaunam organismam, palielinās augsti organizētas matērijas daudzums un paša organisma entropija samazinās. Lai konstatētu, ka attiecībā uz dzīvajiem organismiem II termodinamikas likums realizējas, jēdzienā "sistēma" jāietver ne tikai pats dzīvais organisms, bet arī visi tā barības vielu avoti. Tādējādi entropijas absolūto samazinājumu dzīvajā organismā kompensē būtisks entropijas pieaugums sistēmas nedzīvajā daļā.

Zemes organismu kopējo enerģijas apmaiņu var vienkāršoti iedomāties kā ogļhidrātu molekulu un (skābekļa) O_2 fotosintēzi no (oglekļa dioksīda) CO_2 un (ūdens) H_2O ar tālāku ogļhidrātu molekulu oksidēšanos elpošanas procesos. Entropijas samazinājumu Zemes dzīvo organismu eksistences laikā nodrošina gaismas kvantu absorbcija fotosintezējošās šūnās. Šo entropijas samazinājumu ar uzviju kompensē entropijas pieaugums, kas rodas kodolreakcijās uz Saules. Tādējādi jāsecina, ka II termodinamikas likuma darbība attiecībā uz dzīvām būtnēm ir aplūkojama sistēmai kopumā. Pietiekami lielas materiālās sistēmas atsevišķā (dzīvajā) daļā entropija S_i var samazināties, ja šo samazinājumu kompensē lielāks entropijas S_e pieaugums sistēmas pārējā (nedzīvajā) daļā.

$$S = S_i + S_e \quad (27)$$

Izolēta sistēma

Izolētas sistēmas piemēri: ekosistēma un zemeslode, jūra, ezers, purvs, kontinents, sala utt.



$$S = S_i + S_e$$

11. attēls. Dzīvo organismu eksistenci nodrošinošā sistēma

Kopējā entropija $S = S_i + S_e$

S_i – organisma entropija (angl. *internal*– iekšējā);

S_e – apkārtējās vides entropija (angl. *environment*– apkārtējā vide)

Entropijas izmaiņa dzīvajā ekosistēmā sastāv no divām saskaitāmām daļām:

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_e$$

ΔS_e – entropijas izmaiņa, kas rodas apmaiņas procesos ar apkārtējo vidi, izdaloties no organisma;

ΔS_i – entropijas izmaiņa, kas rodas pašā dzīvajā organismā notiekošajos procesos;

V – kopējais tilpums;

H – kopējais siltumsaturs – entalpijas;

U – kopējā iekšējā enerģija;

n – kopējais vielas daudzums.

$$S = S_i + S_e$$

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i$$

ΔS_i vienmēr ir negatīvs lielums, jo sistēmā notiekošajos patvaļīgajos procesos entropija samazinās. Organisma augšanas periodā tā entropija ievērojami samazinās $\Delta S_i < 0$. Tas var realizēties, ja $\Delta S_e > 0$ un $\Delta S_e > |\Delta S_i|$.

Eksistences laikā lielākoties organisma entropija saglabājas gandrīz nemainīga (cilvēkam 18–20 gadu vecumā turpmākos gadus līdz nāvei) $\Delta S = 0$. To nodrošina apkārtējai videi atdotā entropijas daudzuma un dzīvības procesos radušās entropijas samazinājuma vienādie lielumi: $\Delta S_e = |\Delta S_i|$. Organisms atrodas stacionārā stāvoklī – tā īpašības ir praktiski nemainīgas. Stacionārais stāvoklis – homeostāze (lat. “vienāds stāvoklis”) – ir formāli līdzīgs līdzsvara stāvoklim, jo visu vielu koncentrācija dzīvām būtnēm ir praktiski nemainīga, taču abiem stāvokļiem ir būtiskas atšķirības:

- abos gadījumos entropija ir konstanta, taču līdzsvara stāvoklī tai ir maksimālā vērtība, bet stacionārā stāvoklī tās vērtība tiek uzturēta mazāka par maksimālo, jo notiek apmaiņa ar vidi;
- abos gadījumos brīvās enerģijas (G) daudzums sistēmā ir konstants, taču līdzsvara stāvoklī tas ir minimāls, bet stacionārā stāvoklī lielāks par minimālo, jo stacionārā stāvoklī organisms uzņem vielas ar lielu brīvās enerģijas daudzumu, kas tiek patērēts dzīvības procesos, bet atdod videi vielas ar mazu brīvās enerģijas daudzumu;
- abos gadījumos ķīmiskās reakcijas noris ar konstantu ātrumu, taču līdzsvara stāvoklī tiešās un pretreakcijas ātrums ir vienāds, bet stacionārā stāvoklī tiešo reakciju ātrums pārsniedz pretreakcijas ātrumu, nodrošinot dzīvības procesu norisi uz entropijas S_e pieaugšanas rēķina apkārtējā vidē.

Dzīvo organismu stacionāro stāvokli nodrošina vielmaiņas raksturs. Vielas ar lielu brīvās enerģijas daudzumu un mazu entropiju tiek uzņemtas, bet vielas ar mazu brīvās enerģijas daudzumu un lielu entropiju – izdalītas.

4.12. Entropijas producēšanas minimuma princips

Pētot dzīvajos organismos noritošos procesus, Onzagers secināja, ka procesu savstarpējā saistība vienmēr ir abpusēja. Ja viens process ir atkarīgs no otra, tad otrais ir tādā pašā mērā atkarīgs no pirmā (Onzagera savstarpējās saistības princips).

Piemēram, ja dzīvās būtnes organisma elpošanas intensitāte ir atkarīga no ātruma, ar kādu tas veic mehānisku darbu, tad tas nozīmē, ka ātrums, ar kādu var veikt mehānisku darbu, ir tieši tikpat lielā mērā atkarīgs no tā elpošanas intensitātes. Attiecinot Onzagera savstarpējās saistības principu uz entropijas producēšanas ātrumu, beļģu zinātnieks I. Prigožins secināja:

- stacionārā stāvoklī entropijas producēšanas ātrums dzīvajā organismā ir minimāls;
- ja kāda procesa intensitātes maiņas dēļ entropijas producēšanas ātrums dzīvajā organismā pieaug, tad pārējie procesi organismā pārmainās tā, lai entropijas producēšanas ātrums atkal kļūtu minimāls.

Prigožina princips būtībā ir Lešateljē principa tālāka attīstība attiecībā uz nelīdzsvarotu stacionāru stāvokli.

2.laboratorijas darbs

Neitralizācijas reakcijassiltumefekta noteikšana

Izlasi visu darba aprakstu!

Neitralizācijas siltums – siltuma daudzums (vai entalpijas izmaiņa), kas izdalās, neitralizējot ekvivalentu skābes ar ekvivalentu sārma. Reaģējot stiprai skābei ar stipru sārma pietiekošā atšķaidījumā, to disociācijas pakāpes būs tuvu vieniniekam un notiks OH^- un H_3O^+ jonu reakcija, veidojoties ūdens molekulai. OH^- un H_3O^+ neitralizēšanas reakcija ir eksotermiska.

Darba uzdevums. Aprēķināt OH^- un H_3O^+ reakcijas siltumefekta $-\Delta H = Q$ teorētisko lielumu un salīdzināt ar eksperimentāli iegūto. Ar teorētiskiem aprēķiniem pamatot neitralizēšanās reakcijas iespējamību, izskaitļot entalpiju, entropiju. Rezultātus paskaidrot!

Darba gaita

Ar vienu mērcilindru (250 ml) iemēra 160 ml sārma šķīduma un ar otru mērcilindru (100 ml) iemēra 40 ml skābes šķīduma.

Sārma šķīdumu ielej kalorimetra iekšējā traukā un nomēra temperatūru ar Bekmana termometru $t_{\text{sākuma}}$, ieraksta mērījumu tabulā. Sārma šķīdumam pielej skābes šķīdumu un samaisa. Novēro temperatūras paaugstināšanos. Maksimālo temperatūru t_{beigu} ieraksta tabulā. Aprēķina temperatūras starpību un ieraksta tabulā: $\Delta t = t_{\text{beigu}} - t_{\text{sākuma}}$.

4. tabula. Eksperimentālo mērījumu rezultāti

Vielas	Koncentrācija, ekv.mol/l	Tilpums, ml	Masa, g	Temperatūra, K
Stipras bāzes šķīdums NaOH; KOH	0,2	160	160	$t_{\text{sākuma}} =$
Stipras skābes šķīdums HCl; HNO ₃ ; H ₂ SO ₄	1	40	40	
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	–	200	200	$t_{\text{beigu}} =$ $\Delta t =$

Izskaitļo neitralizēšanas reakcijā izdalīto siltuma daudzumu Q , kas radies uz skābes, sārma un ūdens sistēmas siltumsatura samazināšanās rēķina $-\Delta H$. Aprēķinus veic uz vienu molu reaģenta (skābes vai bāzes). Aprēķinos jāņem vērā ūdens siltumkapacitāte: $C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,184 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$.

$n_{\text{bāzei}} = 0,2 \text{ ekv.mol/l} \cdot 0,160 \text{ l} = 0,032 \text{ ekv.mol}$; tas ir reaģējošās bāzes ekvivalentmolu skaits, pieņemot, ka šķīduma blīvums $\rho = 1 \text{ g/ml}$. Skābes daudzumam jābūt pārākumā.

$$-\Delta H = Q = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m \cdot \Delta t}{n} \text{ kJ/mol}$$

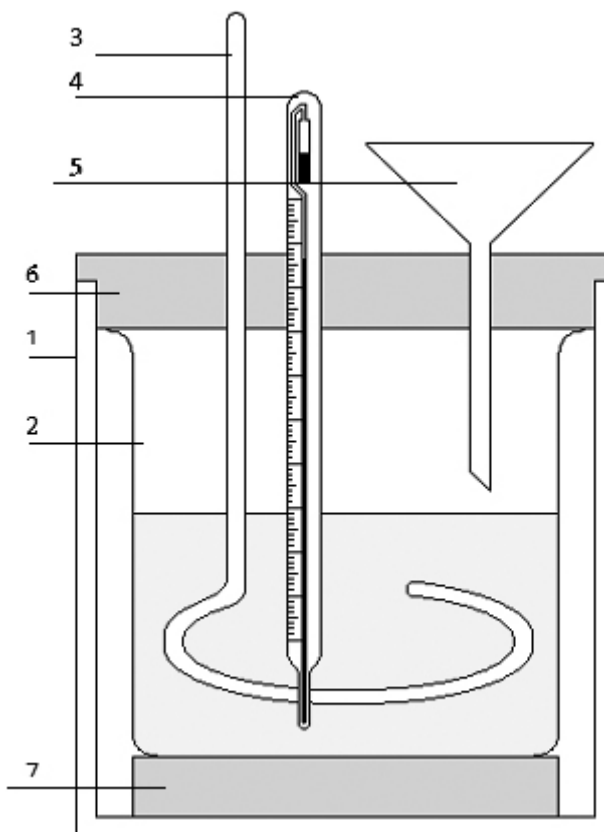
Salīdzina eksperimentāli iegūto ΔH lielumu ar teorētiski aprēķināto.

5. tabula. Standartlielumu tabula

Vielas formula	Vielas nosaukums	Vielas agregātstāvoklis	$\Delta H^0_{298}, \text{kJ/mol}$	$\Delta G^0_{298}, \text{kJ/mol}$	$\frac{S^0_{298}, \text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
H ₂ O	ūdens	šķīdri viela	-286,0	-237,19	69,956
H ₃ O ⁺	hidroksonija jons	šķīdums	-285,81	-213,275	-3,854
OH ⁻	hidroksīda jons	šķīdums	-230,0	-157	-10,539

Kalorimetrs:

- 1 – ārējais trauks,
- 2 – iekšējais trauks,
- 3 – maisītājs,
- 4 – Bekmana termometrs,
- 5 – piltuve,
- 6 – vāks,
- 7 – siltumizolējošs paliktņis



12. attēls. Kalorimetra shēma

$$\Delta H_{\text{reakcijas}} = 2 \cdot \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^0_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta H^0_{\text{OH}^-} = \text{kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{reakcijas}} = 2 \cdot \Delta S^0_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^0_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta S^0_{\text{OH}^-} = \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$$

$$\Delta S_{\text{izkļiede}} = -\Delta H_{\text{reakcijas}} / T = Q / T = \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$$

$$\Delta S_{\text{neitralizāc.}} = \Delta S_{\text{reakcijas}} + \Delta S_{\text{izkļiede}} = \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$$

$$\Delta G_{\text{reakcijas}} = \Delta H_{\text{reakcijas}} - T \cdot \Delta S_{\text{reakcijas}} = \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{reakcijas}} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^0_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^0_{\text{OH}^-} = \text{kJ/mol}$$

Secinājumi:

(Reakcijas patvaļīgums; $\Delta H_{\text{reakcijas}}$; $\Delta S_{\text{reakcijas}}$; $\Delta G_{\text{reakcijas}}$)

6. tabula. Dažu termodinamisko lielumu tabula

Vielas formula	Vielas nosaukums	Vielas agregātstāvoklis	ΔH°_{298} kJ/mol	ΔG°_{298} kJ/mol	S°_{298} $\frac{J}{mol \cdot K}$
Ag	sudrabs	cieta viela	0,0	0,0	42,6
AgNO ₃	sudraba nitrāts	cieta viela	-124,5	-33,6	140,9
AgCl	sudraba hlorīds	cieta viela	-127,0	-109,8	96,3
Al	alumīnijs	cieta viela	0,0	0,0	28,35
Al ³⁺	alumīnija jons	šķīdums	-530,0	-490,54	-301
Al(OH) ₃	alumīnija hidroksīds	amorfa viela	-1277,0	-1143,0	82,9
C	grafīts	cieta viela	0,0	0,0	5,74
C	dimants	cieta viela	1,9	2,8	2,4
CO	oglekļa monoksīds	gāze	-110,5	-137,1	197,4
CO ₂	oglekļa dioksīds	gāze	-393,5	-393,5	213,6
C ₂ H ₅ OH	etanols	šķīdri viela	-278	-175	161
Ca	kalcijijs	cieta viela	0,0	0,0	41,63
Ca ²⁺	kalcija jons	šķīdums	-543,20	-556,43	-53,2
CaCl ₂	kalcija hlorīds	cieta viela	-795,4	-750,2	113,8
CaCl ₂	kalcija hlorīds	šķīdums	-877,30	-816,59	59,9
Cl ⁻	hlora jons	šķīdums	-167,22	-131,35	56,56
Cl ₂	hlors	gāze	0,0	0,0	223,13
H ₂	ūdeņradis	gāze	0,0	0,0	130,6
H ₂ O	ūdens	šķīdri viela	-286,0	-237,19	69,956
H ₂ O	ūdens	gāze	-241,84	-288,6	188,4
H ₃ O ⁺	hidroksonija jons	šķīdums	-285,81	-213,27	-3,854
OH ⁻	hidroksīda jons	šķīdums	-230,0	-157	-10,539
K	kālijs	cieta viela	0,0	0,0	71,45
K ⁺	kālija jons	šķīdums	-252,42	-282,71	100,99
KCl	kālija hlorīds	cieta viela	-436,85	-409,05	82,61
N ₂	slāpeklijs	gāze	0,0	0,0	191,5
NO ₂	slāpekļa dioksīds	gāze	33,0	51,5	240,2
NO	slāpekļa monoksīds	gāze	90,3	86,6	210,6
N ₂ O	dislāpekļa oksīds	gāze	82,0	104,1	219,9
N ₂ O ₃	dislāpekļa trioksīds	šķīdums	83,3	140,6	307,3
N ₂ O ₄	dislāpekļa dioksīds	gāze	9,6	98,01	304,0
N ₂ O ₅	dislāpekļa pentoksīds	gāze	-43,1	113,9	178,2
HNO ₃	slāpekļskābe	šķīdri viela	-174,1	-80,8	155,6
NH ₃	amonjaks	gāze	-46,2	-16,6	192,5
O ₂	skābeklijs	gāze	0,0	0,0	205,03
O ₃	ozons	gāze	142,3	163,7	238,8

5. Ķīmiskais līdzsvars

5.1. Apgriezeniskas un neapgiezeniskas reakcijas

Par apgiezeniskiem sauc tādus termodinamiskos procesus, kuros sistēmas atgriešanai izejas stāvoklī nav jāpatērē enerģija. Apgriezeniskā procesā enerģija neizkliedējas siltuma veidā. Ja apgiezeniska reakcija notiek izolētā sistēmā, tad entropija nemainās.

Šajos procesos ir neliels brīvās (Gibsa) enerģijas samazinājums (ΔG). Veidojoties izejvielu un produktu maisījumam saskaņā ar ķīmiskā potenciāla izteiksmi,

$$\mu_A = G_A^0 + R \cdot T \cdot \ln(X_A) \quad (25)$$

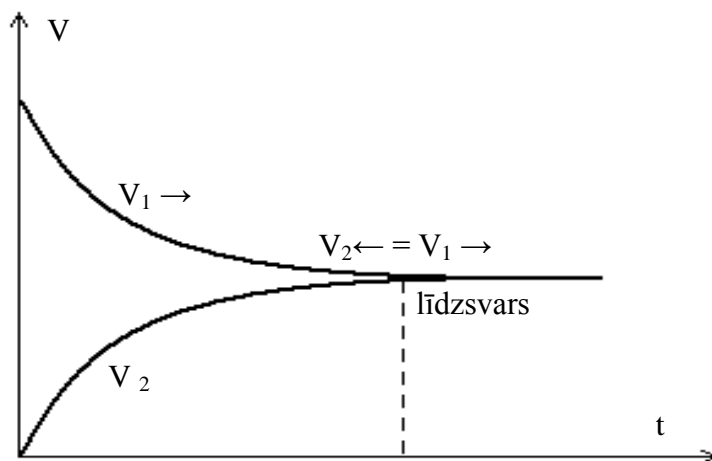
Zinot, ka μ_A ir vielas ķīmiskais potenciāls un Δn_A ir vielas A molu skaita izmaiņa sistēmā, vienkāršotā veidā var uzrakstīt, ka:

$$\mu_A \approx \frac{\Delta G}{\Delta n_A} \quad (26)$$

ΔG ir Gibsa enerģijas izmaiņa, ko rada vielas A molu skaita izmaiņa.

$$\mu_A = G_A^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}\right) = 0, \quad \text{jo } 1 = X_C + X_D + X_A + X_B$$

Par neapgiezeniskiem sauc tādus termodinamiskos procesus, kuros sistēmas atgriešana izejas stāvoklī ir iespējama tikai, patērējot enerģiju. Neapgiezeniskos procesos daļa enerģijas pārvēršas siltumā un, jo lielāka ir šī daļa, jo neapgiezeniskāks ir dotais process. Šie procesi notiek ar lielu brīvās enerģijas (ΔG) samazinājumu. Ja neapgiezeniska reakcija notiek izolētā sistēmā, tad entropija vienmēr palielinās.

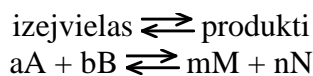


13. attēls. Tiešās un pretreakcijas ātrums:
 v_1 – tiešās reakcijas ātrums; v_2 – pretreakcijas ātrums

Apgriezeniskas reakcijas nenorisinās līdz galam. Izejvielas izreaģē līdz noteiktai robežai. Pēc šīs robežas sasniegšanas reakcija turpinās, taču tiešās reakcijas ātrums ir vienāds ar pretreakcijas ātrumu (13. att.). Pretreakcijas ātrums sākuma momentā ir nulle. Tiklīdz tiešās reakcijas rezultātā

parādās reakcijas produkti, pretreakcijas ātrums sāk palielināties, līdz abu reakciju ātrumi kļūst vienādi – iestājas ķīmiskais līdzsvars ($v_1 = v_2$). Dzīvību uzturošo reakciju neapgriezeniskumam ir izšķiroša nozīme metaboliskās pārvērtībās, jo nodrošina bioloģisko sistēmu nepārtrauktu attīstību laikā – nodrošina dzīvību.

Reaģējot homogēnām izejvielām A un B, iegūst reakcijas produktus M un N (a, b, m, n – reaģējošo vielu koeficienti).



5.2. Aktīvo / darbīgo masu likums

Reakcijas ātrums ir proporcionāls reaģējošo vielu koncentrācijām, kas ņemtas tādās pakāpēs, kādi ir šīm vielām atbilstošie koeficienti reakcijas vienādojumā.

Tiešās reakcijas ātrums $\mathbf{V}_1 = k_1 [A]^a [B]^b$ (28) pakāpeniski samazināsies, jo reakcijas gaitā izejvielu [A] un [B] koncentrācijas pazemināsies. Turpretim atbilstošās pretreakcijas ātrums $\mathbf{V}_2 = k_2 [M]^m [N]^n$ (29) pieaugs, jo palielināsies reakcijas produktu [M] un [N] koncentrācija.

Tiešās reakcijas ātrumam samazinoties un pretreakcijas ātrumam pieaugot, pienāk brīdis $t_{\text{līdzsvara}}$, kad abi ātrumi kļūst vienādi ($\mathbf{V}_{\text{līdzsvara}}$) – iestājas ķīmiskais līdzsvars. Līdzsvara stāvoklī vielu koncentrācijas ir nemainīgas, ja nenotiek iejaukšanās no ārpuses.

Ja ir vienādi ātrumi $\mathbf{V}_1 = \mathbf{V}_2$, tad arī vienādojumi $k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [M]^m [N]^n$ ir vienādi. Izteiksmes (28) un (29) ir aktīvo/darbīgo masu likuma matemātiskās izpausmes ķīmiskās reakcijas ātrumam.

Tiešās reakcijas un pretreakcijas ātruma konstantes ir konstanti lielumi, tātad to dalījums arī ir konstants lielums, ko apzīmē ar K un sauc par reakcijas līdzsvara konstanti.

Līdzsvarā esošā sistēmā nevar izmainīt tikai vienas vielas koncentrāciju, neizmainoties līdzī visām pārējām. Iegūtā izteiksme (30) ir aktīvo/darbīgo masu likuma matemātiskā izpausme ķīmiskajam līdzsvaram.

Reakcijas ātruma konstantes apzīmē ar $\frac{k_1}{k_2}$.

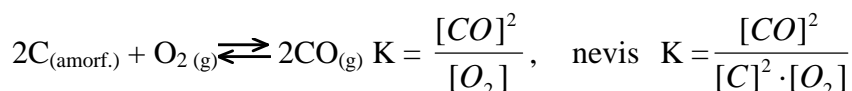
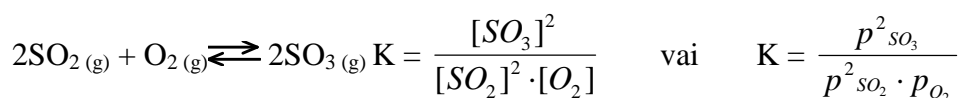
$$\mathbf{K} = \frac{[\text{produkti}]}{[\text{izejvielas}]} = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[M]^m \cdot [N]^n}{[A]^a \cdot [B]^b} = \mathbf{K} \quad (30)$$

5.3. Heterogēnais līdzsvars

Reakcija ir heterogēna, ja reaģējošās vielas ir dažādos agregātstāvokļos.

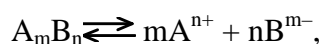
Ja ķīmiskajā reakcijā piedalās vielas ir dažādās fāzēs, tad līdzsvara konstantes izteiksmē raksta tikai to reaģentu koncentrācijas (vai parciālos spiedienus), kas būtiski mainās reakcijas gaitā. Cietas vielas koncentrāciju līdzsvara konstantes izteiksmē neraksta, jo cietas vielas koncentrācija ir nemainīgs lielums un ir ietverts pašā konstantē (jeb tīras vielas mola daļa $X_{\text{tīra viela}} = 1$).

Ķīmiskās reakcijas līdzsvara izteiksmes piemēri:



Mazšķīstošu vielu šķīšanas līdzsvars: cieta viela \rightleftharpoons šķīdums.

Heterogēnā līdzsvara gadījumā kā mazšķīstošas vielas, kas piedalās ķīmiskajā reakcijā, ir vielas, kuras parasti sauc par nešķīstošām. Katrai vielai, nonākot šķīdinātājā, sākas šķīšanas process, kas vienlaicīgi izraisa pretējo – izgulsnēšanās – procesu. Darbīgo/aktīvosmasu likums piemērojams arī heterogēnai sistēmai – mazšķīstoša savienojuma piesātinātam šķīdumam, kas atrodas līdzsvarā ar cieto fāzi. Līdzsvara stāvoklī šķīdumā pāriet tikpat daudz jonu, cik no jauna izkrīt nogulsnes. Ja mazšķīstoši savienojumi (mazšķīstoši sāļi, hidroksīdi) A_mB_n sadalās katjonos A^{n+} un anjonos B^{m-} , tad starp cieto fāzi un šķīdumu iestājas līdzsvars:



ko raksturo ar līdzsvara konstanti:

$$K = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m \cdot B_n]}$$

Tā kā cietas tīras vielas mola daļa ir 1 un koncentrācija ir 1, tad šķīšanas līdzsvara konstante ir vienāda ar **šķīdības konstanti**:

$$X_{A_mB_n} = 1 = [A_mB_n]; \quad K_{\text{š}} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Šķīšanas līdzsvara konstantes jeb $K_{\text{š}}$ ir konstants lielums. Tas nozīmē, ka nav iespējams mainīt viena jona koncentrāciju, nemainot otra jona koncentrāciju. (Mazšķīstoša savienojuma šķīdums ir ļoti atšķaidīts, tāpēc jonu aktivitātes var pielīdzināt to koncentrācijām).

Šķīdības konstante raksturo vielas šķīdību: jo lielāks $K_{\text{š}}$, jo lielāka šķīdība (sk. 7. tab.).

7. tabula. Sudraba halogenīdu šķīdības konstantes

Savienojums	$K_{\text{š}}$	$pK_{\text{š}} = -\lg K_{\text{š}}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08

Šķīdības konstantes skaitlisko vērtību nav grūti atrast, ja zināma attiecīgā savienojuma šķīdība. Piemēram, kalcija sulfāta CaSO_4 šķīdība 20°C ir $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Tas nozīmē, ka piesātinātā šķīdumā katra jona Ca^{2+} un SO_4^{2-} koncentrācija ir $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Sāls šķīdības reizinājums:

$$K_{\text{šCaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

Iegūtais aprēķins nav pilnīgi precīzs, jo nav ņemta vērā starp joniem darbojošos elektrostātisko spēku ietekme uz elektrolīta šķīdību. Precīzākos aprēķinos koncentrāciju vietā jāņem aktivitātes.

5.4. Ķīmisko līdzsvaru ietekmējošie faktori

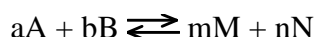
Apgriezeniskās reakcijās līdzsvars saglabājas līdz brīdim, kad tiek mainīti ārējie apstākļi:

- **C** – vielu koncentrācija,
- **T** – temperatūra,
- **P** – spiediens.

Lešateljē princips. Ja no ārpuses iedarbojas uz līdzsvarā esošo sistēmu, mainot līdzsvara nosacījumus (vielu koncentrāciju, temperatūru, spiedienu u. c.), tad sistēmā notiekošie procesi nobīda līdzsvaru tā, lai mazinātu ārējās iedarbības efektu.

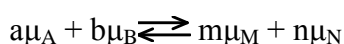
Palielinot kādas reaģējošās vielas koncentrāciju $C \uparrow$, ķīmiskais līdzsvars nobīdās tās reakcijas virzienā, kurā šī viela tiek izlietota. Pazeminot temperatūru $T \downarrow$, ķīmiskais līdzsvars nobīdās eksotermiskas reakcijas virzienā, kurā izdalās siltums Q , bet, paaugstinot temperatūru $T \uparrow$, ķīmiskais līdzsvars nobīdās endotermiskas reakcijas virzienā. Spiediena $P \uparrow$ palielināšana novirzīs ķīmisko līdzsvaru tās reakcijas virzienā, kurā veidojas mazāks skaits gāzveida molekulu.

5.5. Gibbsa enerģija kā ķīmiskā līdzsvara kritērijs



Ķīmiskais līdzsvars reakcijā iestājas tad, kad izejvielu ķīmisko potenciālu summa ir vienāda ar reakcijas produktu ķīmisko potenciālu summu. Šādos apstākļos sistēmas kopējais Gibbsa enerģijas daudzums ir minimāls. Ja pārvēršanās turpinātos uz reakcijas produktu pusi, sistēmas brīvā enerģija ΔG palielinātos uz reakcijas produktu ķīmisko potenciālu pieaugšanas rēķina. Ja reakcija noritētu pretējā virzienā – ΔG pieaugtu uz izejvielu ķīmisko potenciālu pieaugšanas rēķina.

Līdzsvara stāvoklī sistēmas brīvā enerģija ir minimāla.



Ievērojot izteiksmi (26), $-\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{X^m_M \cdot X^n_N}{X^a_A \cdot X^b_B} \right) = R \cdot T \cdot \ln(K_x)$ moldaļās, ja

$p = \text{const}$.

Gibsa enerģijas izmaiņaskīmiskajā reakcijā. Kā parādīts 14. attēlā, sākuma momentā sistēmā esošām izejvielām A un B raksturīga liela Gibbsa enerģija G_1 (brīvā enerģija) un zema entropija S_1 . Patvaļīgi reaģējot izejvielām A un B, samazinās Gibbsa enerģija G_1 un palielinās entropija S_1 . Reakcijas gaitā samazinās izejvielu A un B koncentrācija un palielinās produktu M un N koncentrācija, līdz iestājas līdzsvars. Rodas maisījums, kas satur gan izejvielas, gan reakcijas produktus. Tāds pats vielu sastāvs iegūstams, ja sistēmā ir tikai reakcijas produkti M un N ar Gibbsa enerģiju G_2 .

Ja reakcija norit produktu M un N virzienā, tad $G_2 < G_1$, bet Gibbsa enerģija G_2 lielāka par Gibbsa enerģiju G_0 līdzsvara stāvoklī. Tāpēc produktu M un N savstarpējā mijiedarbība noritēs ar Gibbsa enerģijas samazināšanos, līdz tā sasniegs savu minimālo vērtību G^0 līdzsvara stāvoklī. Entropija sasniedz maksimālo vērtību.

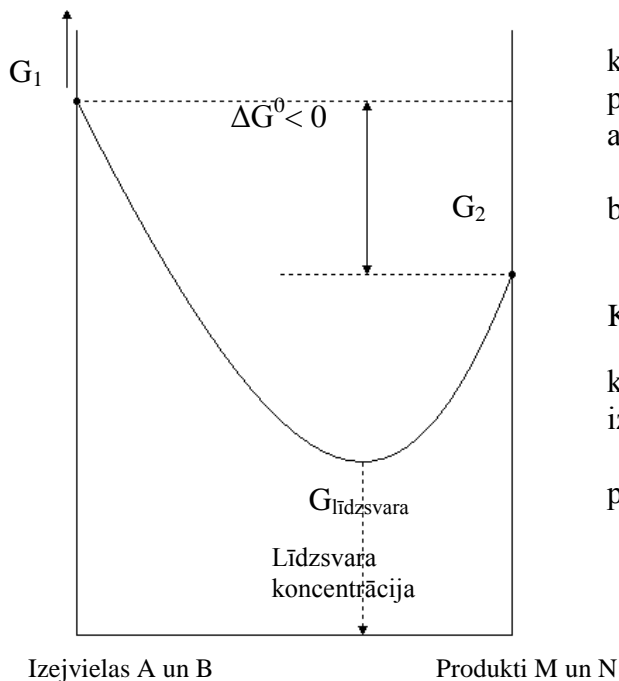
Ir izvests vienādojums, kas ļauj aprēķināt līdzsvara konstantes vērtību K, ja zināma Gibbsa enerģijas standartizmaiņa reakcijā:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (31)$$

$$K = e^{-\Delta G^0 / R \cdot T} \quad (32)$$

kur:

- ΔG^0 – Gibbsa enerģijas standartizmaiņa (Gibsa enerģijas izmaiņa reakcijā, ja izejvielu un reakcijas produktu koncentrācija ir 1 mol/l),
- R – universālā gāzu konstante,
- T – temperatūra.



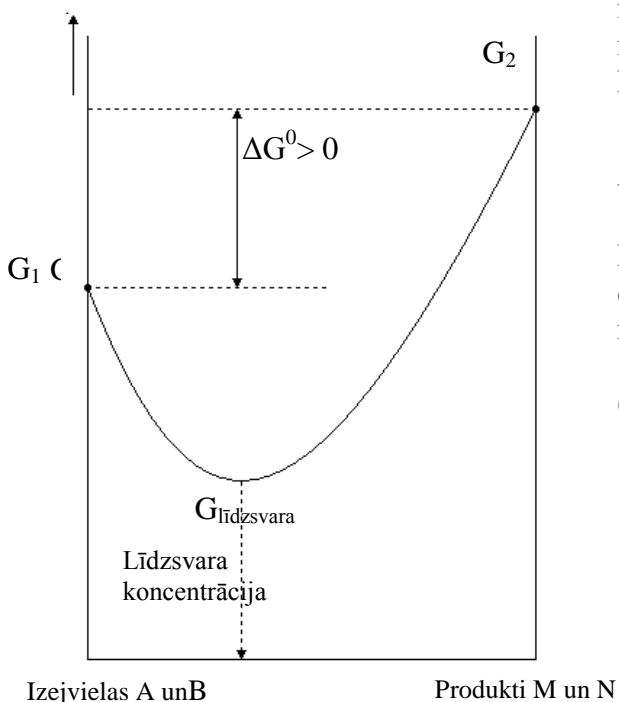
14. attēlā shematiski parādīta līdzsvara reakcija, kurā līdzsvars iestāties, izejvielām lielā mērā pārvēršoties reakcijas produktos. Tiešai reakcijai aprēķinātais $\Delta G^0 < 0$.

Rezultātā vienādojuma $K = e^{-\Delta G^0 / R \cdot T}$ kāpinātājs pie bāzes e ir pozitīvs lielums. Tātad $K \gg 1$.

Tas nozīmē, ka līdzsvars saskaņā ar vienādojumu $K = \frac{[M]^m \cdot [N]^n}{[A]^a \cdot [B]^b}$ iestāsies tad, kad produktu M un N koncentrāciju reizinājums būs daudz lielāks par izejvielu A un B koncentrāciju reizinājumu.

Reakcijas līdzsvars novirzīts uz reakcijas produktu pusi (liela pārvēršanās pakāpe).

14. attēls. Gibbsa enerģijas izmaiņa, ja $\Delta G^0 < 0$



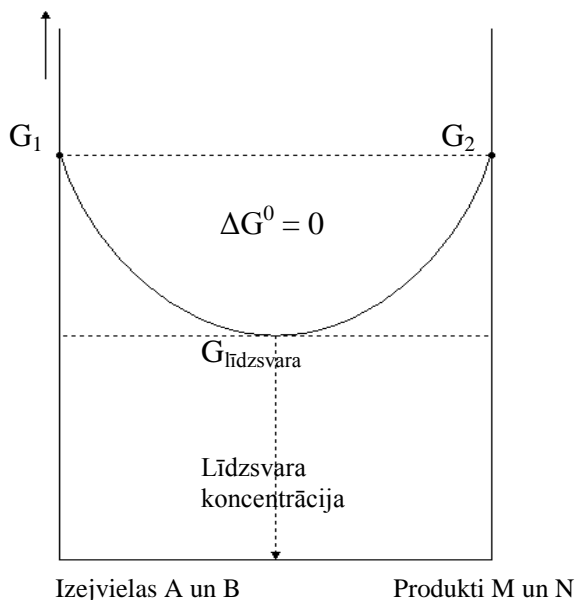
15. attēlā shematiski parādīta līdzsvara reakcija, kurā līdzsvars iestāties, reakcijas produktiem lielā mērā pārvēršoties izejvielās. Tiešai reakcijai aprēķinātais $\Delta G^0 > 0$. Rezultātā vienādojuma $K = e^{-\Delta G^0 / R \cdot T}$ kāpinātājs pie bāzes e ir negatīvs lielums.

Tātad $K \ll 1$. Tas nozīmē, ka saskaņā ar vienādojumu $K = \frac{[M]^m \cdot [N]^n}{[A]^a \cdot [B]^b}$ līdzsvars iestāsies tad,

kad izejvielu A un B koncentrāciju reizinājums būs daudz lielāks par produktu M un N koncentrāciju reizinājumu.

Reakcijas līdzsvars novirzīts uz izejvielu pusi (maza pārvēršanās pakāpe).

15. attēls. Gibbsa enerģijas izmaiņa, ja $\Delta G^0 > 0$



16. attēls. Gibbsa enerģijas izmaiņa, ja $\Delta G^0 = 0$

Ja reakcijai $\Delta G^0 = 0$, tad $K = 1$. Jebkurš skaitlis, kāpināts 0 pakāpē, ir vienāds ar 1. Tas nozīmē, ka saskaņā ar vienādojumu $K = \frac{[M]^m \cdot [N]^n}{[A]^a \cdot [B]^b}$ produktu un izejvielu koncentrāciju reizinājumi ir vienādi. Līdzsvars iestāties, pusei izejvielu pārvēršoties par reakcijas produktiem. Pārvēršanās pakāpe ir 50%. Dabā tā ir reti sastopama situācija.

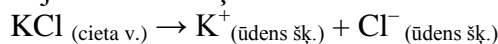
Piemēri un pašpārbaudes uzdevumi

Entalpijas izmaiņas un šķīdība

Daudzu sāļu šķīdība ir endotermisks process. Apskatot gan entalpijas izmaiņas, gan entropijas izmaiņas, kas ir saistītas ar solvatācijas procesu, var izprast šīs parādības būtību (šķīšanas process ir ļoti sarežģīts, tāpēc dotajā mācību materiālā tas apskatīts vienkāršotā veidā).

Kālija hlorīda standartentalpija

Cietā kālija hlorīdā K^+ un Cl^- joni sakārtoti kristāliskā režģī. Kālija hlorīda šķīdība 298K ir 0,46 moli (34 g) 100 g ūdens. Termodinamiski solvatācijas process ir iespējams. Tātad šķīstot KCl jonu režģis pārvēršas katjonos un anjonos ūdens šķīdumā:



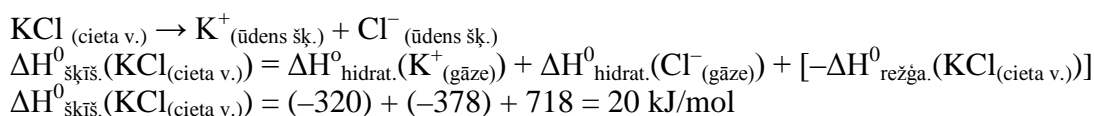
Šķīšanas procesa standartentalpijas maiņu apzīmē ar $\Delta H^0_{šķīš.}$. Vienādojumā aprakstītās izmaiņas var aplūkot kā divu procesu rezultātu:

1) jonu režģa sagraušana gāzes fāzē. Process ir pretējs tam, kas nosaka režģa enerģiju ($\Delta U(OK) \approx \Delta H^0_{režģa.}$);

2) jonu solvatācija (konkrētajā gadījumā – hidratācija) gāzes fāzē, mainoties standartentalpijai $\Delta H^0_{solv.}$

Konstruējot entalpijas ciklu, var noteikt $\Delta H^0_{šķīš.}$ pēc Hesa likuma.

$\Delta H^0_{solv.}$ (298K) ir entalpijas standartizmaiņa, kas rodas, solvatējoties joniem gāzes fāzē 298 K. Ja šķīdinātājs ir ūdens, tad solvatācijas procesu sauc par hidratāciju. $\Delta H^0_{šķīš.}$ (298K) ir entalpijas maiņa, kas notiek, vielai šķīstot 298 K.



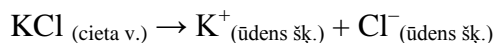
KCl režģa enerģija ir -718 kJ/mol . Ja KCl šķīdība ir eksotermisks process, tad $K^+_{(gāze)}$ un $Cl^-_{(gāze)}$ standartentalpiju summai jābūt negatīvākai par -718 kJ/mol . Kādi faktori ietekmē $\Delta H^0_{solv.}$ (vai $\Delta H^0_{hidr.}$)? Šķīdinātāja molekulām jāiedarbojas uz jonu. Tas atkarīgs no šķīdinātāja dabas, jona lieluma un lādība. Skaitlisku lielumu $\Delta H^0_{hidr.}$ (298K) var iegūt ar netiešām metodēm. Kalorimetriski tas nav izmērāms, jo katrs jons šķīdumā atrodas ar attiecīgo pretēji lādēto jonu.

Entropijas izmaiņas, KCl šķīstot ūdenī

Šķīdinot ūdenī KCl, ir redzama kristāliskā režģa noārdīšanās, kas ļauj secināt, ka sistēmas entropija pieaug. Taču sistēmā notiek arī citas izmaiņas:

- kristāliskais režģis sairst atsevišķos jonus;
- kālija hlorīdam nonākot ūdenī, pārtrūkst lielākā daļa ūdeņraža saišu starp ūdens molekulām;
- izveidojas jonu – dipolu saites starp joniem un ūdens molekulām;
- solvatētie joni ar ūdeņraža saitēm saistās ar ūdens molekulām.

Entropijas izmaiņas reakcijai $\text{KCl}_{(\text{cieta v.})} \rightarrow \text{K}^+_{(\text{ūdens šķ.})} + \text{Cl}^-_{(\text{ūdens šķ.})}$ izskaitļo pēc tabulās dotajiem $S^0(298\text{ K})$ lielumiem.



$$\Delta S^0_{\text{reakcijas}} = \Sigma \Delta S^0_{\text{prod.}} - \Sigma \Delta S^0_{\text{izejv.}} \quad (11)$$

$$S^0(298\text{K}) = +103 + 57 - (+83) = +77 \text{ J/mol}$$

Skaitliskie aprēķini pierāda, ka KCl šķīšanas rezultātā entropija pieaug.

Kāpēc KCl šķīst ūdenī?

Izmantojot $\Delta H^0_{\text{šķīš.}}$ un ΔS^0 skaitliskos lielumus, var aprēķināt $\Delta G^0_{\text{reakc.}}(298\text{K})$ vienam molam KCl šķīduma ūdenī (S^0 izsaka kJ/mol; $1\text{ J} = 10^{-3}\text{ kJ}$).

$$\Delta G^0_{\text{reakc.}} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (18)$$

$$\Delta G^0_{\text{reakc.}} = +20 - (298 \cdot 77 \cdot 10^{-3}) \approx -2,9 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G^0_{\text{reakc.}} < 0$, tāpēc KCl šķīšana ūdenī ir termodinamiski izdevīgs process. Dotajā temperatūrā šķīdība ir 34 g KCl uz 100 g ūdens.

Nelielos temperatūru intervālos ΔH un ΔS var uzskatīt par nemainīgiem lielumiem.

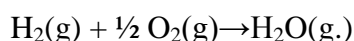
$\Delta H^0(298\text{K}) \approx \Delta H^0(320\text{K})$ un $\Delta S^0(298\text{K}) \approx \Delta S^0(320\text{K})$. Izskaitļojot $\Delta G^0_{\text{reakc.}}$ vērtību 320 K temperatūrā, iegūstam lielumu:

$$\Delta G^0_{\text{reakc.}} = +20 - (320 \cdot 77 \cdot 10^{-3}) \approx -4,6 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G^0_{\text{reakc.}}$ lielums ir negatīvāks par iepriekšējo. Tātad, paaugstinot temperatūru, KCl šķīdība palielinās. 320 K temperatūrā 100 g ūdens izšķīst 40 g KCl.

Pašpārbaudes uzdevumi

Ja ūdens tvaiks rodas standartapstākļos, tad, zinot šīs vielas $\Delta H^0(298\text{K})$ un $\Delta S^0(298\text{K})$, var aprēķināt rašanās Gibbsa enerģiju:



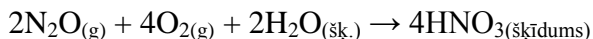
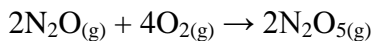
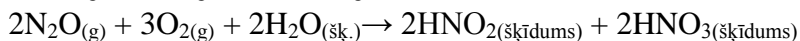
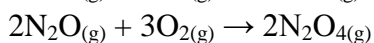
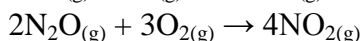
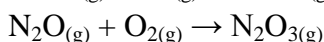
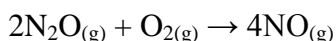
$$\Delta S^0_{\text{reakcijas}} = \Sigma \Delta S^0_{\text{prod.}} - \Sigma \Delta S^0_{\text{izejv.}} \quad (11)$$

$$\Delta G^0_{\text{reakc.}} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (18)$$

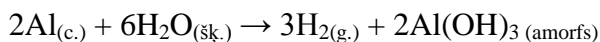
$$\Delta S^0(298\text{K}) = 188,4 - (130,66 + \frac{1}{2} \cdot 205,03) = -44,25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G^0_{\text{reakc.}} = -241840 - 298,15(-44,25) = -228646 \text{ J jeb } -228,65 \text{ kJ}$$

1. Vai reakcija ir iespējama? Kāpēc?



2. Noskaidrot un ar aprēķiniem pamatot, vai alumīnija reakcija ar ūdeni ir iespējama. Pamatot alumīnija plašā pielietojuma iemeslus.



3. Kāpēc mēģenē, sajaļot kopā dažādu aminoskābju šķīdumus, proteīni neveidosies, bet šūnā – veidosies?

4. Cilvēka organisms, kā jebkurš dzīvais organisms, ir vaļēja termodinamiska sistēma. Galvenais enerģijas avots ir pārtikas produktu ķīmiskā enerģija. Vai apēstais saldējums var būt siltuma avots: ieelpojamā gaisa, ūdens un barības sasildīšanai; siltuma zudumu kompensēšanai, kas radušies, izelpojot gaisu, iztvaikojot mitrumam no ķermeņa virsmas, izvadot no organisma vielmaiņas produktus; darba veikšanai, kas saistīts ar cilvēka fiziskām aktivitātēm?

Pašpārbaudes jautājumi

Es zinu, ko nozīmē šie termini:

sistēmu tipi, sistēmas standartstāvoklis, iekšējā enerģija, entalpija un ΔH , entropija un ΔS , Gibbsa enerģija un ΔG , patvaļīga reakcija.

Tagad es saprotu:

- 1) kas nosaka reakcijas patvaļīgas norises virzienu;
- 2) kā, izmantojot Gibbsa enerģijas izmaiņu, var spriest par reakcijas iespējamību, līdzsvaru;
- 3) entropijas sakarības ar citiem termodinamiskajiem lielumiem;
- 4) pārtikas produktu uzturvērtības raksturošanu ar vielu sadegšanas siltumiem.

Tagad es protu:

- 1) atšķirt sistēmu no apkārtējās vides;
- 2) formulēt I termodinamikas likumu;
- 3) formulēt Hesa likumu;
- 4) aprēķināt reakcijas siltumefektu, izmantojot vielu rašanās siltumus vai vielu sadegšanas siltumus;
- 5) aprēķināt entropijas izmaiņu ķīmiskajā reakcijā;
- 6) aprēķināt Gibbsa enerģijas izmaiņu ķīmiskajā reakcijā (2 paņēmieni).

3.laboratorijas darbs

Ķīmiskais līdzsvars šķīdumos

Izlasī visu darba aprakstu!

Darba uzdevums. Veicot dotos eksperimentus, iepazīties ar dažādiem ķīmiskā līdzsvara variantiem, aprakstīt novērojumus un izdarīt secinājumus.

Darba gaita

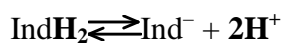
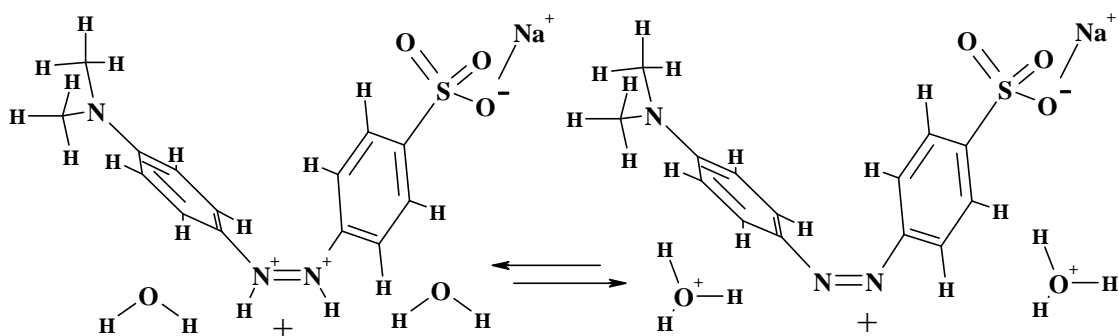
1. Viena nosaukuma jonu ietekme uz jonizācijas (Arēniusa disociācijas) līdzsvaru

1. Mēģenē ielej 1 ml 0,2 M etiķskābes CH_3COOH šķīduma un piepilina 2 pilienus indikatora – metiloranža šķīduma, pieraksta novēroto krāsu. Iegūto šķīdumu sadala divās mēģenēs. Vienā mēģenē ieber kristālisku nātrija acetātu CH_3COONa un samaisa. Salīdzina šķīduma krāsu abās mēģenēs.

Novērojumi:

Secinājumi (atbildes uz sekojošiem jautājumiem):

1. Kāda ir šķīduma pH vērtība pēc nātrija acetāta CH_3COONa pievienošanas?
2. Vai šķīdums ir kļuvis skābāks?
3. Kā to izskaidrot?
4. Kā darbojas Lešateljē princips?



sarkans \rightleftharpoons dzeltens

Metiloranža molekulai disociējot, vidē nonāk divi H^+ joni no hidrazīna grupas ($H-N^+=N^+-H$), veidojot divus hidroksonijs jonus H_3O^+ .

$$2pH = -\log[H^+]^2 = 2(-\log[H^+])$$

$$K_{ind} = \frac{[Ind^-] \cdot [H^+]^2}{[IndH]} = 10^{-7,4} = [H^+]^2 \cdot \frac{[Ind^-]}{[IndH]}; \quad pK_{ind} = 2pH + \log \left(\frac{[IndH]}{[Ind^-]} \right)$$

$$2pH = pK_{ind} + \log \left(\frac{[Ind^-]}{[IndH]} \right) \quad 2pH = 7,4 + \log \left(\frac{[Ind^-]}{[IndH]} \right) \quad pH = 3,7 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[Ind^-]}{[IndH]} \right)$$

Metiloranža krāsas maiņas intervāls:

$$pH = pK_{ind} \pm 0,5 = 3,7 \pm 0,5;$$

$$\Delta pH = 3,2 \div 4,2$$

sarkans ($\lambda_{max} = 522 \text{ nm}$) \div dzeltenoranžs ($\lambda_{max} = 464 \text{ nm}$)

Jonu līdzsvara vienādojums: $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

Eksperimentā izmantotās etiķskābes (ar koncentrāciju $C_{CH_3COOH} = 0,2 \text{ mol/l (M)}$) disociēto H^+ jonu koncentrācijas $[H^+]$ aprēķins:

$$C = (C_{CH_3COOH}) = 0,2 \text{ mol/l (M)} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

$$[CH_3COO^-] = [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$pH = -\log([H^+])$$

$$K_{dis} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} = K$$

$$[H^+]^2 = K \cdot (C - [H^+])$$

$$[H^+]^2 = K \cdot C - K \cdot [H^+]$$

$$[H^+]^2 + K \cdot [H^+] - K \cdot C = 0 \quad / :K$$

$$\frac{[H^+]^2}{K} + [H^+] - C = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0,$$

$$\text{kur } \frac{[H^+]^2}{K} = ax^2; \quad [H^+] = bx; \quad -C = c$$

Atrod kvadrātvienādojuma $ax^2 + bx + c = 0$ saknes:

Fizikāla jēga ir kvadrātvienādojuma saknei ar "+" zīmi. Pirms kvadrātsaknes "-" zīme dod negatīvu ūdeņraža koncentrācijas vērtību $[H^+] < 0$. Fizikāla jēga ir tikai pozitīvām koncentrācijas vērtībām $[H^+] > 0$.

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$[H^+] = \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{1}{K} \cdot C}}{2} \right) \cdot K = 0,00186 \quad (\text{mol/l})$$

$$pH = -\log([H^+])$$

$$pH = -\log(0,00186)$$

$$pH = 10^{-2,73}$$

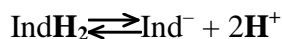
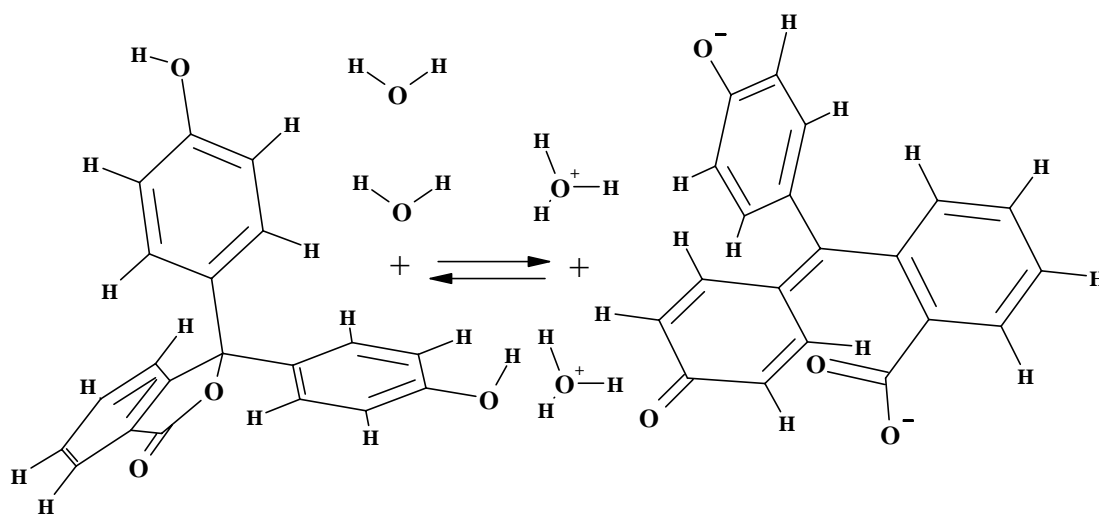
Eksperimentā izmantotā etiķskābe ar koncentrāciju $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2 \text{ mol/l (M)}$ rada skābu vidi, kurā $\text{pH} = 2,73$. Indikators metioranžs ir izmantojams etiķskābes disociācijas līdzsvara vizuālai novērošanai, jo metiloranža krāsu pārejas intervālā iekļaujas etiķskābes pH vērtība.

2. Mēģenē ielej 1 ml atšķaidīta (0,001 M) amonija hidroksīda NH_4OH šķīduma un piepilina 2 pilienus indikatora (fenolftaleīna) šķīduma, pieraksta novēroto krāsu. Iegūto šķīdumu sadala divās mēģenēs. Vienā mēģenē ieber kristālisku amonija hlorīdu NH_4Cl un samaisa. Salīdzina šķīduma krāsu abās mēģenēs.

Novērojumi:

Secinājumi:

1. Kāda ir šķīduma pH vērtība pēc amonija hlorīda NH_4Cl pievienošanas?
2. Vai šķīdums ir kļuvis mazāk bāzisks?
3. Kā to izskaidrot?
4. Kā darbojas Lešateljē princips?



bezkrāsains \rightleftharpoons violeti sārts

Fenolftaleīna krāsas maiņas intervāls: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} \pm 0,5 = 9,40 \pm 0,5$;
 $\Delta\text{pH} = 8,9 \div 9,9$

bezkrāsains ($\lambda_{\text{max}} = \text{caurspīdīgs}$) \div ($\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$) violeti sārts

Jonu līdzsvara vienādojums: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$0,001 \text{ M} = C = [\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{NH}_4^+]; [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]; [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}; \text{pOH} = -\log([\text{OH}^-])$

$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,79 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} = K / :K$$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{K} + [\text{OH}^-] - C = 0$$
$$ax^2 + bx + c = 0,$$

$$\text{kur } \frac{[\text{OH}^-]^2}{K} = ax^2; \quad [\text{OH}^-] = bx; \quad -C = c$$

Atrod kvadrātvienādojuma $ax^2 + bx + c = 0$ saknes:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$
$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{1}{K} \cdot C}}{2} \right) \cdot K = 1,25 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,9}$$

Fizikāla jēga ir kvadrātvienādojuma saknei ar “+” zīmi. Pirms kvadrātsaknes “-” zīme dod negatīvu hidroksiljonu koncentrācijas vērtību $[\text{OH}^-] < 0$. Fizikāla jēga ir tikai pozitīvām koncentrācijas vērtībām $[\text{OH}^-] > 0$. Ūdens vidē ir spēkā pašjonizācijas līdzsvars, kur ūdens jonu reizinājums $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ir konstants lielums. Tātad p funkcija ($\text{pK} = -\lg K$) konstantei K_w ir $\text{pK}_w = 14 = \text{pH} + \text{pOH}$. Eksperimentā izmantotā NH_4OH šķīduma koncentrācija $C = 0,001 \text{ mol/l}$ rada sārmainu vidi, kurā $\text{pOH} = 3,90$ vai $\text{pH} = 10,1$.

2. Ķīmiskā līdzsvara atkarība no reaģējošo vielu koncentrācijas

Atšķaidītam dzelzs (III) hlorīdam FeCl_3 piepilina atšķaidītu amonija rodanīdu NH_4CNS .

Uzrakstiet reakcijas vienādojumu:



Iegūto šķīdumu atšķaida ar destilētu ūdeni un sadala četrās mēģenēs:

- 1) pirmā mēģene ir salīdzināšanas šķīdums;
- 2) otrajā mēģenē piepilina dažus pilienus **koncentrēta** FeCl_3 šķīduma;
- 3) trešajā mēģenē piepilina dažus pilienus **koncentrēta** NH_4CNS šķīduma;
- 4) ceturtajā mēģenē ieber sausu NH_4Cl un sakrata.

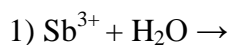
Novērojumi:

Secinājumi:

3. Hidrolīzes reakcijas līdzsvars

Mēģenē ielej dažus pilienus antimona (III) hlorīda SbCl_3 un pa pilienam pievieno destilētu ūdeni, līdz rodas nogulsnes. Iegūtajām nogulsnēm pielej sālsskābes HCl šķīdumu, līdz nogulsnes izzūd. Dzidrajam šķīdumam atkal piepilina ūdeni, līdz rodas nogulsnes.

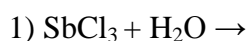
Hidrolīzes reakcijas vienādojums jonu formā trijās stadijās (gala produkts $\text{Sb(OH)}_3\downarrow$):



2)

3)

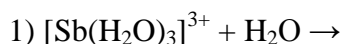
Hidrolīzes reakcijas vienādojums molekulārā formā trijās stadijās (gala produkts $\text{Sb(OH)}_3\downarrow$):



2)

3)

Hidrolīzes reakcijas vienādojums protolītiskā formā trijās stadijās (gala produkts $\text{Sb(OH)}_3\downarrow$):



2)

3)

4. Izgulsnēšanas reakcijas

Uzrakstiet reakcijas vienādojumu.

Divās mēģenēs ielej 0,5 ml NaOH šķīduma. Vienā mēģenē ieber sausu NH_4Cl un sakrata. Abās mēģenēs ielej 0,5 ml MgCl_2 šķīdumu. Izskaidrojiet novēroto un uzrakstiet reakcijas vienādojumu.

6. Sāļu hidrolīze

Protolītiskajos skābju un bāzu līdzsvaros ūdens ir ne tikai kā šķīdinātājs, bet arī kā reaģents.

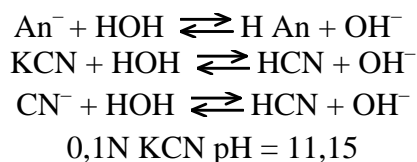
Par hidrolīzi sauc sāls jonu (viena vai abu) protolītisko reakciju ar ūdens molekulām, kuras rezultātā mainās vides pH.

Jebkuru sāli var uzskatīt par attiecīgās skābes un metāla hidroksīda (klasiskās teorijas bāzes) savstarpējās reakcijas produktu. Sāļus var iedalīt četrās grupās, kuru hidrolīze noris atšķirīgi.

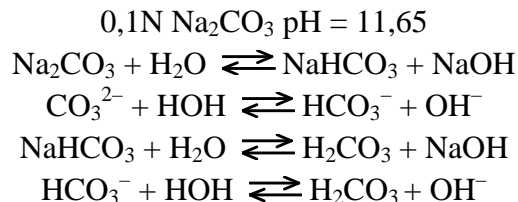
Stipras skābes un stipra hidroksīda sāļi. Šīs grupas sāļi nehidrolizējas, jo stipro skābju atlikumiem praktiski nav izteiktu bāzisku īpašību, bet sārmu un sārmzemju metālu joniem nav izteiktu skābu īpašību. Piemēram, Na_2SO_4 , KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Vājas skābes un stipra hidroksīda sāļi. Hidratētais katjons ir tik vāja protolītiskā skābe, ka praktiski neiesaistās reakcijā ar ūdens molekulām. Savukārt anjons ir vājas skābes atlikuma jons, tādēļ tam ir izteiktas bāzes īpašības – tas reaģē ar ūdens molekulu, piesaistot protonu. Ūdens šajā reakcijā ir skābe.

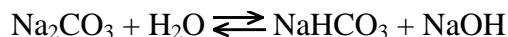
(vāja skābe)



Vairākvērtīgo skābju atlikumu joni hidrolizējas vairākās stadijās.



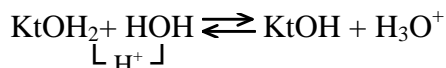
Hidrolīzes II stadijā par izejvielu kalpo HCO_3^- , kas ir I stadijas reakcijas produkts. II stadija sākas tad, kad I stadija jau ir notikusi. Šķīdumā jau ir otrs I stadijas produkts – OH^- joni. Tā kā hidrolīzes II stadijā hidroksīdjons ir reakcijas produkts, “lieku” hidroksīdjonu klātbūtne no I stadijas nobīda karbonāta hidrolīzes II stadijas līdzsvaru pa kreisi. Hidrolīzes I stadija nomāc otro, un otrā stadija notiek ļoti niecīgā mērā (ogļskābe neradīsies un Na_2CO_3 ūdenī nesadalīsies). Ja realizētos II stadija, asinis uzgāzētos.



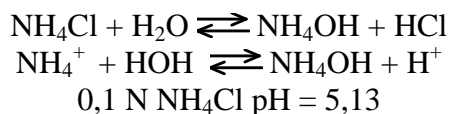
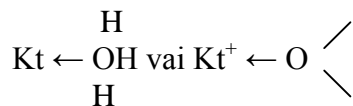
Šāds pieraksts nav vēlams, jo hidrolīzes reakcija ir tikai līdzsvars šķīdumā. Ietvaicējot ūdeni, iegūst atpakaļ Na_2CO_3 , nevis NaHCO_3 un NaOH maisījumu.

Stipras skābes un vāja hidroksīda sāļi. Šajā sāļu grupā nehidrolizējas anjoni, jo tie ir stipru skābju atlikumu joni, tātad ļoti vājas bāzes. Ūdens šajās reakcijās ir bāzes lomā; pārlecot protonam H^+ , veidojas hidroksonija H_3O^+ jons.

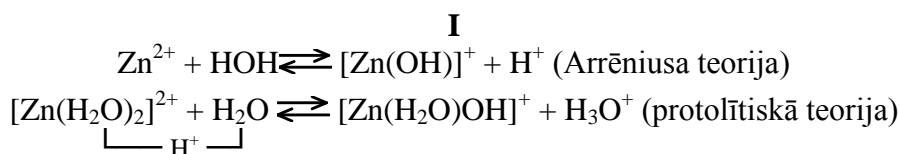
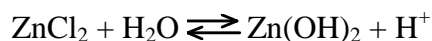
(vāja bāze)



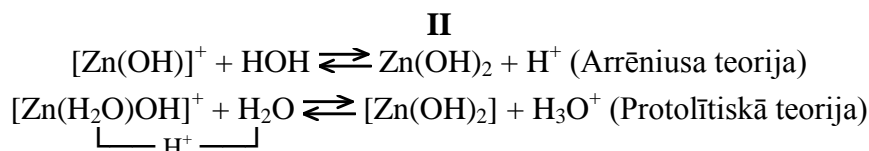
Metālu katjoni bāzēs un ūdens šķīdumos ir saistīti ar skābekli stipras donoru-akceptoru saites formā:



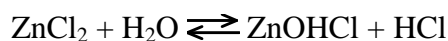
Vairākvērtīgam jonam hidrolīze noris vairākās stadijās.



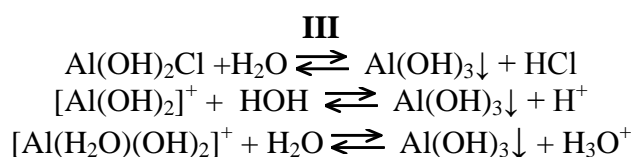
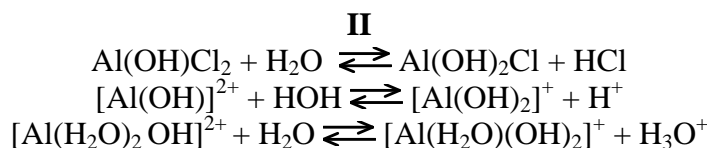
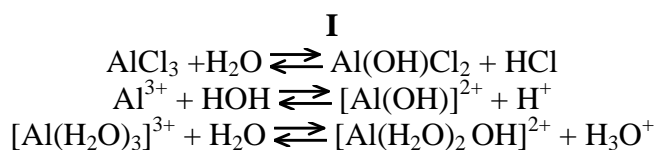
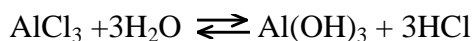
Hidrolīzes līdzsvara reakcijas produkti ir hidroksonijs joni, tādēļ šķīdumos vide ir skāba (pH<7), [Zn(H₂O)₃OH]⁺ jons ir amfiprots, tas reaģē ar nākamo ūdens molekulu.



Šajā gadījumā I stadijā radušies hidroksonijs joni, kuri jau atrodas šķīdumā pirms II stadijas, iedarbojas uz II stadijas līdzsvaru, novirzot to pa kreisi, tādēļ II stadija notiek ļoti niecīgā mērā. Molekulāro vienādojumu šajā gadījumā raksta atbilstoši I stadijai, neparādot metāla jona hidratāpvalku:



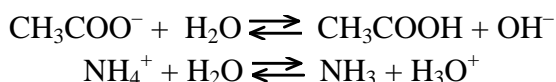
Vairākvērtīgo metālu jonu specifiskā hidrolīze.



Metālu joni ūdens šķīdumos ir hidratēti. Ap tiem grupējas ūdens molekulas. Metāla jona pozitīvais lādiņš pievelk ūdens molekulu skābekļa atomu elektronus, tādēļ saites O–H ūdens molekulās kļūst polārākas un rodas iespēja no hidratētā metāla jona atšķēlties protonam.

Vājas skābes un vāja hidroksīda sāļi. Vājas skābes un vājahidroksīda sāļiem hidrolizējas abi joni, jo skābes atlikuma jonam ir izteiktas bāziskās īpašības, bet hidratētajam metāla jonam – skābās īpašības. Līdz galam hidrolizējas Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$.

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ hidrolizējas abi joni:



Šādā gadījumā sāļš ir ļoti lielā mērā hidrolizēts, jo hidroksionija un hidroksīdjonu, kuri rodas divos dažādu jonu hidrolīzes līdzsvaros, reaģē savā starpā, veidojot ūdeni. Tādēļ abu jonu hidrolīzes reakciju produktu koncentrācija samazinās un līdzsvāri tiek nobīdīti pa labi.

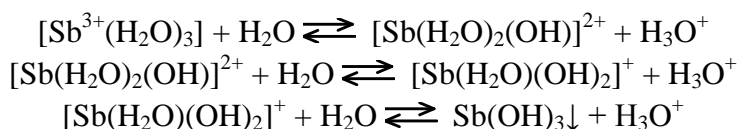
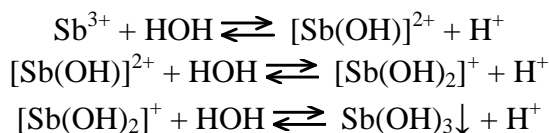
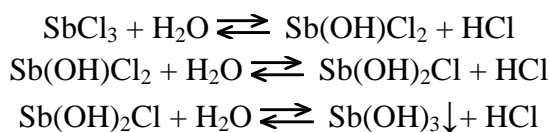
Tā kā vienlaicīgi rodas gan hidroksionija joni, gan hidroksīdjonu, šķīduma $\text{pH} = 7$.



Praktiskais darbs

Mēģenē ieliet 0,5 ml SbCl_3 šķīduma un iepilināt dažus pilienus ūdens, līdz parādās baltas nogulsnes. Nogulsnes izšķīdina ar HCl šķīdumu. Vēlreiz pielej ūdeni, līdz rodas nogulsnes, un izšķīdina tās ar HCl .

Izskaidrot novēroto līdzsvāra reakciju, uzrakstīt reakcijas vienādojumu molekulārajā, jonu un protolītiskajā veidā.



8. tabula. Molekulāru, katjonu, anjonu skābju un bāzu piemēri

Reakcijas veids	Skābes $a \rightleftharpoons \text{H}^+ + b$	Bāzes $b + \text{H}^+ \rightleftharpoons a$
Molekulārās jeb neitrālās	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$
	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$
Anjonu	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$
Katjonu	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]^{2+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$
	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^+$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

7. Šķīdumu koligatīvās īpašības

Visas svarīgākās bioloģiskās sistēmas (citoplazma, asinis, limfa, siekalas, urīns, sviedri u. c.) ir sāļu, olbaltumvielu, ogļhidrātu, lipīdu ūdens šķīdumi. Ar jēdzienu “šķīdumi” apzīmē īstos šķīdumus un koloīdos šķīdumus. Atšķirības starp koloīdiem un īstiem šķīdumiem nosaka to viendabīgums un daļiņu izmērs.

Īstie šķīdumi ir viendabīgas, homogēnas sistēmas ar daļiņu izmēru 10^{-10} – 10^{-9} m.

Koloīdie šķīdumi ir neviendabīgas heterogēnas sistēmas, kuru daļiņu izmērs ir 10^{-9} – 10^{-6} m.

Cilvēka ķermenī ūdens ir 55–60%, no kuriem 42% ir šūnu šķidrums. Ūdens ir ne tikai vide, bet arī neatņemama dzīvības procesu sastāvdaļa. Ja cilvēka organisms zaudē 20% ūdens, šūnās notiek neatgriezeniski procesi un iestājas nāve.

Par koligatīvajām īpašībām sauc tās šķīdumu īpašības, kuras ir atkarīgas tikai no izšķīdušās vielas daļiņu skaita, bet ne no tās dabas.

Tādējādi ir vienalga, vai izšķīdusī viela ir, piemēram, cukurs, spirts, sāls vai skābe. Ja šķīdumā atrodas vienāds skaits izšķīdušās vielas daļiņu, tad koligatīvo īpašību vērtības ir vienādas. Tāpat ir gluži vienalga, vai izšķīdušās vielas daļiņa ir molekula vai jons, to ieguldījums šķīduma koligatīvajās īpašībās ir vienāds.

Pie šķīdumu koligatīvajām īpašībām pieder:

- šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs šķīduma;
- šķīduma sasaldšanas temperatūras pārmaiņas salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju;
- šķīduma vārīšanās temperatūras pārmaiņas salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju;
- nosacīti pie šīm īpašībām var pieskaitīt arī šķīduma osmotisko spiedienu.

Likumi, kas apraksta šķīdumu koligatīvās īpašības, ir stingri spēkā atšķaidītiem šķīdumiem, kuros var neievērot izšķīdušās vielas daļiņu savstarpējo iedarbību. Palielinoties izšķīdušās vielas koncentrācijai, sākas novirzes no šiem likumiem. Izvedot likumus, kas apraksta koligatīvās īpašības, tiek pieņemts, ka mijiedarbība starp izšķīdušās vielas daļiņu un šķīdinātāja molekulu notiek ar tādu pašu intensitāti kā mijiedarbība starp divām šķīdinātāja molekulām.

Izotoniskais koeficients. Analizējot katru konkrēto koligatīvo īpašību, vispirms atrod lielumu, ar kura palīdzību iespējams aprēķināt izšķīdušās vielas daļiņu koncentrāciju, ja ir zināma tās kopējā koncentrācija. Ja viela šķīdumā disociē jonus, tad izšķīdušās vielas daļiņu koncentrācija šķīdumā pārsniedz izšķīdušās vielas kopējo koncentrāciju.

Lielumu, kas rāda, cik reižu izšķīdušās vielas daļiņu koncentrācija pārsniedz tās kopējo koncentrāciju, sauc par izotonisko koeficientu *i* jeb van Hofa koeficientu:

$$i = \frac{c_{dal.}}{c_{kop.}} \quad (1)$$

Neelektrolītu šķīdumos, kuros izšķīdusī viela jonus nedisociē, mazākā izšķīdušās vielas daļiņa ir molekula, tādēļ daļiņu koncentrācija un izšķīdušās vielas kopējā koncentrācija ir vienāda, $i = 1$.

Elektrolītu šķīdumos molekulas disociē jonus, tādēļ daļiņu koncentrācija ir lielāka par izšķīdušās vielas koncentrāciju, $i > 1$.

Elektrolītu disociāciju šķīdumos raksturo ar to disociācijas pakāpi α :

$$\alpha = \frac{n_{dis.}}{n_{kop.}} \quad \alpha = \frac{c_{dis.}}{c_{kop.}}$$

kur:

$n_{\text{dis.}}$ – disociētās vielas daudzums molos;

$C_{\text{dis.}}$ – disociētās vielas koncentrācija;

$n_{\text{kop.}}$ – kopējais vielas daudzums molos;

$C_{\text{kop.}}$ – vielas kopējā koncentrācija.

$$C_{\text{dis.}} = \alpha \cdot C_{\text{kop.}}$$

Izotonisko koeficientu *i* izsaka ar disociācijas pakāpi α un izšķīdušās vielas kopējo koncentrāciju. Lai to izdarītu, vispirms izsaka izšķīdušās vielas daļiņu koncentrāciju.

Izšķīdušās vielas daļiņa ir gan katrs jons, kas radies, vielai disociējot, gan arī izšķīdušās vielas molekulas, kas palikušas nedisociētas. Tādēļ daļiņu koncentrācija ir jonu koncentrācijas un nedisociēto molekulu koncentrācijas summa:

$$C_{\text{daļ.}} = C_{\text{jonu}} + C_{\text{nedis. molek.}}$$

Nedisociēto molekulu koncentrāciju var atrast, no izšķīdušās vielas kopējās koncentrācijas atņemot disociēto molekulu koncentrāciju:

$$C_{\text{nedis. molek.}} = C - C_{\text{dis.}} = C - \alpha \cdot C$$

Jonu koncentrāciju var atrast, ja disociēto molekulu koncentrāciju pareizina ar jonu skaitu m , kas rodas, disociējot vienai izšķīdušās vielas molekulai.



molekula

m joni

Piemēram, ja izšķīdusī viela ir NaCl, tad $m = 2$, jo no vienas NaCl formulvienības rodas viens Na^+ un viens Cl^- jons; ja izšķīdusī viela ir K_3PO_4 , tad $m = 4$, jo no vienas K_3PO_4 formulvienības rodas trīs K^+ un viens PO_4^{3-} jons.

Tādējādi $C_{\text{jonu}} = m \cdot C_{\text{dis.}} = \alpha \cdot m \cdot C$

Ievietojot nedisociēto molekulu un jonu koncentrāciju izteiksmē (1), iegūst izteiksmi (2):

$$i = \frac{C - \alpha \cdot C + \alpha \cdot m \cdot C}{C} = 1 - \alpha + \alpha \cdot m = 1 + \alpha(m - 1) \quad (2)$$

No izteiksmes (2) var matemātiski konstatēt, ka neelektrolītiem $i = 1$, jo tiem $\alpha = 0$. Elektrolītiem, kam $\alpha > 0$, izotoniskais koeficients $m \geq i > 1$, un daļiņu koncentrācija šķīdumā ir lielāka nekā izšķīdušās vielas koncentrācija. Zinot, ka jebkuras vielas 1 mols satur $6,02 \cdot 10^{23}$ molekulu (Avogadro skaitlis), varam secināt, ka neelektrolītam daļiņu skaits šķīdumā nemainīsies. Izšķīdinot 1 molu elektrolīta, disociācijas dēļ daļiņu skaits pieaugs un kļūs vienāds ar $6,02 \cdot 10^{23} \cdot i$.

7.1. Piesātināta tvaika spiediens

Iztvaikošana un kondensācija. Pēc molekulāri kinētiskās teorijas šķīduma (tīra šķīdinātāja) molekulas kustas haotiskā siltuma kustībā. Šķīduma virspusē daļai molekulu ir tik liels kustības ātrums gāzes fāzes virzienā, ka tās spēj pārvarēt starpmolekulāros spēkus un “izskriet” ārā no šķidrums, t. i., pāriet no šķidrās fāzes gāzes fāzē. Tāpēc virs šķidrums arvien ir tvaiks.

Procesu, kurā molekulas pāriet no šķidrās fāzes gāzes fāzē, sauc par iztvaikošanu. Ja šķidrums atrodas slēgtā traukā, tad daļa no tvaika molekulām nonāk atpakaļ šķīdumā, t. i., pāriet no tvaika fāzes šķidrā fāzē.

Procesu, kurā molekulas pāriet no tvaika fāzes šķidrā fāzē, sauc par kondensāciju. Tas ir iztvaikošanai pretējs process. Tiklīdz iztvaikošanas un kondensācijas ātrumi kļūst vienādi, iestājas līdzsvars.

Šķīdinātāja tvaika spiedienu virs šķīduma līdzsvara stāvoklī sauc par šķīdinātāja piesātināta tvaika spiedienu p_0 .

Ja tīra šķīdinātāja vietā ir kādas negaistošas vielas šķīdums, tad uz virsmas notiek tie paši procesi, bet atšķiras līdzsvara stāvoklis.

Šķīduma virskārtā bez šķīdinātāja molekulām atrodas arī izšķīdušās vielas daļiņas (molekulas vai joni). Rezultātā vienā un tajā pašā temperatūrā šķīdinātāja molekulu skaits šķīduma virskārtā ir mazāks, tādēļ piesātināta tvaika spiediens p virs šķīduma ir mazāks nekā šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens p_0 virs tīra šķīdinātāja.

Šo sakarību kvantitatīvi apraksta **I Raulalīkums**: šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena relatīvais pazeminājums virs šķīduma salīdzinājumā ar tīru šķīdinātāju ir vienāds ar izšķīdušās vielas mola daļu šķīdumā.

$$\text{Matemātiskā likuma izteiksme: } X = \frac{p_0 - p}{p_0}$$

$\frac{p_0 - p}{p_0}$ ir šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena relatīvais pazeminājums;

X ir izšķīdušās vielas mola daļa, ko aprēķina, zinot izšķīdušās vielas molu skaitu n_v un šķīdinātāja molu skaitu n_0 .

Jo vairāk izšķīdinātās vielas daļiņu saturēs šķīdums, jo lielāks būs piesātināta tvaika spiediena pazeminājums. Elektrolītu šķīdumos šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens ir i reizes lielāks nekā tādas pašas koncentrācijas neelektrolīta šķīdumā.

$$iX = \frac{p_0 - p_i}{p_0} = \frac{\Delta p_i}{p_0}$$

7.2. Šķīduma sasalšanas un viršanas temperatūra

Visām tīrām vielām raksturīgas stingri noteiktas temperatūras, kādās šīs vielas pāriet no viena agregātstāvokļa otrā – viršanas temperatūra, kušanas jeb kristalizācijas temperatūra. Ūdens normālā atmosfēras spiedienā (1 atm = 101,3 kPa = 760 mm Hg) sasilst 0 °C (273,15 K) temperatūrā, bet vārās 100 °C (373,15 K) temperatūrā.

Vārīšanās ir fāzu pārejas process, kurā šķidrums pārvēršas tvaikā (gāzē), pie kam gāzes burbulīši rodas visā šķidruma tilpumā. Šķidruma vārīšanās temperatūra ($T_{\text{virš}}$) ir temperatūra, kurā piesātināta tvaika spiediens virs šķidruma ir vienāds ar ārējo spiedienu. Vārīšanās temperatūrā un tai atbilstošajā piesātinātā tvaika spiedienā iestājas līdzsvars starp šķidro un gāzes fāzi, t. i., iztvaikošanas ātrums ir vienāds ar kondensācijas ātrumu. Abas šīs fāzes var pastāvēt ilgstošu laiku, līdz šķidrums no vaļējā trauka neiztvaiko pilnīgi.

Sasalšana (kristalizācija) ir fāzu pārejas process, kurā šķidrums pārvēršas cietā vielā. Cieta viela (kristāli) veidojas visā šķidruma tilpumā. Šķidruma sasalšanas temperatūra ($T_{\text{sasalš}}$) ir temperatūra, kurā piesātināta tvaika spiediens virs šķidruma ir vienāds ar piesātināta tvaika spiedienu virs cietās fāzes. Sasalšanas temperatūrā un tai atbilstošajā piesātinātā tvaika spiedienā iestājas līdzsvars starp šķidro un cieto fāzi, t. i., kristalizācijas ātrums ir vienāds ar kušanas ātrumu. Abas šīs fāzes var pastāvēt ilgstošu laiku.

Citādi ir ar šķīdumiem. Izšķīdušās vielas klātbūtne paaugstina šķīdinātāja viršanas temperatūru un pazemina tā sasalšanas temperatūru. Jo koncentrētāks ir šķīdums, jo lielāka ir temperatūras starpība.

Šķīduma un tīra šķīdinātāja viršanas temperatūras starpību sauc par šķīduma viršanas temperatūras paaugstinājumu $\Delta T_{\text{virš}}$. Šķīduma un tīra šķīdinātāja sasalšanas temperatūras starpību sauc par šķīduma sasalšanas temperatūras pazeminājumu $\Delta T_{\text{sasalš}}$. Apzīmējot šķīduma viršanas un sasalšanas temperatūras ar $T'_{\text{virš}}$ un $T'_{\text{sasalš}}$, bet tīram šķīdinātājam ar $T_{\text{virš}}$ un $T_{\text{sasalš}}$, iegūst šādas sakarības:

$$\Delta T_{\text{virš}} = T'_{\text{virš}} - T_{\text{virš}} \quad \text{un} \quad \Delta T_{\text{sasalš}} = T'_{\text{sasalš}} - T_{\text{sasalš}}$$

Katra šķīduma vārīšanās sākas tādā temperatūrā, kurā šķīduma piesātināta tvaika spiediens sasniedz ārējā spiediena lielumu. Piemēram, ūdens 101,3 kPa spiedienā vārās 100°C temperatūrā tāpēc, ka, sasniedzot šo temperatūru, ūdens tvaika spiediens ir 101,3 kPa. Ja ūdenī izšķīdina kādu negaistošu vielu, tad ūdens tvaika spiediens pazeminās. Lai paaugstinātu iegūtā šķīduma tvaika spiedienu līdz 101,3 kPa, šķīdums jāuzkarsē līdz temperatūrai, kas augstāka par 100°C. Šķīduma viršanas temperatūra vienmēr ir augstāka par tīra šķīdinātāja viršanas temperatūru. Līdzīgi izskaidrojama arī šķīdumu sasalšanas temperatūras pazemināšanās.

17. attēlā parādīta ūdens stāvokļa diagramma. Līkne OA raksturo piesātināta tvaika spiedienu virs šķidrās fāzes atkarībā no temperatūras, vienlaicīgi parādot vārīšanās temperatūras atkarību no spiediena. OA parāda divu fāžu “šķidrums – piesātināts ūdens” tvaika eksistences nosacījumus atkarībā no spiediena un temperatūras. Līkne OB parāda divu fāžu “ledus – piesātināts ūdens tvaiks” eksistences nosacījumus, bet OC – divu fāžu “ledus – šķidrums ūdens” eksistences nosacījumus. Punktā O (273, 15K) iespējama visu triju fāžu pastāvēšana. Tā ir invarianta sistēma: neviens nosacījums nav maināms, neizraisot kādas fāzes izzušanu.

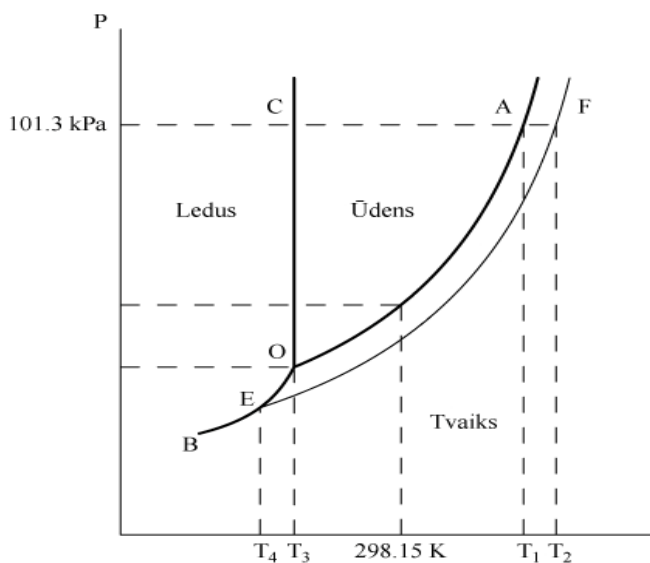
Tā kā piesātināta tvaika spiediens šķīdumam ir mazāks nekā tīram šķīdinātājam (I Raulalikums), spiediena atkarības līkne EF grafikā atrodas zemāk par līkni OA. Līkne EF krustojas ar atmosfēras spiedienam atbilstošo ordinātu asi attiecīgi pie lielākas temperatūras:

$$T_2 > T_1 \quad (T'_{\text{virš}} > T_{\text{virš}})$$

Līkne EF krustojas ar ledus sublimācijas līkni OB pie zemākas temperatūras vērtības nekā līkne OA:

$$T_4 < T_3 \quad (T'_{\text{sasalš}} < T_{\text{sasalš}})$$

Šķīduma sasalšanas (kristalizācijas) temperatūra ir zemāka nekā tīra šķīdinātāja sasalšanas temperatūra. Atšķaidītos šķīdumos tāpat kā tīrā šķīdinātājā kristalizējas tikai šķīdinātājs, kas apskatāmajā piemērā ir ūdens.



17. attēls. Ūdens fāžu diagramma

F. Rauls, pētot šķīdumu sasalšanu un vārīšanos, konstatēja, ka atšķaidītu neelektrolītu šķīdumu sasalšanas temperatūras pazemināšanās un viršanas temperatūras paaugstināšanās ir proporcionāla šķīduma koncentrācijai (**II Raula likums**):

$$\Delta T_{\text{sasalš}} = K_{\text{kr}} \cdot C_m \quad \text{un} \quad \Delta T_{\text{virš}} = K_{\text{eb}} \cdot C_m,$$

kur:

- $\Delta T_{\text{sasalš}}$ – tīra šķīdinātāja un šķīduma sasalšanas temperatūras starpība
- $\Delta T_{\text{virš}}$ – tīra šķīdinātāja un šķīduma viršanas temperatūras starpība

- K_{kr} – šķīdinātāja krioskopiskā konstante (**ūdens $K_{kr} = 1,86$**)
- K_{eb} – šķīdinātāja ebulioskopiskā konstante (**ūdens $K_{eb} = 0,52$**)
- C_m – šķīduma molālā koncentrācija, mol/kg

Šķīduma molālā koncentrācija ir izšķīdušās vielas molu skaits 1 kilogramā šķīdinātāja. Atšķaidītiem ūdens šķīdumiem $\rho \approx 1 \text{ g/ml}$, tāpēc vienā litrā šķīduma ir viens kilograms ūdens un aprēķinos ir izmantojama molārā koncentrācija, $C_m \approx C_M$. Krioskopiskā konstante rāda, kāds būs sasalšanas temperatūras pazeminājums vienmolālā neelektrolīta šķīdumā. Ebulioskopiskā konstante rāda, kāds būs viršanas temperatūras paaugstinājums vienmolālā neelektrolīta šķīdumā.

Elektrolītu šķīdumos sakarā ar daļiņu skaita palielināšanos disociācijas rezultātā jāņem vērā izotoniskais koeficients:

$$\Delta T_{\text{sasalš}} = i \cdot K_{kr} \cdot C_m \text{ un } \Delta T_{\text{virš}} = i \cdot K_{eb} \cdot C_m$$

Salīdzinot vienādas molālās koncentrācijas neelektrolīta un elektrolīta šķīdumus, var secināt, ka piesātināta tvaika spiediens virs elektrolīta šķīduma ir zemāks nekā virs neelektrolīta šķīduma pie tās pašas temperatūras. Tādēļ, ka $\Delta T_{\text{sasalš}}$ un $\Delta T_{\text{virš}}$ skaitliskās vērtības elektrolītu šķīdumiem lielākas, šie šķīdumi sasilst pie zemākas, bet vārās pie augstākas temperatūras nekā tās pašas molālās koncentrācijas neelektrolītu šķīdumi.

Krioskopijas un ebulioskopijas konstantes izmantošana aprēķinos: neelektrolītu kvantitatīvai analīzei, neelektrolītu molmasas noteikšanai, elektrolītu disociācijas pakāpes noteikšanai un šķīdumu osmotiskā spiediena noteikšanai, kur:

- π – šķīduma osmotiskais spiediens (kPa);
- C_m – šķīduma molālā koncentrācija – molaritāte (mol/kg);
- C_M – šķīduma molārā koncentrācija – molaritāte (mol/l);
- M – izšķīdītajai vielai molmasa (g/mol);
- m_{vielas} – izšķīdītajai vielai masa (g);
- $m_{\text{šķ.}}$ – šķīdinātāja masa (g);
- R – universālā gāzu konstante (8,314 J/mol · K);
- T – šķīduma absolūtā temperatūra (K);
- ΔT – šķīduma sasalšanas vai vārīšanās T izmaiņas, salīdzinot ar tīru šķīdinātāju;
- i – izšķīdītajai elektrolīta izotoniskais koeficients;
- α – izšķīdītajai elektrolīta disociācijas pakāpe.

1. Neelektrolīta koncentrācijas noteikšana:

$$\Delta T_{\text{sasalš}} = K_{kr} \cdot C_m \text{ un } \Delta T_{\text{virš}} = K_{eb} \cdot C_m$$

$$C_m = \frac{\Delta T_{\text{sasalš}}}{K_{kr}} \text{ un } C_m = \frac{\Delta T_{\text{virš}}}{K_{eb}}$$

2. Neelektrolītu molmasas noteikšana:

$$M = \frac{m_{\text{vielas}} \cdot 1000}{m_{\text{šķ.}} \cdot \Delta T_{\text{sasalš}}} K_{kr}$$

3. Elektrolītu disociācijas pakāpes noteikšana:

$$\Delta T_{\text{sasalš}} = i \cdot K_{kr} \cdot C_m \text{ un } \Delta T_{\text{virš}} = i \cdot K_{eb} \cdot C_m$$

$$i = \frac{\Delta T_{\text{sasalš}}}{K_{kr} \cdot C_m} \text{ un } i = \frac{\Delta T_{\text{virš}}}{K_{eb} \cdot C_m}; \quad i = 1 + \alpha(m-1); \quad \alpha = \frac{i-1}{m-1}$$

4. Šķīdumu osmotiskā spiediena noteikšana:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T \text{ (neelektrolītiem)}$$

$$\pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T \text{ (elektrolītiem)}$$

7.3. Osmoze un osmotiskais spiediens

Šķīdumi ir homogēnas sistēmas. Izšķīdinātās vielas un šķīdinātāja daļiņas atrodas haotiskā siltumkustībā un vienmērīgi sadalās pa visu šķīduma tilpumu. Patvaļīgu vielas pārvietošanos, kuras rezultātā tās koncentrācija visā šķīduma tilpumā izlīdzinās, sauc par **difūziju**. Difūziju var novērot, ja stikla cilindrā ielej kādu krāsainu šķīdumu, bet tam virsū uzmanīgi, nesajaucot slāņus, uzlej tīru ūdeni. Sākumā starp abiem slāņiem ir redzama labi saskatāma robeža, kas pakāpeniski izplūst. Pēc zināma laika šķīdums iegūst vienādu krāsu, jo izšķīdinātā viela ir vienmērīgi sadalījusies pa visu šķīduma tilpumu.

Aplūkotajā piemērā šķīdinātāja un izšķīdinātās vielas daļiņas difundē pretējos virzienos. Ja starp šķīdumiem novieto puscaurlaidīgu membrānu, caur kuru šķīdinātāja molekulas var difundēt, bet vielas molekulas nevar, tad šķīduma koncentrācija visā tilpumā izlīdzināties nevarēs. Šķīdinātājs pārvietosies virzienā uz vielas šķīdumu, bet izšķīdinātās vielas daļiņas nevarēs pārvietoties virzienā uz tīru šķīdinātāju. Šķīdinātāja difūziju caur puscaurlaidīgu membrānu sauc par **osmozi**. Osmozes rezultātā pārvietojoties cauri membrānai, šķīdinātāja molekulas izdara spiedienu uz membrānu. Šo spiedienu sauc par **osmotisko spiedienu**. Osmotiskais spiediens vienmēr ir vērsts virzienā no mazākas koncentrācijas šķīduma vai tīra šķīdinātāja uz lielākas koncentrācijas šķīdumu. Eksperimentāli osmotisko spiedienu var izmērīt ar osmometru.

Osmoze ir viens no cēloņiem, kāpēc augu saknes uzsūc ūdeni un ūdens pa augu ceļas uz augšu. Šūnu membrānas satur akvaporīnu kanālus (eritrocītā 100000 kopijas, nieres šūnā 2000000 kopijas). Šūnās atrodošās vielas nevar izkļūt caur membrānām, bet ūdens molekulas var pārvietoties virzienā uz šūnu.

Mērot dažādu šķīdumu osmotisko spiedienu, noskaidrojās, ka osmotiskā spiediena lielums atkarīgs no šķīduma koncentrācijas un temperatūras, bet nav atkarīgs no izšķīdinātās vielas un šķīdinātāja dabas. 1886.gadā J. van't Hofs parādīja, ka atšķaidītu neelektrolītu šķīdumu osmotiskā spiediena atkarību no koncentrācijas un temperatūras var izteikt ar šādu vienādojumu:

$$P = 1000 \cdot C_M \cdot R \cdot T,$$

kur

- P – šķīduma osmotiskais spiediens (Pa);
- C_M – šķīduma molārā koncentrācija – molaritāte (mol/l);
- R – universālā gāzu konstante (8,314 J/mol · K);
- T – šķīduma absolūtā temperatūra.

Iegūtais vienādojums ir iegūts no universālā gāzes stāvokļa vienādojuma:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

kur

- P – gāzes spiediens (Pa);
- V – gāzes tilpums (kubikmetros m^3);
- n – gāzes daudzums (molos).

Izdalot abas vienādojuma puses ar tilpumu, iegūst vienādojumu:

$$p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

Attiecība $\frac{n}{V}$ ir vielas molu skaits tilpuma vienībā, kas tiek apzīmēts ar C_M , tā ir molārā koncentrācija (molu skaits 1 litrā). Gāzes tilpums SI sistēmā tiek mērīts kubikmetros, tādēļ, aizstājot $\frac{n}{V}$ ar C_M , jālieto koeficients 1000. J. van Hofa vienādojumu parasti raksta bez koeficienta 1000, iegūstot osmotiskā spiediena skaitliskās vērtības kilopaskālos (kPa).

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T$$

Elektrolītu šķīdumos osmotiskais spiediens ir lielāks nekā tādas pašas koncentrācijas neelektrolītu šķīdumos:

$$\pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

Osmotiskais spiediens šķīdumos mainās pēc tiem pašiem likumiem kā mehāniskais spiediens gāzēs. Tāpēc **J. van Hofa likumu** var formulēt šādi: Izšķīdušī viela šķīdumā rada tikpat lielu osmotisko spiedienu, cik lielu mehānisko spiedienu tā radītu gāzes fāzē, ja tajā pašā temperatūrā ieņemtu tilpumu, kas vienāds ar šķīduma tilpumu.

Šķīdumiem, kuros izšķīdušo vielu koncentrācija nav zināma, osmotisko spiedienu nosaka krioskopiski. Ja šķīdumā ir vairākas izšķīdušās vielas, tad katra no tām rada osmotisko spiedienu. Osmotiskais spiediens summējas no atsevišķo izšķīdušo vielu osmotiskajiem spiedieniem:

$$\pi = (i_1 \cdot C_1 + i_2 \cdot C_2 + \dots + i_k \cdot C_k) \cdot R \cdot T = \sum i_k \cdot C_k \cdot R \cdot T$$

Bioloģiskos šķīdumos atsevišķo komponentu izotoniskie koeficienti un koncentrācijas nav zināmas. Tādā gadījumā krioskopiski nosaka **osmolaritāti** (C_{osm}), kas ir izšķīdušo vielu koncentrāciju un izotonisko koeficientu reizinājuma summa:

$$C_{osm} = \sum i_k \cdot C_k$$

Osmolaritāti nosaka, izmērot bioloģiskā šķīduma sasaldēšanas temperatūras pazeminājumu ΔT_{sasald} salīdzinājumā ar tīru ūdeni:

$$C_{osm} = \frac{\Delta T_{sasald}}{K_{kr}}; \quad \pi = C_M \cdot R \cdot T; \quad \pi = \frac{\Delta T_{sasald}}{K_{kr}} \cdot R \cdot T$$

7.4. Osmozes nozīme bioloģiskajos procesos

Akvaporīnu kanāli laiž cauri ūdens H_2O un skābekļa O_2 molekulas. Osmozes rezultātā augos nonāk augsnē esošais ūdens, radot līdz pat 0,4–2,0 MPa (4–20 atm) spiedienu. Šis spiediens rada augos tā saucamo turgoru, kas ļauj tiem saglabāt vertikālu stāvokli un formu. Atmirstot šūnām, osmoze nenotiek, krītas spiediens un augs iet bojā.

Cilvēkam asins osmotiskais spiediens ir samērā patstāvīgs lielums robežās no 0,74–0,78 MPa 37°C. Tam atbilstošā osmolaritāte ir $C_{osm} = 0,287\text{--}0,303$ mol/l. Osmotisko spiedienu nosaka asinīs esošie katjoni un anjoni, un nelielā mērā koloīdās daļiņas. Eritrocīti, leukocīti un trombocīti praktiski neietekmē osmotisko spiedienu. Osmotiskā spiediena nemainīgumu nosaka ūdens iztvaikošana elpojot, sviedru izdalīšanās, nieru darbība.

Osmotiskā līdzsvara izmaiņas organismā var izraisīt vielmaiņas vai sekrētu izdalīšanās, kā arī citu funkciju traucējumi. Arī jebkura fiziskā slodze, paātrinot vielmaiņu, var izraisīt osmotiskā spiediena paaugstināšanos asinīs. Tomēr vesela cilvēka asinīs osmotiskais spiediens, pateicoties ātrai organisma reakcijai, paliek nemainīgs, kaut arī mainās asins ķīmiskais sastāvs. Asins osmotiskās hipertonijs gadījumā saistaudi atdod asinīm ūdeni, līdz tiek normalizēts asins vai audu šķīduma osmotiskais spiediens. Pēc šīs acumirkīgās reakcijas nākošajā brīdī sāk darboties nieres, kas reaģē uz paaugstinātu sāļu daudzumu, tos pastiprināti izvadot, līdz normalizējas sāļu daudzums un saistaudi atgūst ūdeni. Šāda osmotiskā spiediena regulēšana nav bezgalīgs process. Tāpēc tās pastiprināšanai ir nepieciešama papildu ūdens vai sāļu uzņemšana. Šos procesus regulē veģetatīvā nervu sistēma. Slāpju sajūta pēc fiziskas slodzes (paaugstinoties vielmaiņas ātrumam) vai nieru nepietiekamība (vielu uzkrāšanās) ir osmotiskās hipertonijs izpausme. Pretējs process ir osmotiskā hipotonija, ko izraisa nepietiekams sāļu daudzums organismā.

Osmoze un dialīze ir daudzu cilvēka organismā notiekošo fizioloģisko procesu pamatā. Pateicoties šiem procesiem, notiek barības vielu uzsūkšanās un transports, elpošana, oksidēšanās-reducēšanas reakcijas, šķīduma apmaiņa audos. Lietojot uzturā pārāk saldus vai sāļus produktus, cilvēks izjūt slāpes. Tas ir signāls par šūnās un starpšūnu telpā pieaugošo osmotisko spiedienu. Peldot sāļā ūdenī, novērojams acu apsārtums – ūdens osmoze no acu ābola, jo jūras ūdenī

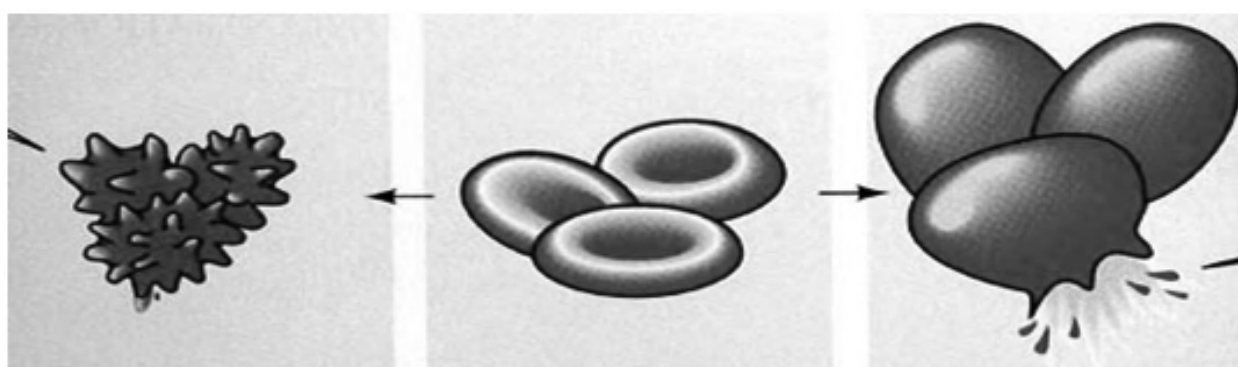
osmotiskais spiediens ir lielāks. Peldot saldūdens ūdenskrātuvēs, novērojamas sāpes acīs, jo ūdens osmoze virzīta acs ābola virzienā.

Medicīnā par **izotoniskiem** sauc šķīdumus, kuriem osmotiskais spiediens ir vienāds ar asins osmotisko spiedienu. Piemēram, asinīm izotonisks ir 0,85% (0,146 mol/l) NaCl šķīdums, 4,5–5% glikozes šķīdums.

Par **hipertoniskiem** šķīdumiem sauc šķīdumus, kam osmotiskais spiediens ir augstāks nekā asins osmotiskais spiediens. Šinī gadījumā ūdens no eritrocītiem nonāks asinīs, eritrocīti atūdeņosies un sarausies.

Par **hipotoniskiem** šķīdumiem sauc šķīdumus, kam osmotiskais spiediens ir zemāks nekā asins osmotiskais spiediens. Šinī gadījumā ūdens no asinīm nonāks eritrocītos, eritrocīti uzbriedīs un šūnu membrānas var pārplīst; hemoglobīna nokļūšanu asins plazmā sauc par hemolīzi. Hemolīzes sākumstadija sākas, osmotiskajam spiedienam pazeminoties līdz 0,36–0,40 MPa.

Hemolīze ir viens no citolīzes gadījumiem. Citolīze ir dzīvnieku vai augu šūnu bojāeja, kuras galvenais iemesls ir atšķirīgais osmotiskais spiediens šūnas membrānas abās pusēs.



Hipertonisks Izotonisks Hipotonisks

18. attēls. Eritrocīts hipertonskā, izotoniskā un hipotoniskā šķīdumā

Pašpārbaudes uzdevumi un piemēri

1. Aprēķināt izotonisko koeficientu nātrija sulfāta Na_2SO_4 šķīdumam, ja tā disociācijas pakāpe $\alpha = 0,8$ ($\alpha = 80\%$).

Aprēķina piemērs:

Na_2SO_4 molekula sastāv no diviem Na^+ joniem un viena SO_4^{2-} jona, t.i., no trim joniem ($m = 3$).

Zinot, ka $i = \alpha \cdot (m - 1) + 1$, varam ievietot izteiksmē dotos lielumus: $i = 0,8 \cdot (3 - 1) + 1 = 2,6$.

Tas nozīmē, ka, izšķīdinot ūdenī Na_2SO_4 , daļiņu skaits pieaug 2,6 reizes.

Ja disociācijas pakāpe α būtu 1, disociācija būtu 100% un daļiņu skaits šķīdumā pieaugtu 3 reizes ($i = m$).

Atbilde: nātrija sulfāta izotoniskais koeficients ir 2,6.

2. Izšķīdinot 2,76 g glicerīna 200 g ūdens, sasaldēšanas temperatūra pazeminājās par 0,279 grādiem. Noteikt glicerīna molmasu, ja ūdenim $K_{kr} = 1,86$.

Aprēķina piemērs:

$$\Delta T_{\text{sasalš}} = K_{kr} \cdot C_m$$

Izskaitļo glicerīna masu 1000 g (1 l) ūdens:

$$m = \frac{2,76 \cdot 1000}{200} = 13,8 \text{ (g)}$$

Izsaka šķīduma molalitāti un molmasu:

$$C_m = \frac{m}{M}; \quad C_m = \frac{\Delta T_{\text{sasalšs}}}{K_{kr}}; \quad \frac{m}{M} = \frac{\Delta T_{\text{sasalšs}}}{K_{kr}};$$

$$M = \frac{m_{\text{vielas}} \cdot 1000}{m_{\text{šķ.}} \cdot \Delta T_{\text{sasalšs}}} K_{kr} \quad M = \frac{13,8 \cdot 1,86}{0,279} = 92 \text{ g/mol} \quad M = 92 \text{ g/mol}$$

Atbilde: glicerīna molmasa ir 92 g/mol.

3. Elektrolīta 0,6 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ šķīdums sasilst $-4,46$ °C temperatūrā. Aprēķināt šī šķīduma disociācijas pakāpi α . $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$

Aprēķina piemērs

Aprēķina temperatūras starpību:

$$\Delta T_{\text{sasalšs}} = T'_{\text{sasalšs}} - T_{\text{sasalšs}}$$

$$\Delta T_{\text{sasalšs}} = 0 - (-4,46) = 4,46$$

Aprēķina izotonisko koeficientu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$\Delta T_{\text{sasalšs}} = i \cdot K_{kr} \cdot C_m$$

$$C_m \approx C_M$$

$$i = \frac{\Delta T_{\text{sasalšs}}}{K_{kr} \cdot C_m} \quad i = \frac{4,46}{1,86 \cdot 0,6} = 3,99$$

Aprēķina disociācijas pakāpi:

$$i = \alpha(m - 1) + 1 \quad \alpha = \frac{i - 1}{m - 1} \quad \alpha = \frac{3,99 - 1}{5 - 1} = 0,747$$

Atbilde: disociācijas pakāpe $\alpha = 0,747$ ($\alpha = 74,7\%$).

4. Krioskopiski noteikta asins sasaldšanas temperatūra $T = -0,563$ °C. Aprēķināt asins osmo molāro koncentrāciju C_{osm} un osmotisko spiedienu 37 °C.

Aprēķina piemērs

Aprēķina temperatūras starpību:

$$\Delta T_{\text{sasalšs}} = 0 - T'_{\text{sasalšs}}$$

$$\Delta T_{\text{sasalšs}} = 0 - (-0,563) = 0,563$$

Aprēķina osmotisko spiedienu:

$$\Delta T_{\text{sasalšs}} = K_{kr} \cdot C_m; \quad C_m = \frac{\Delta T_{\text{sasalšs}}}{K_{kr}} = \frac{0,563}{1,86} = C_{\text{osm}} = i_1 \cdot C_1 + i_2 \cdot C_2 + i_3 \cdot C_3 + \dots = \Sigma i_k \cdot C_k = 0,305 \text{ M};$$

$$\pi = C_{\text{osm}} \cdot R \cdot T; \quad \pi = \frac{\Delta T_{\text{sasalšs}}}{K_{kr}} \cdot R \cdot T; \quad \pi = \frac{0,563}{1,86} \cdot 8,314 \cdot 310 = 780 \text{ kPa}$$

Atbilde: osmolārā koncentrācija $C_{\text{osm}} = 0,305 \text{ M}$ osmotiskais spiediens ir 780 kPa.

5. 1000 ml šķīduma satur 0,5 molus glikozes, 0,25 molus nātrija hlorīda ($\alpha = 90\%$) un 0,1 molu kalcija hlorīda ($\alpha = 100\%$). Aprēķināt šķīduma osmotisko spiedienu 25 °C temperatūrā.

Aprēķina piemērs

Aprēķina katra atsevišķa komponenta koncentrāciju.

Glikoze ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) – neelektrolīts:

$$C_{\text{osm}} = C_M = 0,5 \text{ mol/l}$$

Nātrija hlorīds (NaCl) – elektrolīts:

$$\begin{aligned}i &= \alpha(m - 1) + 1; \\i &= 0,9(2 - 1) + 1 = 1,9 \\C_{\text{osm}} &= i \cdot C_M = 0,5 \text{ mol/l}; \\C_{\text{osm}} &= 1,9 \cdot 0,25 = 0,475 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

Kalcija hlorīds (CaCl₂) – elektrolīts:

$$\begin{aligned}i &= 1 \cdot (3 - 1) + 1 = 3 \\C_{\text{osm}} &= 3 \cdot 0,1 = 0,3 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

Aprēķina šķīduma kopējo osmotisko koncentrāciju:

$$\begin{aligned}C_{\text{osm}} &= C_{\text{osmglik.}} + C_{\text{osmNaCl}} + C_{\text{osmCaCl}_2} \\C_{\text{osm}} &= 0,5 + 0,475 + 0,3 = 1,275 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

Izskaitļo šķīduma osmotisko spiedienu:

$$\begin{aligned}\pi &= C_M \cdot R \cdot T \\ \pi &= 1,275 \cdot 8,314 \cdot 298 = 3158,9 \text{ kPa}\end{aligned}$$

Atbilde: šķīduma osmotiskais spiediens ir 3158,9 kPa.

6. Sarindojiet dotos 0,1 M šķīdumus to sasaldšanas temperatūru pazemināšanās secībā: CaCl₂ ($\alpha = 1$); NaCl ($\alpha = 100\%$); HCl ($\alpha = 1$); glikoze (neelektrolīts); etiķskābe (vājš elektrolīts).

7. Kādā temperatūrā sasilst un kādā vārās NaOH šķīdums, kura osmotiskais spiediens standartapstākļos (25°C) ir $\pi = 1734 \text{ kPa}$, $\alpha = 100\%$, $K_{\text{kr}} = 1,86$, $K_{\text{eb}} = 0,52$.

Atbilde: $C_M = 0,35 \text{ mol/l}$, $T_{\text{sasalš}} = -1,302 \text{ °C}$; $T_{\text{vārīšanās}} = 100,364 \text{ °C}$.

8. 0,01 M CaCl₂ šķīduma osmotiskais spiediens 298 K temperatūrā ir 0,68 atm. Aprēķināt šķīduma izotonisko koeficientu un disociācijas pakāpi.

Atbilde: $\alpha = 0,89$; $i = 2,78$.

9. Vai būs izotoniski 1 M NaCl un 1 M Na₂CO₃ šķīdumi vienādā temperatūrā?

10. Jūras ūdens osmolārā koncentrācija ir 1,1 mol/l. Kāds osmotiskais spiediens būs jūras ūdenim 25°C temperatūrā?

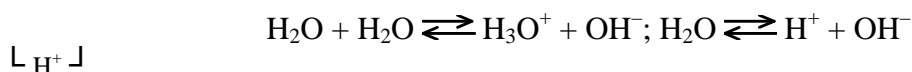
Atbilde: $\pi = 2725,3 \text{ kPa}$

11. Aprēķināt fizioloģiskā šķīduma NaCl procentuālo koncentrāciju! Atbilde: 0,89 % NaCl.

8. Skābes un bāzes

8.1. Ūdens disociācija

Ūdens ir ārkārtīgi vājš elektrolīts, tomēr tas nedaudz disociē. Tā disociācijas vienādojums ir $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Tā kā ūdeņraža jons ir tikai protons (elementārdaļiņa bez elektronapvalka), tas atsevišķi neeksistē, jo tūlīt piesaistās ūdens molekulai, veidojot hidroksionija jonu H_3O^+ . Ūdens disociācijas procesu pareizāk attēlot kā pašjonizāciju ar protonu H^+ pārlešanu no vienas ūdens molekulas uz otru:



L H^+ J

$$\text{Ūdens disociācijas konstantes izteiksme } K_{\text{dis.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedis.}}}$$

Standartapstākļos (25°C temperatūrā) ūdens disociācijas konstantes skaitliskā vērtība $K_{\text{dis.}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Paaugstinot temperatūru, $K_{\text{dis.}}$ pieaug. Tas, ka ūdens disociācijas konstantes skaitliskā vērtība ir maza, norāda, ka ūdens disociācija ir niecīga. Ūdens disociācijas izteiksmē var aizstāt nedisociēto ūdens molekulu koncentrāciju $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedis.}}$ ar ūdens molekulu kopējo koncentrāciju $[\text{H}_2\text{O}]$.

Ūdens molekulu kopējo koncentrāciju ūdenī var aprēķināt, zinot, ka viena litra ūdens masa ir 997,07 g un ūdens molmasa ir 18 g/mol (25°C).

Ūdens molārā koncentrācija pašā ūdenī ir

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M} = \frac{997,07}{18} = 55,3 \text{ mol/l.}$$

Ūdens disociācijas konstantes ($K_{\text{dis.}}$) izteiksmē ievieto ūdens molāro koncentrāciju $[\text{H}_2\text{O}]$:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{55,3} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Apvienojot abus skaitliskos lielumus, iegūstam izteiksmi, kas parāda, ka ūdeņraža jonu $[\text{H}^+]$ un hidroksīdjonu $[\text{OH}^-]$ koncentrācijas reizinājums ūdenī un ūdens šķīdumos ir konstants lielums:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,3 = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

Ūdeņraža jonu $[\text{H}^+]$ un hidroksīdjonu $[\text{OH}^-]$ reizinājumu apzīmē ar $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Ņemot vērā, ka ūdeņraža jons šķīdumā faktiski saistās ar ūdens molekulu, veidojot hidroksionija jonu, noapaļojam skaitlisko vērtību un uzrakstām atbilstošu izteiksmi:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ ir pastāvīgs lielums. Tāpēc nav iespējams mainīt tikai vienu (H_3O^+ vai OH^-) jona koncentrāciju. Tikko šķīdumā palielināsies ūdeņraža jonu koncentrācija, uzreiz samazināsies hidroksīdiona koncentrācija, un otrādi.

Izmantojot ūdens jonu reizinājumu, aprēķina hidroksionija jonu koncentrāciju tīrā ūdenī un neitrālos šķīdumos, kuros H_3O^+ un OH^- jonu koncentrācija ir vienāda:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Ja abu ūdens jonu koncentrācija nav vienāda, tad, zinot vienu no šiem lielumiem, var aprēķināt otru lielumu.

8.2. Ūdeņraža eksponents pH

Hidroksionija jonu un hidroksīdjonu koncentrāciju aprēķinos ir ļoti mazi skaitļi, kas ir neērti reizināšanā un dalīšanā. Dāņu ķīmiķis S.Serensens ieteica šķīduma skābuma vai bāziskuma raksturošanai izmantot logaritmisko lielumu – ūdeņraža eksponentu pH, kuru definē kā negatīvo logaritmu no ūdeņraža (hidroksionija) jonu koncentrācijas. pH ir ūdeņraža eksponents (kāpinātājs):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Logaritmējot izteiksmes $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ abas puses, iegūst

$$\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \lg 10^{-14} \text{ jeb } \lg [\text{H}_3\text{O}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14$$

Lielumu ‘ $-\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$ ’ sauc par ūdeņraža eksponentu un apzīmē ar **pH**, bet lielumu ‘ $-\lg [\text{OH}^-]$ ’ apzīmē ar **pOH**.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

pH skala. Dažādu šķīdumu skābuma vai bāziskuma raksturošanai izmanto pH skalu robežās no 0 līdz 14. Neitrālās vides pH = 7, jo, kā redzams iepriekš, tīrā ūdenī un neitrālos šķīdumos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

pH aprēķināšana stipras skābes šķīdumā. Atšķaidītos šķīdumos stipras skābes pastāv hidroksionija jonu un skābes atlikuma jonu veidā. Hidroksionija jonu koncentrāciju atšķaidītā stipras skābes šķīdumā var aprēķināt šādi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot C_M,$$

kur:

z – ūdeņraža jonu skaits skābes molekulā,
C_M – skābes koncentrācija šķīdumā, mol/l.

$$C_N = z \cdot C_M$$

Šā iemesla dēļ atšķaidītos stipru skābju šķīdumos pH var aprēķināt, izmantojot vienādojumu

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg (z \cdot C_M)$$

Koncentrētākos šķīdumos jāievēro disociācijas pakāpe **α**.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot z \cdot C_M$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg (\alpha \cdot z \cdot C_M)$$

pH aprēķināšana vājas skābes šķīdumā. Vājas skābes šķīdumā hidroksionija jonu koncentrāciju aprēķina, izmantojot Ostvaldaatšķaidījuma likumu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot C \quad K_a \cdot C = (10^{-\text{pH}})^2 \\ \text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

K_a ir vājas skābes disociācijas konstante jeb reakcijas $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ līdzsvara konstante.

Pēc izteiksmes $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$ logaritmēšanas tā ir uzrakstāma šādi:

$$\lg [H_3O^+] = \lg \sqrt{K_a \cdot C} = \frac{\lg K_a C}{2} = \frac{\lg K_a + \lg C}{2}$$

Mainot zīmes, tiek iegūta pH izteiksme:

$$pH = -\lg [H_3O^+] = \frac{-\lg K_a - \lg C}{2}$$

Negatīvo logaritmu no skābes disociācijas konstantes apzīmē ar pK_a :

$$-\lg K_a = pK_a$$

$$pH = \frac{pK_a - \lg C}{2}$$

pH aprēķināšana stipras bāzes šķīdumā. Atšķaidītos šķīdumos stipras bāzes eksistē hidroksīd-jonu un metāla jonu veidā. Hidroksīdjonu koncentrāciju šķīdumā aprēķina pēc formulas:

$$[OH^-] = \alpha \cdot z \cdot C_M$$

z – hidroksīdjonu skaits bāzes molekulā,
 C_M – bāzes koncentrācija šķīdumā, mol/l,
 α – disociācijas pakāpe.

Pēc logaritmēšanas pārraksta izteiksmi sekojošā veidā:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg (\alpha \cdot z \cdot C_M)$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

Zinot, ka $pH + pOH = 14$, iegūst formulu pH aprēķināšanai atšķaidītiem stipras bāzes šķīdumiem:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg (\alpha \cdot z \cdot C_M)$$

pH aprēķināšana vājas bāzes šķīdumā. Vājas bāzes šķīdumā $[OH^-]$ jonu koncentrāciju atrod tāpat kā $[H_3O^+]$ jonu koncentrāciju vājas skābes šķīdumā:

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C} \quad [OH^-]^2 = K_b \cdot C \quad K_b \cdot C = (10^{-pOH})^2$$

K_b – vājas bāzes disociācijas konstante,
 C – kopējā koncentrācija.

Pēc logaritmēšanas ir iegūta izteiksme: $\lg [OH^-] = \lg \sqrt{K_b \cdot C} = \frac{\lg K_b + \lg C}{2}$

Negatīvo logaritmu no bāzes disociācijas konstantes apzīmē ar pK_b .

$$-\lg K_b = pK_b$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg [OH^-] = 14 - \frac{pK_b - \lg C}{2}$$

Stiprās un vājas skābes un bāzes atšķiras ar savu spēju disociēt jonus. Visus elektrolītus iedala atkarībā no α vērtības. Stiprie elektrolīti ($\alpha > 0,7$) ir HCl, H₂SO₄, HNO₃, KOH, NaOH, Ba(OH)₂, NaCl, KNO₃.

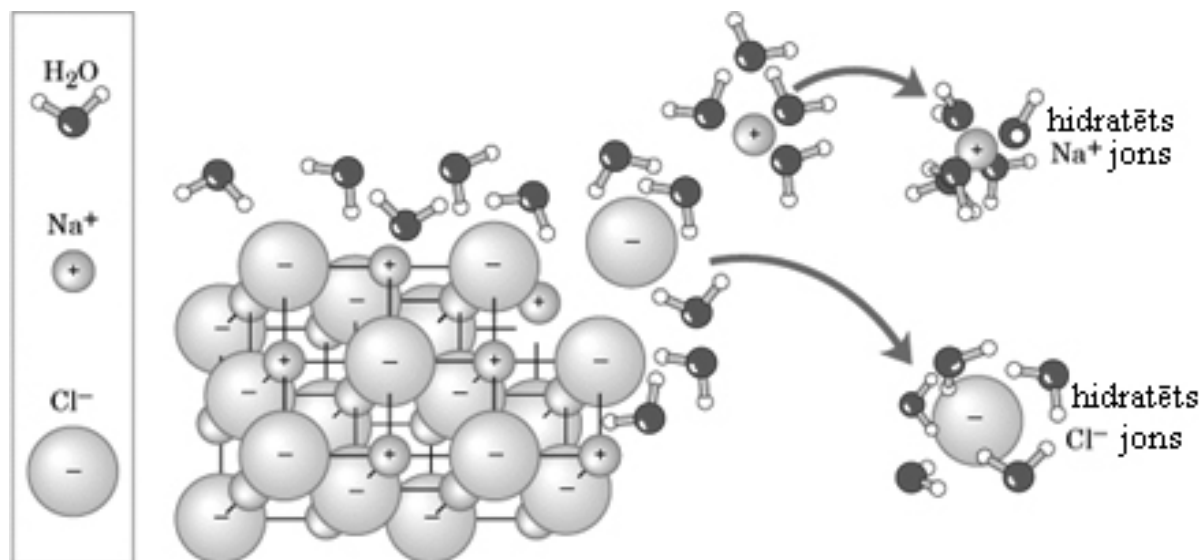
Vājie elektrolīti ir ($\alpha < 0,1$) CH₃COOH, H₂CO₃, HCN, HF, NH₃ · H₂O.

Ļoti vājš elektrolīts ir ūdens.

Par elektrolītiskās disociācijas pakāpi α sauc attiecību starp jonos disociējušā elektrolīta daudzumu un visu izšķīdušā elektrolīta daudzumu.

$$\alpha = \frac{n_{dis.}}{n_{kop.}} \quad \alpha = \frac{c_{dis.}}{c_{kop.}}$$

Elektrolītiskā disociācija – vielas sadalīšanās jonos, kas notiek šķīdinātāja (ūdens) polāro molekulu elektrostātiskās iedarbības rezultātā.

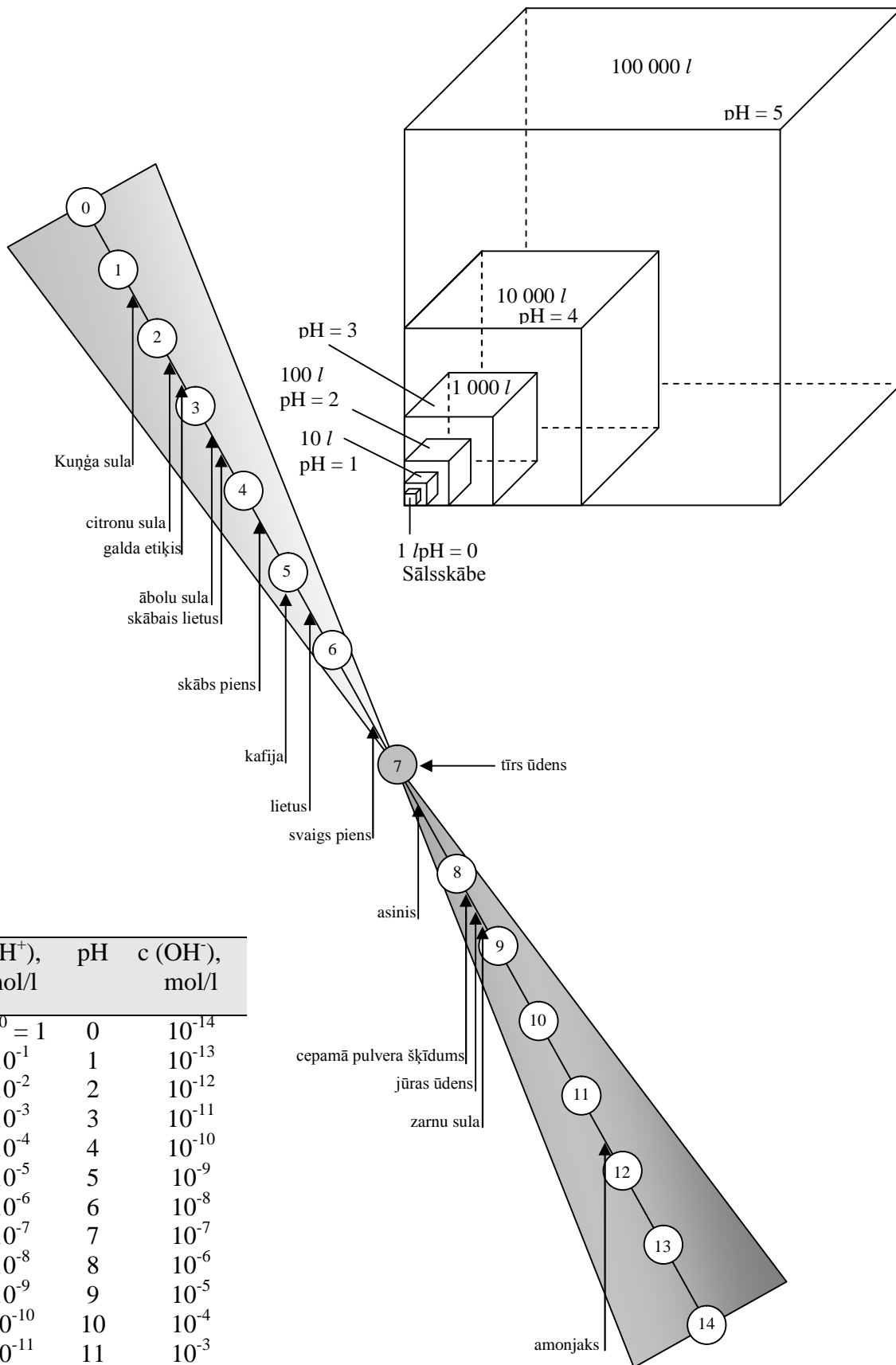


19. attēls. Nātrija hlorīda disociācija (no: Lehninger "Biochemistry")

Bioloģiskās sistēmas ir gan stipro, gan vājo elektrolītu šķīdumi. Stipro elektrolītu šķīdumi ir NaCl, KCl, KH₂PO₄, K₂HPO₄, NaHCO₃. Vājo elektrolītu šķīdumi ir H₂CO₃, taukskābes, aminoskābes, hidroksiskābes, sāļu anjoni HPO₄²⁻, HCO₃⁻, kā arī lielmolekulārie savienojumi – olbaltumvielas, nukleīnskābes, polisaharīdi – disociēt spējīgas funkcionālās grupas saturošie savienojumi, kurus sauc par polielektrolītiem.

9. tabula. Dažu elektrolītu disociācijas konstantes

Nosaukums	Formula	K _{a1}	K _{a2}	K _{a3}
Etiķskābe	CH ₃ COOH \rightleftharpoons CH ₃ COO ⁻ + H ⁺	1,75 · 10 ⁻⁵		
Amonija hidroksīds	NH ₄ OH \rightleftharpoons NH ₄ ⁺ + OH ⁻	1,79 · 10 ⁻⁵		
Ogļskābe	H ₂ CO ₃ \rightleftharpoons HCO ₃ ⁻ + H ⁺ HCO ₃ ⁻ \rightleftharpoons CO ₃ ²⁻ + H ⁺	4,45 · 10 ⁻⁷	4,69 · 10 ⁻¹¹	
Skudrskābe	HCOOH \rightleftharpoons HCOO ⁻ + H ⁺	1,80 · 10 ⁻⁴		
Sālsskābe	HCl \rightleftharpoons H ⁺ + Cl ⁻	stipra skābe		
Sērskābe	H ₂ SO ₄ \rightleftharpoons 2H ⁺ + SO ₄ ²⁻	stipra skābe		
Ortofosforskābe	H ₃ PO ₄ \rightleftharpoons H ₂ PO ₄ ⁻ + H ⁺ H ₂ PO ₄ ⁻ \rightleftharpoons HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ HPO ₄ ²⁻ \rightleftharpoons PO ₄ ³⁻ + H ⁺	7,11 · 10 ⁻³	6,32 · 10 ⁻⁸	4,5 · 10 ⁻¹³



$c(H^+)$, mol/l	pH	$c(OH^-)$, mol/l
$10^0 = 1$	0	10^{-14}
10^{-1}	1	10^{-13}
10^{-2}	2	10^{-12}
10^{-3}	3	10^{-11}
10^{-4}	4	10^{-10}
10^{-5}	5	10^{-9}
10^{-6}	6	10^{-8}
10^{-7}	7	10^{-7}
10^{-8}	8	10^{-6}
10^{-9}	9	10^{-5}
10^{-10}	10	10^{-4}
10^{-11}	11	10^{-3}
10^{-12}	12	10^{-2}
10^{-13}	13	10^{-1}
10^{-14}	14	$10^0 = 1$

19. attēls. Vielu skābuma un bāziskuma salīdzinājums

Uzdevumi pH aprēķināšanai šķīdumos

1. Aprēķināt pH sālsskābes HCl šķīdumam, kura koncentrācija $C_M = 0,23 \text{ mol/l}$, $\alpha = 1$.

Atbilde: pH = 0,64

Atrisinājums:

$$\begin{aligned} [H^+] &= 10^{-\text{pH}} \\ \text{pH} &= -\lg [H_3O^+] = -\lg (\alpha \cdot z \cdot C_M) \\ z &= 1, \alpha = 1 \\ \text{pH} &= -\lg(1 \cdot 1 \cdot 0,23) = -(-0,64) = 0,64 \end{aligned}$$

2. Aprēķināt pH nātrija hidroksīda NaOH šķīdumam, kura koncentrācija $C_M = 0,23 \text{ mol/l}$, $\alpha = 1$.

Atbilde: pH = 13,36

Atrisinājums:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ \text{pOH} &= -\lg [OH^-] = -\lg (\alpha \cdot z \cdot C_M) \\ z &= 1, \alpha = 1 \\ \text{pOH} &= -\lg(1 \cdot 1 \cdot 0,23) = 0,64 \\ \text{pH} &= 14 - 0,64 = 13,36 \end{aligned}$$

3. Aprēķināt pH etiķskābes šķīdumam, kura koncentrācija $C_M = 0,23 \text{ mol/l}$, $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Atbilde: pH = 2,7

Atrisinājums I: $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,23} & [H_3O^+] &= 0,002 \text{ mol/l} \\ \text{pH} &= -\lg [H_3O^+] = -\lg 0,002 = 2,7 \end{aligned}$$

Atrisinājums II:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{pK_a - \lg C}{2} \\ pK_a &= -\lg K_a & pK_a &= -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} = -(-4,7569) = 4,76 \\ \text{pH} &= \frac{4,76 - \lg 0,23}{2} = \frac{4,76 - (-0,64)}{2} = \frac{4,76 + 0,64}{2} = \frac{5,4}{2} = 2,7 \end{aligned}$$

4. Aprēķināt pH amonija hidroksīda NH_4OH šķīdumam, kura koncentrācija $C_M = 0,23 \text{ mol/l}$, $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Atbilde: pH = 11,307

Atrisinājums I: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$$

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,23} & [OH^-] &= 0,00203 \text{ mol/l} \\ \text{pOH} &= -\lg [OH^-] = -\lg 0,00203 = 2,69 \\ \text{pH} &= 14 - 2,69 = 11,307 \end{aligned}$$

Atrisinājums II:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \frac{pK_b - \lg C}{2} \\ pK_b &= -\lg K_b & pK_b &= -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = -(-4,747) = 4,75 \\ \text{pH} &= \frac{4,75 - \lg 0,23}{2} = \frac{4,75 - (-0,64)}{2} = \frac{4,75 + 0,64}{2} = \frac{5,39}{2} = 2,69 \\ \text{pH} &= 14 - 2,69 = 11,307 \end{aligned}$$

5. Vājas vienvērtīgas skābes $K_{\text{dis}} = 3,5 \cdot 10^{-3}$.

Aprēķināt šīs skābes šķīduma π_{osm} , ja temperatūra ir 20°C un šķīduma $\text{pH} = 1,5$.

Atbilde: $C_M = 0,29 \text{ mol/l}$; $\alpha = 0,1107$; $i = 1,1107$; $\pi_{\text{osm}} = 773,49 \text{ kPa}$.

6. Vājas vienvērtīgas bāzes $K_{\text{dis}} = 2,2 \cdot 10^{-6}$.

Aprēķināt šīs bāzes π_{osm} , ja temperatūra ir 0°C un šķīduma $\text{pH} = 10,5$.

Atbilde: $\text{pOH} = 3,5$; $C_M = 0,0455 \text{ mol/l}$; $\alpha = 0,007$; $i = 1,007$; $\pi_{\text{osm}} = 103,95 \text{ kPa}$.

7. Vājas vienvērtīgas skābes $\text{pH} = 2$, $K_{\text{dis}} = 2 \cdot 10^{-4}$.

Aprēķināt, cik ml šīs skābes šķīduma nepieciešams, lai neitralizētu 20 ml 5% NaOH šķīduma ar blīvumu $\rho_{\text{NaOH}} = 1,05 \text{ g/ml}$.

Atbilde: $C_{\text{Mskābei}} = 0,500 \text{ mol/l}$; $C_{\text{MNaOH}} = 1,31 \text{ mol/l}$; $V_{\text{skābei}} = 52 \text{ ml}$; $n_{\text{NaOH}} = 0,026 \text{ ekv.mol}$.

8. Vājas vienvērtīgas bāzes $\text{pH} = 11,2$, $K_{\text{dis}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Cik ml 0,1 N sāļsskābes šķīduma nepieciešams 20 ml bāzes šķīduma neitralizēšanai?

Atbilde: $C_{\text{M bāzei}} = 0,140 \text{ mol/l}$; $V_{\text{skābei}} = 28,066 \text{ ml}$.

9. Cik g NaOH jāizšķīdina, lai iegūtu 500 ml šķīduma ar $\text{pH} = 12,54$, ja $\alpha = 90\%$, $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$.

Atbilde: $C_M = 0,0385 \text{ mol/l}$; $m_{\text{NaOH}} = 0,768 \text{ g}$.

10. HCl šķīduma $\text{pH} = 1,05$, $\alpha = 80\%$.

Cik ml skābes šķīduma nepieciešams reakcijai ar 10 ml 0,2 N bāzes šķīduma.

Atbilde: $C_{\text{NHCl}} = 0,1114 \text{ ekv.mol/l}$; $V_{\text{skābei}} = 17,95 \text{ ml}$.

11. Aprēķināt 1,85% HCl šķīduma pH , ja $\alpha = 80\%$, $\rho_{\text{HCl}} = 1 \text{ g/ml}$, $M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g/mol}$.

Atbilde: $C_M = 0,507 \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 0,39$.

12. HCl šķīduma osmotiskais spiediens 0°C temperatūrā ir 454 kPa, $\alpha = 100\%$.

Aprēķināt šķīduma pH .

Atbilde: $C_M = 0,1 \text{ mol/l}$; $i = 2$; $\text{pH} = 1$.

13. H_2SO_4 šķīduma $\text{pH} = 1$, $\alpha = 50\%$.

Aprēķināt skābes šķīduma osmotisko spiedienu 0°C temperatūrā.

Atbilde: $C_M = 0,10 \text{ mol/l}$; $\pi_{\text{osm}} = 453,94 \text{ kPa}$.

14. Pieci litri NaOH šķīduma satur 2 g NaOH.

Aprēķināt šķīduma pH , ja $\rho = 1 \text{ g/ml}$, $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$, $\alpha = 1$.

Atbilde: $C_M = 0,01 \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 12$.

15. H_2SO_4 šķīduma $\text{pH} = 1,5$; $\alpha = 80\%$; $\rho = 1,05 \text{ g/ml}$; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g/mol}$.

Aprēķināt šķīduma molāro, normālo un procentuālo koncentrāciju.

Atbilde: $C_M = 0,0198 \text{ mol/l}$; $C_N = 0,0395 \text{ ekv.mol/l}$; $W\% = 0,185\%$.

16. Aprēķināt molāro un normālo koncentrāciju $\text{Ca}(\text{OH})_2$ šķīdumam, ja tā $\text{pH} = 13,2$; $\alpha = 90\%$.

Atbilde: $C_M = 0,088 \text{ mol/l}$; $C_N = 0,176 \text{ ekv.mol/l}$.

17. Asins $\text{pH} = 7,4$, kuņģa sulas $\text{pH} = 1,2$. Cilvēka organismā eksistē asinsvadu un kuņģa šūnu membrānu norobežots līdzsvars starp diviem termodinamiskiem stāvokļiem: ūdeņraža joni asinīs un ūdeņraža joni kuņģī. $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{asinīs}} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{\text{kuņģī}}$.

Raksturojiet, uz kuru pusi šis līdzsvars nobīdīts? Kāda ir līdzsvara konstantes vērtība? Kāda ir H_3O^+ jonu viena mola brīvās enerģijas izmaiņa ΔG_1 (kJ/mol) šinī reakcijā? Vai šāds process ir patvaļīgs?

$$K_{\text{līdzsvara}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{kun}}}{[H_3O^+]_{\text{asin.s}}}$$

$$\Delta G_r = -R \cdot T \cdot \ln (K_{\text{līdzsv.}}) = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg (K_{\text{līdzsv.}})$$

Atbilde: $[H_3O^+]_{\text{asinis}} = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$; $[H_3O^+]_{\text{kungr}} = 6,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $K_{\text{līdzsvara}} = 1,58 \cdot 10^{+6}$;
 $\Delta G_r = -36,74 \text{ kJ/mol}$.

18. Asins plazmas pH = 7,36. Skābekļa O₂ koncentrācija ūdenī, absorbējoties no gaisa, ir:
 Co₂ = 2,102 · 10⁻⁴ mol/l vai 4,708 ml/l.

Gaisā skābekļa un slāpekļa saturs (tilpuma %) O₂ = 20,9%, N₂ = 78,2%.

Arteriālajās asinīs izšķīduša skābekļa koncentrācija Co₂ = 5 · 10⁻⁶ mol/l, ja cilvēka ķermeņa temperatūra T = 37°C; T = 310,15°K.

Skābekļa oksidēšanās-reducēšanās līdzsvara O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ ⇌ 2H₂O standartpotenciāls ir E⁰ = +1,21865V; E⁰_{Fe³⁺/Fe²⁺} = +0,77 V.

$$E = E^0 + \frac{P}{4} \cdot \lg([O_2] \cdot [H^+]^4)$$

$$P = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} = \frac{\ln(10) \cdot 8,3144(J/mol/K) \cdot 310,15^\circ K}{96485(C)} = 0,06154 V.$$

Šāds potenciāls raksturo skābekli kā ļoti stipru oksidētāju. No tā būtu jāaizsargā zīdītājdzīvnieku un arī cilvēku šūnas un asins plazmas sastāvdaļas, jo organismā ietilpstošās organiskās vielas pamatā ir izteikti reducētāji. Vēl vairāk, hemoglobīna klātbūtne rada skābekļa rezerves izlietotā skābekļa palielināšanai, tas ir, simts reizes lielāku skābekļa (potenciālā oksidētāja) klātbūtni arteriālajās asinīs Co₂ = 5 · 10⁻⁴ mol/l.

Aprēķināt, kāds ir reālais skābekļa oksidēšanās-reducēšanās sistēmas potenciāls, ja asins plazmas pH = 7,36 un skābekļa koncentrācija Co₂ = 5 · 10⁻⁶ mol/l ir zināmi lielumi. Salīdziniet iegūto potenciāla vērtību ar jau zināmiem stipriem oksidētājiem un to oksidēšanās-reducēšanās standartpotenciālu vērtībām: H₂O₂ (E = 1,78 V); KMnO₄ (E = 1,51 V); K₂Cr₂O₇ (E = 1,33 V).

Vai asins pH vērtība ir pietiekoša skābekļa oksidējošo īpašību pavājināšanai?

Atbilde: E (H⁺) = 0,77585 V; E (O₂) = 0,68429 V.

19. Aprēķināt 5% HCOOH šķīduma pH.

$$K_{\text{dis}} = 2 \cdot 10^{-4}; pK = 3,69; \rho = 1,02 \text{ g/ml};$$

$$M_{\text{HCOOH}} = 46 \text{ g/mol}.$$

Atbilde: C_M = 1,1086 mol/l; pH = 1,83.

20. Aprēķināt 0,02 N etiķskābes šķīduma pH.

$$K_{\text{dis}} = 1,8 \cdot 10^{-5}; pK = 4,74$$

Atbilde: pH = 3,22.

21. H₂SO₄ šķīduma pH = 0,7; α = 50%; ρ = 1,03 g/ml; MH₂SO₄ = 98 g/mol.

Aprēķināt šķīduma masas daļu %.

Atbilde: w% = 1,9%.

22. 400 ml sērskābes šķīduma satur 0,196 g H₂SO₄.

Aprēķināt šķīduma pH un pOH.

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g/mol}; \alpha = 50\%.$$

Atbilde: C_M = 0,005 mol/l; pH = 2,3.

23. H₂SO₄ šķīduma pH = 0; α = 70%; ρ = 1,18 g/ml; MH₂SO₄ = 98 g/mol.

Aprēķināt šķīduma molāro koncentrāciju, normālo koncentrāciju un masas daļu w%.

Atbilde: C_M = 0,71 mol/l; C_N = 1,43 ekv.mol/l; W% = 5,93%.

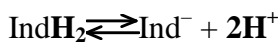
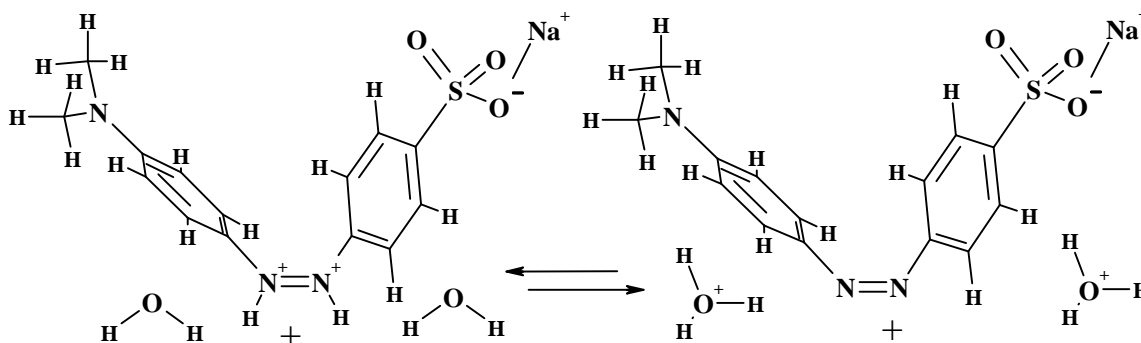
24. Cik reizes skudrskābes šķīduma hidroksionija jonu koncentrācija $[H_3O^+]$ atšķiras no tādas pašas koncentrācijas etiķskābes šķīduma hidroksionija jonu $[H_3O^+]$ koncentrācijas?

$$K_{HCOOH} = 1,77 \cdot 10^{-4}; K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Atbilde: Vienādaskoncentrācijas doto skābju šķīdumu hidroksionija jonu $[H_3O^+]$ koncentrācijas atšķiras 3,18 reizes.

8.3.pH indikatori

Par pH indikatoriem izmanto vielas, kas maina krāsu atkarībā no vides skābuma. Indikatori ir vājas skābes vai bāzes, kuru molekulas vai joni ir atšķirīgā krāsā.



sarkans \rightleftharpoons dzeltens

Metiloranža kā vājas skābes molekulai disociējot, vidē nonāk divi H^+ joni no hidrazīna grupas ($H-N^+=N^+-H$), veidojot divus hidroksionija jonus H_3O^+ .

$$2\text{pH} = -\log[H^+]^2 = 2(-\log[H^+])$$

$$K_{\text{ind}} = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [H^+]^2}{[\text{IndH}_2]} = 10^{-7,4} = [H^+]^2 \cdot \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}_2]}; \quad \text{p}K_{\text{ind}} = 2\text{pH} + \log \left(\frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{Ind}^-]} \right)$$

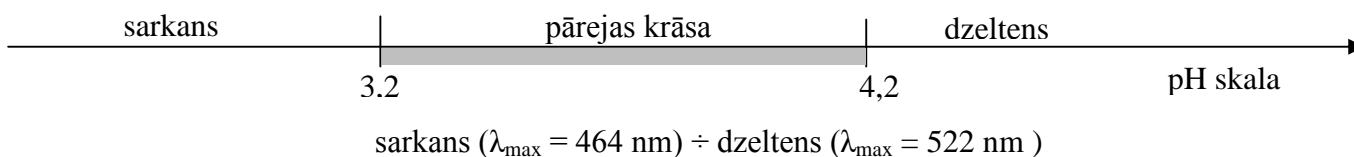
$$2\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} + \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}_2]} \right) \quad 2\text{pH} = 7,4 + \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}_2]} \right) \quad \text{pH} = 3,7 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}_2]} \right)$$

Metiloranža krāsas maiņas intervāls:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} \pm 0,5 = 3,7 \pm 0,5;$$

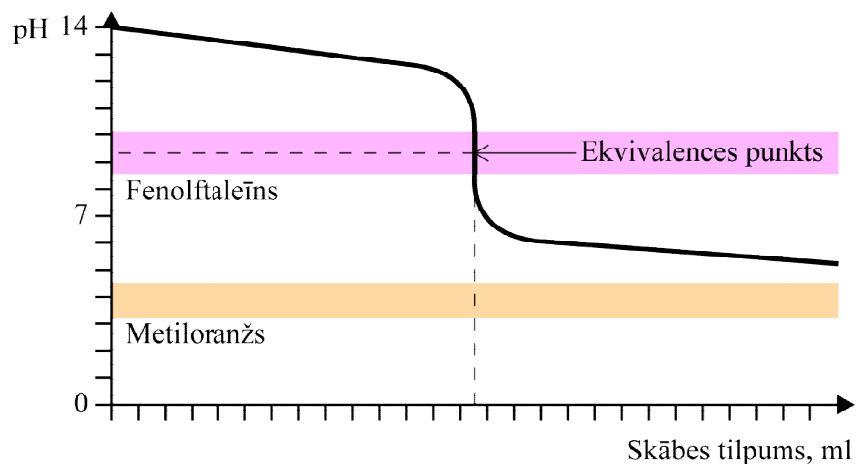
$$\Delta\text{pH} = 3,2 \div 4,2$$

sarkans ($\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$) \div dzeltenoranžs ($\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$)



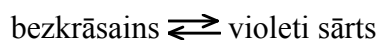
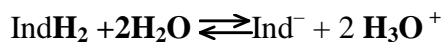
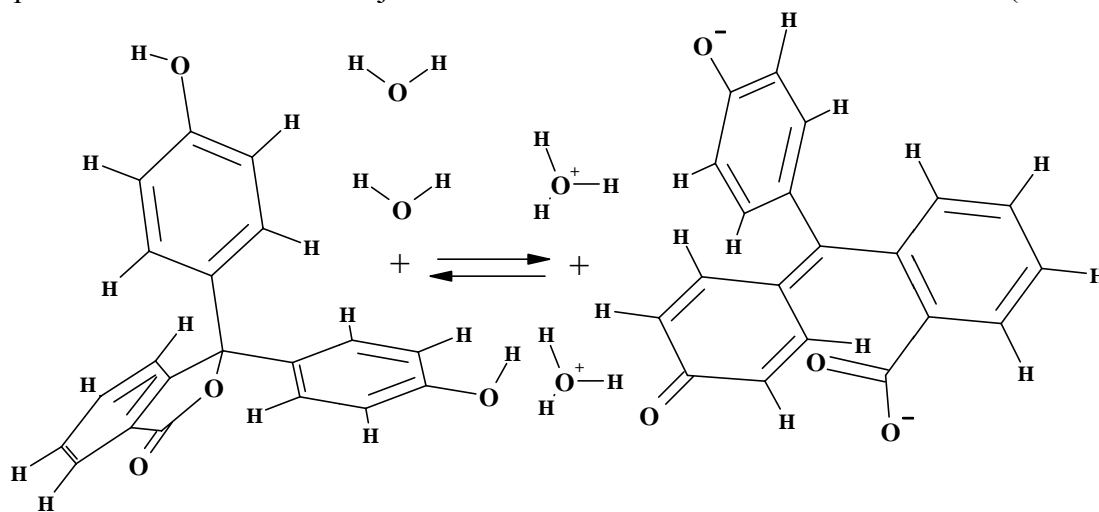
Ja indikators, kas ir vāja skābe, tiek pievienots skābam šķīdumam, kurā ir liela H_3O^+ jonu koncentrācija, indikatora protolīzes līdzsvars nobīdīsies uz molekulāro formu (sarkanā krāsā).

Katra konkrētā indikatora izmantošana ir iespējama tikai gadījumos, ja titrējamais šķīdums ekvivalences punktu sasniedz tajās pH robežās, kurās notiek indikatora krāsu maiņa. 20. attēlā redzamajā piemērā metiloranžs nav izmantojams kā indikators, jo metiloranža krāsu pārejas pH vērtības tiek sasniegtas pēc ekvivalences punkta. Šajā gadījumā jāizmanto fenolftaleīns.



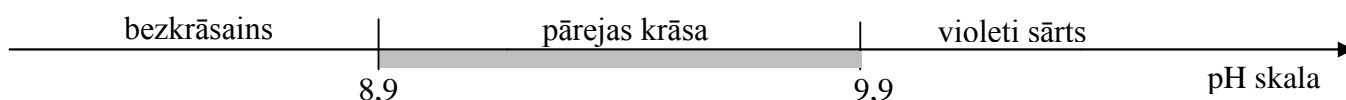
20. attēls. Indikatoru krāsu pārejas intervāli

Ja indikators fenolftaleīns ir sārmainā šķīdumā, tad OH^- joni reaģēs ar H_3O^+ joniem, kuri rodas indikatora protolīzes reakcijā. Reakcijas produktu koncentrācija samazināsies, indikatora protolīzes līdzsvars nobīdīsies uz jonu formu (violeti sārta). Palielinoties pievienotās skābes koncentrācijai, tiks apspiesta fenolftaleīna disociācija un izveidosies fenolftaleīna molekulārā forma (bezkrāsaina).



Fenolftaleīna krāsas maiņas intervāls: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} \pm 0,5 = 9,40 \pm 0,5$;
 $\Delta\text{pH} = 8,9 \div 9,9$

bezkrāsains ($\lambda_{\text{max}} = \text{caurspīdīgs}$) \div ($\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$) violeti sārts



bezkrāsains ($\lambda_{\text{max}} = \text{caurspīdīgs}$) \div ($\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$) violeti sārts

Lai izvēlētos katrai reakcijai atbilstošo indikatoru, ir jāzina, kādās pH vērtībās indikators mainīs krāsu.

$$\text{Indikatora protolīzes reakcijas līdzsvara konstantes izteiksme } K_{\text{ind.}} = \frac{[H_3O^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]},$$

$$\text{no kuras izsaka hidroksoniya jonu koncentrāciju } [H_3O^+] = \frac{K_{\text{ind.}} [HInd]}{[Ind^-]}.$$

Logaritmējot abas vienādības puses un mainot zīmes uz pretējām, iegūst pH izteiksmi:

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg K_{\text{ind.}} \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = -\lg K_{\text{ind.}} - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

Zinot, ka $-\lg K_{\text{ind.}} = pK_{\text{ind}}$ un apmainot vietām skaitītāju un saucēju, iegūst pH izteiksmi:

$$pH = pK_{\text{ind}} + \log \left(\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right)$$

Par indikatora krāsas maiņas punktu uzskata to pH vērtību, kurā abu indikatora formu koncentrācija ir vienāda, t.i., neviena no krāsām nav pārsvarā. Ja ievieto pH izteiksmē vienādu abu formu koncentrāciju lielumus, matemātiskajā pārveidojumā to lielumi saīsinās. Tādēļ indikatora krāsas maiņas punkts iegūst pH vērtību:

$$pH = pK_{\text{ind}} + \lg 1 = pK_{\text{ind}} + 0 = pK_{\text{ind}}$$

Indikatora krāsas maiņas punktā pH vērtība ir vienāda ar indikatora pK_{ind} vērtību. Pašā krāsas maiņas punktā indikators ir nenoteiktā pārejas krāsā (sarkanā krāsa pāriet dzeltenā krāsā caur oranžu).

Indikatora krāsas pāreju raksturo **indikatora krāsas maiņas intervāls**, kura viduspunkts ir indikatora krāsas maiņas punkts. Krāsas maiņas intervāla platumu nosaka cilvēka redzes īpatnības. Ja šķīdumā ir divas krāsainas formas, tad vizuāli var noteikt, ka viena no tām ir pārkumā (vienas formas koncentrācijai ≈ 10 reizes jāpārsniedz otras formas koncentrācija).

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 10$$

Tā kā $\lg 10 = 1$, šķīdumam pievienotais indikators būs redzams jonu formas **Ind⁻** krāsā, ja pH vērtība ir **pH > pK_{ind} + 1**. Molekulārās formas krāsā šķīdums būs redzams, ja molekulārās formas koncentrācija vismaz 10 reizes pārsniedz jonu formas koncentrāciju:

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

Zinot, ka $\lg 0,1 = -1$, šķīdumam pievienotais indikators būs redzams molekulārās formas krāsā, pH vērtībās **pH < pK_{ind} - 1**.

Par indikatora krāsas maiņas intervālu sauc divas pH vienības lielu intervālu pH = pK_{ind} ± 1, kura robežās šķīduma krāsa mainās no vienas indikatora formas krāsas uz otru.

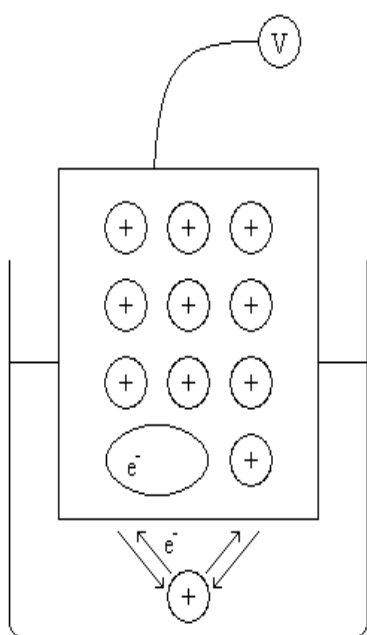
Ja šķīdums ir jonu formas krāsā, tad šķīduma pH ir lielāks par $pK_{\text{ind.}} + 1$. Ja šķīdums ir molekulārās formas krāsā, tad šķīduma pH ir mazāks par $pK_{\text{ind.}} - 1$. Ar viena indikatora palīdzību nav iespējams vizuāli noteikt pH, bet tikai konstatēt, uz kuru pusi no indikatora pK vērtības tas atrodas.

Lai varētu izmantot indikatorus pH aptuvenai noteikšanai, ir izveidots **universālindikator**. Tas ir indikatoru maisījums ar atšķirīgām $pK_{\text{ind.}}$ vērtībām. Šāda maisījuma krāsa nepārtraukti mainās, mainot šķīduma pH. Salīdzinot universālindikatora krāsu ar krāsu skalu, var aptuveni noteikt šķīduma pH.

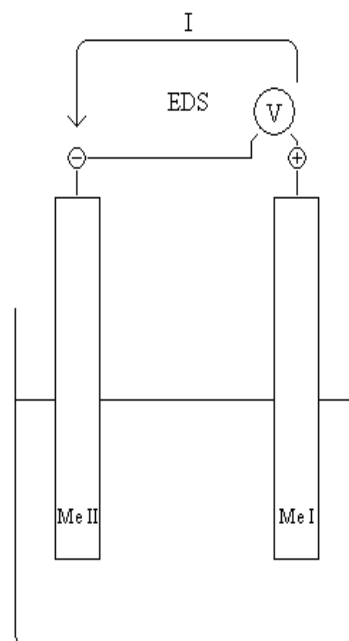
9. Elektrodi un to potenciāli

9.1. Nernsta vienādojums

Elektrods ir metāls, kas iegremdēts šķīdumā. Metāla sastāvā ir elektronu gāze un metāla atomu pozitīvu jonu kristāliskais režģis.



21. attēls. Elektrods – elektrolīta šķīdumā iegremdēts metāls



22. attēls. EDS mērīšana

Voltmetrs ar mīnus (-) un plus (+) spailēm mēra potenciāla starpību jeb **EDS** (elektrodzinējspēku) elektriskajā ķēdē starp diviem elektrodiem **Me II** un **Me I**:

$$\begin{aligned} \mathbf{EDS} &= \mathbf{E_I} - \mathbf{E_{II}} \quad (1) \\ \mathbf{E_I} &= \mathbf{EDS} + \mathbf{E_{II}} \quad (1a) \end{aligned}$$

$\mathbf{E_I}$ un $\mathbf{E_{II}}$ – atsevišķo elektrodu potenciāli (V).

Indikatora elektrods ar $\mathbf{E_I}$ ir mijiedarbībā ar šķīdumu, **salīdzināšanas elektrods** ar $\mathbf{E_{II}}$ nav mijiedarbībā ar apkārtējo vidi.

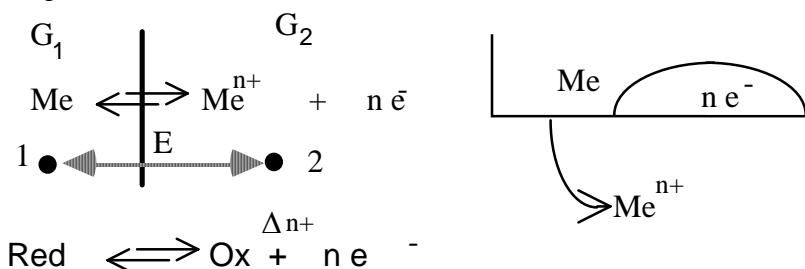
Ja kāda elektroda potenciāla absolūtais lielums būtu zināms, tad, slēdzot šo elektrodu galvaniskajā elementā ar jebkuru citu elektrodu, varētu no **EDS** mērījuma uzzināt arī šā pētāma elektroda potenciāla lielumu. Potenciāla absolūtais lielums izklāstīto apsvērumu dēļ nav zināms nevienam elektrodam, tādēļ, lai varētu savā starpā salīdzināt dažādu elektrodu potenciālus, tos visus mēra relatīvi – attiecībā pret **ūdenraža normālelektrodu**, kura potenciālu nosacīti pieņem par nulli.

Elektroda potenciālu aprēķina pēc Nernsta vienādojuma:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

9.1.1. Pirmā (vienkāršotā) pieeja Nernsta vienādojuma izvedumam

$$\Delta G = G_2 - G_1$$



23.attēls. Potenciāla rašanās shēma

Darbs W viena mola jonu Me^{n+} pārvietošanai no punkta 1 metālā uz punktu 2 šķīdumā ir vienāds ar standarta brīvās enerģijas samazināšanās negatīvo lielumu $-\Delta G^0$, pārvarot elektriskā potenciāla lielumu E , un viena mola lādiņš ir $q = nF$;

$$W = qE = nFE \quad -\Delta G^0 = W_{\text{darbs}} = nFE = RT \ln K_{\text{līdzsv.}}$$

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

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

$$E^0 = \frac{RT}{F} \cdot \ln([e^-]) \quad ; \quad \ln([e^-]) = \frac{E^0 F}{RT} \quad ; \quad [e^-] = e^{\frac{E^0 F}{RT}} = \text{const un } E^0 = \text{const.}$$

Nernsta vienādojums naturālā (skaitļa $e = 2,718$) logaritma \ln un decimālā (skaitļa 10) logaritma \lg formā:

$$\ln(a) = \ln(10) \cdot \lg(a) = 2,3 \cdot \lg(a)$$

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

9.1.2. Otrā (korektā) pieeja Nernsta vienādojuma izvedumam

Kad ir iestājies līdzsvars, tad izejvielu un produktu ķīmisko potenciālu summa ir vienāda,

$$\mu_{\text{Red}} + nF = \mu_{\text{Ox}} + n\mu_{e^-} \quad (3)$$

bet katras atsevišķas vielas ķīmiskais potenciāls ir: $\mu = \Delta G^0 + RT \ln(N_A)$, kur N_A ir A vielas koncentrācija molāļās. ΔG^0 ir dotās vielas A standartpotenciāls.

Ķīmiskajā līdzsvarā dotās vielas ir ΔG^0_{Ox} , $\Delta G^0_{e^-}$ un ΔG^0_{Red} .

$$\Delta G^0_{\text{Red}} + RT \ln(N_{\text{Red}}) + nF = \Delta G^0_{\text{Ox}} + RT \ln(N_{\text{Ox}}) + n\Delta G^0_{e^-} + RT \ln(N_{e^-}^n)$$

No šejienes var izteikt elektroda potenciāla lielumu E:

$$E = \frac{\Delta G^\circ_{Ox} + n \cdot \Delta G^\circ_{e^-} - \Delta G^\circ_{Red}}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{N_{Ox} \sum N_{e^-}^n}{N_{Red}} \right) \quad (4)$$

Tīras vielas mola daļa ir $N_A = 1$.

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

$$E = \frac{\Delta G^\circ_{Ox} + n \cdot \Delta G^\circ_{e^-} - \Delta G^\circ_{Red}}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{N_{Ox}}{N_{Red}} \right)$$

Kā redzams, tad standartpotenciāls $E^\circ = \frac{\Delta G^\circ_{Ox} + n \cdot \Delta G^\circ_{e^-} - \Delta G^\circ_{Red}}{nF}$

Pārejot uz molārām koncentrācijām un decimāliem logaritmiem, iegūst:

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (5)$$

Kopumā procesā $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox}^{\Delta n^+} + n e^-$ zaudē $n e^-$ elektronus, tātad šķīduma virzienā tiek pārvietoti Δn^+ pozitīvi lādēti papildu joni. Elektroni $n e^-$ paliek metālā elektronu gāzē. Šāda Δn^+ lādiņa pārvietošanās sistēmā ienes produktos ķīmiskā potenciāla elektrisko elektrona $n e^-$ daļu $n \mu_{\text{elektr}} = -nFE$.

Vienādojumā (5) ietilpstošais elektroda normālpotenciāls ir tā potenciāls attiecībā pret ūdeņraža normālelektrodu, ja visu reakcijā piedalošos vielu koncentrācija [Ox] un [Red] ir vienāda vai tā ir 1 mol/l. (Šādā gadījumā zem logaritma izteiksmes vērtība ir 1, bet $\lg 1 = 0$, tādēļ $E = E^\circ$).

Kā jau teikts iepriekš, par elektrodu sauc elektrolīta šķīdumā iegremdētu metālu. Metāla kristālrežģis sastāv no pozitīviem joniem. Šajā jonu režģī brīvi pārvietojas metālu valences (ārējās čaulas) elektroni, kas ir visiem joniem kopīgi – tā saucamā “elektronu gāze”. Šādas elektronu uzbūves dēļ metāls var izšķīdinātās vielas daļiņām atdot vai no tām pievienot elektronus, tādējādi iegūstot elektrisku lādiņu un potenciālu. Potenciāla rašanās notiek arī tad, ja joni no metāla virsmas pāriet šķīdumā vai arī no šķīduma izgulsnējas uz metāla virsmas.

Viena atsevišķa elektroda potenciāla lielumu eksperimentāli izmērīt nav iespējams – pieslēdzot atsevišķam elektrodam mērinstrumentu, elektriskā ķēde nebūs noslēgta un mērinstruments neko neuzrādīs (sk. 21. att.).

Lai elektriskā ķēde būtu noslēgta, šķīdumā jāiegremdē vēl viens elektrods un jāpieslēdz otrai mērinstrumenta spaiļei (sk. 22. att.). Šādi tiek iegūts galvaniskais elements – divi šķīdumā iegremdēti elektrodi, kas savā starpā savienoti ar metāla vadu. Mērinstruments neuzrādīs atsevišķa elektroda potenciālu, bet gan galvaniskā elementa elektrodzinējspēku (EDS).

9.2. Elektrodu iedalījums pēc to lietošanas veida

Pēc lietošanas veida elektrodus iedala indikatorelektrodos un salīdzināšanas elektrodos jeb standartelektrodos.

Indikatorelektrodi ir elektrodi, kuru potenciāls atkarīgs no tā šķīduma īpašībām, kurā tie iegremdēti (parasti no kāda jona koncentrācijas šķīdumā). Šādus elektrodus var lietot, lai pēc to potenciāla spriestu par attiecīgā jona koncentrāciju.

Salīdzināšanas elektrodi (standartelektrodi, normālelektrodi) ir tādi elektrodi, kuru potenciāls ir konstants. Standartelektrodu uzbūvē parasti ietilpst savs iekšējs šķīdums, kuram nav tiešas saskares ar pētāmo šķīdumu. Šis apstāklis arī nodrošina standartelektrodu potenciāla neatkarību no pētāmā šķīduma īpašībām. Šoselektrodus slēdz galvaniskajos elementos ar indikatorelektrodiem, lai attiecībā pret tiem varētu mērīt indikatorelektrodu potenciālus.

9.3. Elektrodu iedalījums pēc to uzbūves. Potenciāla rašanās un aprēķināšana

Elektrodu iedalījums pēc uzbūves:

- 1) pirmā veida elektrodi,
- 2) otrā veida elektrodi,
- 3) oks/red elektrodi,
- 4) membrānu elektrodi.

9.3.1. Pirmā veida elektrodi. Ūdeņraža normālelektrods

Par elektrodu sauc metālu, kurš iegremdēts savu jonu šķīdumā, piemēram, Cu plāksnīte CuSO_4 šķīdumā, Zn plāksnīte ZnCl_2 šķīdumā, Ag plāksnīte AgNO_3 šķīdumā.

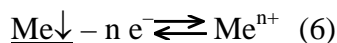
Pirmā veida elektrodus pierakstot apzīmē šādi: Cu/CuSO_4 , Ag/AgNO_3 utt., ar slīpo svītriņu apzīmējot robežvirsmu starp cieto fāzi (metālu) un šķīdumu.

Elektroda potenciāls I veida elektrodam rodas šādi. Uz elektroda virsmas vienlaikus notiek divi pretēji procesi:

- 1) metāla joni, kas atrodas metāla virsmas ārējā slānī, polāro ūdens molekulu iedarbībā var hidratēties un pāriet šķīdumā. Šiem joniem atbilstošie elektroni paliek metāla plāksnītē, tādēļ šāda procesa rezultātā plāksnīte iegūst negatīvu lādiņu (un potenciālu);
- 2) metāla joni no šķīduma var izgulsnēties uz plāksnītes virsmas, un šis process piešķir plāksnītei pozitīvu lādiņu.

Iegremdējot metālu šķīdumā, vienlaikus sākas abi procesi, un pēc kāda laika starp tiem iestājas līdzsvars. Līdzsvara stāvoklis ir atkarīgs gan no metāla aktivitātes, gan no tā jonu koncentrācijas šķīdumā. Aktīvi metāli, piem., Zn, Cd, Ni, Cr u. c. (standartelektrodu rindā atrodas pirms H), savu jonu šķīdumos uzlādējas negatīvi, jo tiem elektroda līdzsvars iestājas, kad daļa metāla virsmas slāņa jonu pārgājuši šķīdumā. Neaktīvs metāls (standartpotenciālu rindā atrodas aiz H), piem., Cu, Hg, Ag, Au, savu jonu šķīdumos uzlādējas pozitīvi, jo tiem līdzsvars iestājas, kad uz elektroda virsmas no šķīduma papildus izgulsnējušies metāla joni.

Pirmāveida elektrodos abus uzelektrodotiekošos procesus apraksta vienādojums:



Šim reakcijas vienādojumam atbilst līdzsvara konstantes izteiksme:

$$K_{\text{līdzsv.}(6)} = [\text{Me}^{n+}] \quad (7)$$

(Cietu vielu koncentrācijas konstantes izteiksmē neraksta.) Ievietojot līdzsvara konstantes izteiksmi Nernsta vienādojuma vispārīgajā formā (3), iegūstam pirmāveida elektroda potenciāla izteiksmi:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg [\text{Me}^{n+}] \quad (8)$$

Piemēram, $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$ elektroda potenciāla izteiksme ir:

$$E = E^0_{\text{Cu}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg [\text{Cu}^{2+}] \quad (8 \text{ a})$$

Elektrodu potenciālu aprēķināšanas piemēri

1. Cinka plāksnīti iegremdējot cinka sāls šķīdumā, iegūst elektrodu, kura potenciāls ir $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,78 \text{ V}$. Aprēķināt cinka jonu koncentrāciju šķīdumā (mol/l), ja $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$.

Atrisinājums

Uzdevumu risina, izmantojot Nernsta vienādojumu $E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg [\text{Me}^{n+}]$

$$\text{Tā kā } E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V un } z = 2, \text{ tad } -0,78 = -0,76 + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$-0,02 = 0,029 \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}} \quad \lg C_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{-0,02}{0,029} = -0,68 \quad C_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-0,68} = 0,21(\text{mol/l}).$$

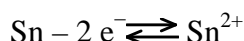
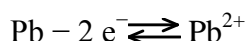
Atbilde: cinka jonu koncentrācija šķīdumā ir 0,21 mol/l.

2. Doti elektrodi ar atšķirīgiem standartpotenciāliem: $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ V}$ un $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ V}$. Svina elektroda standartpotenciāls ir lielāks par alvas elektroda standartpotenciālu. Kādi būs potenciāli, ja svina jonu koncentrācija šķīdumā ir 0,001 mol/l, bet alvas jonu koncentrācija 0,1 mol/l?

Atrisinājums

Aprēķina abu elektrodu potenciālus: $\text{Me} \rightleftharpoons n e^{-} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg [\text{Me}^{n+}]$$



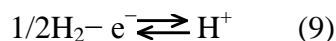
$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg 10^{-3} = -0,22 \text{ V}$$

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg 10^{-1} = -0,17 \text{ V}$$

Atbilde: izmainot elektrolītu koncentrācijas Pb^{2+}/Pb , elektroda potenciāls kļūst mazāks nekā Sn^{2+}/Sn elektroda potenciāls.

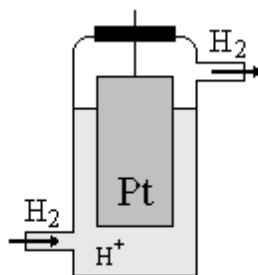
Ūdeņraža elektrods sastāv no platīna (Pt) plāksnītes, kas iegremdēta H^{+} jonus saturošā (parasti H_2SO_4) šķīdumā, kuram cauri burbuļo gāzveida H_2 . Platīna virsma ir speciāli apstrādāta un viegli piesātinās ar ūdeņradi. Tā kā platīns Pt ir ķīmiski inerts, ūdeņraža elektroda īpašības atbilst I veida elektroda īpašībām, t.i., ar ūdeņradi piesātinātajai platīna (Pt) $1/2\text{H}_2$ plāksnītei elektroķīmiski ir tādas īpašības kā plāksnītei, kas veidota no metāliska ūdeņraža H (-253°C temperatūrā ūdeņradis ir šķidrums, bet temperatūrā -260°C tas ir ciets). Šī iemesla dēļ ūdeņraža elektrods ir pirmā veida elektrods.

Ūdeņraža elektroda elektroķīmiskā reakcija pierakstāma šādi:



Šīs reakcijas līdzsvara konstante ir:

$$K_{\text{līdzsv.}} = [\text{H}^{+}] \quad (10)$$



24. attēls. Ūdeņraža elektrods

H_2 gāzei jābūt tīrai, bez piemaisījumiem. Ievietojot 9. izteiksmi Nernsta vienādojumā

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right), \text{ iegūst:}$$

$$E_{\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}_2} + 0,0591 \cdot \lg [\text{H}^{+}] \quad (11)$$

Ūdeņraža elektroda normālpotenciāla lielums starptautiski pieņemts par $0 = E_{\text{H}_2}^0$, jo pret to salīdzina visu pārējo elektrodu potenciālus. Ūdeņraža parciālo spiedienu parasti izvēlas standartapstākļos (1 atm; 25°C):

$$E_{\text{H}_2} = 0,0591 \cdot \lg [\text{H}^+] = -0,0591 \cdot \text{pH} \quad (11a)$$

No 11. izteiksmesredzams, ka ūdeņraža elektrodu var lietot par indikatorelektrodu šķīduma pH noteikšanai. Ielejot ūdeņraža elektroda traukā pētāmo šķīdumu ar nezināmu pH vērtību, un burbuļojot tam cauri ūdeņradī ar parciālo spiedienu 1 atm, ūdeņraža elektroda potenciāls ir atkarīgs tikai no pētāmā šķīduma pH. Praktiskai pH mērīšanai ūdeņraža elektrodu tomēr lieto reti, jo tā ekspluatācijā ir vairākas ievērojamas neērtības:

- 1) nepieciešama speciāla Pt virsmas apstrāde,
- 2) elektrodam nepieciešams tīrs gāzveida H_2 un tas speciāli jāattīra,
- 3) jālieto palīgierīces tīra H_2 uzturēšanai, hermētiski noblīvējot traukus,
- 4) elektroda uzbūve nosaka to, ka tas praktiski nav pārvietojams.

Ja ūdeņraža elektrodā lietojam 1 N H_2SO_4 šķīdumu, iegūst **ūdeņraža normālelektrodu**, jo ūdeņraža jonu koncentrācija tajā ir $[\text{H}^+] = 1 \text{ ekv.mol/l}$, bet elektroda potenciāls ir vienāds ar nulli:

$$E = 0,059 \cdot \lg 1 = 0 \quad (12)$$

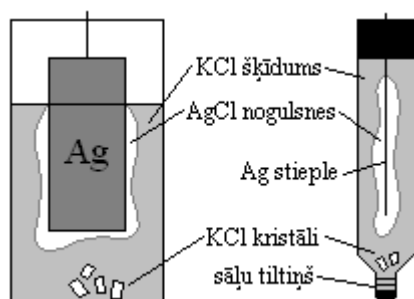
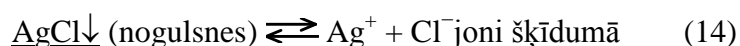
Slēdzot ūdeņraža normālelektrodu galvaniskajā elementā ar pētāmo elektrodu, kura potenciāls nav zināms (E_x), galvaniskā elementa EDS būs vienāds ar pētāmā elektroda potenciālu:

$$\text{EDS} = E_x - E_{\text{H}_2}^{\text{norm.}} = E_x - 0 = E_x \quad (13)$$

Mūsdienās ūdeņraža normālelektrodu lieto reti. Praksē par salīdzināšanas elektrodēm lieto virkni citu elektrodu (sudraba hlorīda, kalomela, Hg/HgO), kuru potenciāli attiecībā pret ūdeņraža normālelektrodu ir konstanti un precīzi zināmi.

9.3.2. Otrā veida elektrodi. Sudraba hlorīda elektrods

Otrā veida elektrods ir elektrods, kas sastāv no metāla, šā metāla nešķīstoša savienojuma un šķīduma, kas satur nogulsnēs ietilpstošos pretējas zīmes jonus (25. att). Tipisks otrā veida elektroda piemērs ir **sudraba hlorīda elektrods**, kas sastāv no sudraba plāksnītes vai stieples, sudraba hlorīda nogulsnēm un šķīduma, kas satur Cl^- jonus (parasti KCl šķīdumu). Šādu elektrodu pieraksta sekojoši: $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$. Lai gan AgCl ir nešķīstošs savienojums, tomēr ļoti nelielā daudzumā tas šķīst ūdenī un iestājas līdzsvars starp nogulsnēm un šķīdumu:



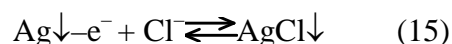
25. attēls. Sudraba hlorīda elektroda uzbūve

Tā rezultātā šķīdumā rodas neliela Ag^+ jonu koncentrācija, tādēļ var uzskatīt, ka elektroda potenciāla rašanās mehānisms ir tāds pats kā I veida elektrodām. Elektriskā lādiņa (un līdz ar to potenciāla) rašanās uz sudraba plāksnītes notiek, iestājoties līdzsvaram starp procesu, kurā sudraba

atomi atstāj savus elektronus uz sudraba plāksnītes un sudraba jonu veidā pāriet no elektroda virsmas šķīdumā, un pretējo procesu, kurā sudraba joni tuvojas plāksnītei un sudraba atomu veidā izgulsnējas uz elektroda virsmas: $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

Tā kā Ag metālu standarta elektrodu potenciālu rindā atrodas aiz ūdeņraža, līdzsvars iestājas, kad uz elektroda ir izgulsnējies noteikts daudzums Ag^+ jonu, tādēļ elektroda lādiņš (un potenciāls) ir pozitīvs.

Būtiskākā II veida elektroda atšķirība no I veida elektroda ir tā, ka Ag^+ joni bez elektroda līdzsvara piedalās vēl otrā – AgCl – šķīšanas līdzsvarā ($\text{AgCl} \downarrow$ (nogulsnes) $\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$), tādēļ Ag^+ jonu koncentrāciju šķīdumā nosaka AgCl šķīdības konstante $K_{\text{AgCl}} = K_{\text{līdzsv.}(14)} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, kas dotajā temperatūrā ir konstants lielums. Cl^- jonu koncentrāciju šķīdumā nosaka izšķīdinātā KCl koncentrācija (no nogulsnēm izšķīdušo Cl^- jonu koncentrāciju var neņemt vērā, jo tā ir niecīga, salīdzinot ar KCl koncentrāciju), tādēļ Cl^- koncentrācija šķīdumā arī ir konstanta (visbiežāk lieto 0,1 N, 1 N vai piesātinātu KCl šķīdumu). Tā kā izteiksmē ($K_{\text{AgCl}} = K_{\text{līdzsv.}(14)} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$) ietilpst divi konstanti lielumi, arī trešais lielums $[\text{Ag}^+]$ – sudraba jonu koncentrācija – nevar brīvi mainīties. Tādēļ no elektroda virsmas šķīdumā papildus nonākušie Ag^+ joni ar Cl^- joniem uzreizveido AgCl nogulsnes, saglabājot konstantu abu jonu koncentrāciju reizinājumu. AgCl elektroda reakcijas elektroķīmiskais vienādojums apvieno abus – elektroda un šķīšanas – līdzsvarus:



Vienādojuma līdzsvara konstantes izteiksme ir:

$$K_{\text{līdzsv.}(16)} = \frac{1}{[\text{Cl}^-]}, \quad (16)$$

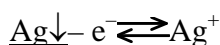
jo cieto vielu koncentrāciju līdzsvara konstantes izteiksmē neraksta. Ievietojot līdzsvara konstantes izteiksmi Nernsta vienādojumā, iegūst AgCl elektroda potenciāla vienādojumu:

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 + 0,0591 \cdot \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = E_{\text{AgCl}}^0 - 0,0591 \cdot \lg [\text{Cl}^-] \quad (17)$$

Tā kā Cl^- jonu koncentrācija ir vienāda ar KCl koncentrāciju, vienādojumu var pierakstīt arī šādi:

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 - 0,0591 \cdot \lg [\text{KCl}] \quad (17 \text{ a})$$

Jāņem vērā, ka sudraba hlorīda elektroda normālpotenciāls ir $E_{\text{AgCl}}^0 = 0,222 \text{ V}$ (25°C), kas skaitliski atšķiras no $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ I veida elektroda normālpotenciāla $E_{\text{Ag}}^0 (+0,799\text{V})$, jo $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ elektrodam ir cits elektroķīmiskās reakcijas vienādojums:



AgCl elektrods ir mūsdienās visbiežāk lietotais salīdzināšanas elektrods. Plaši kā salīdzināšanas elektrods tiek lietots arī kalomela (Hg_2Cl_2) elektrods $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$, kura elektroķīmiskā reakcija ir:



Potenciāla izteiksme ir analoga AgCl elektrodam:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - 0,0591 \cdot \lg [\text{KCl}] \quad (18)$$

Abus normālpotenciālus saista sakarība:

$$E_{\text{AgCl}}^0 = E_{\text{Ag}}^0 + 0,0591 \cdot \lg K_{\text{AgCl}} \quad (19)$$

9.3.3. Oks/red elektrods un tā potenciāls

Oks/red sistēmu veido vielas divas formas, kuras pāriet viena otrā, pievienojot vai atdodot elektronus, piemēram, oks/red sistēmu veido Fe^{3+} un Fe^{2+} joni: $\text{Fe}^{2+} - e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$.

Oks/red sistēmas formu savstarpējā pārejā var piedalīties arī H^+ joni un ūdens molekulas, piemēram, oks/red sistēmā $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$. $\text{SO}_3^{2-} - 2e^- - \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

To oks/red sistēmas formu, kura pāriet otrā, atdodot elektronus, sauc par oks/red sistēmas reducēto formu, bet to, kura pāriet otrā, elektronus pievienojot, par oksidēto formu. Piemēram, oks/red sistēmas $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ oksidētā forma ir SO_4^{2-} jons, bet reducētā forma ir SO_3^{2-} jons.

Vispārīgas oks/red sistēmas formu savstarpējo pāreju apraksta vienādojums:



Sistēmas oksidētā forma ($[\text{Ox}]^c \cdot [\text{H}^+]^b$) satur oksidētāju O_x un ūdeņraža jonus H^+ , sistēmas reducētā forma $[\text{Red}]^a$ satur reducētāju Red,

a, b, c – vienādojuma koeficienti,

n – elektronu skaits, kas piedalās reakcijā.

Oks/red elektrods rodas, ja oks/red sistēmas šķīdumā iegremdē platīna plāksnīti, tā pieraksts $\text{Pt}|\text{Ox}, \text{Red}$. Platīns ir inerts metāls, tā joni no plāksnītes šķīdumā nepāriet. Oks/red elektrodā Pt plāksnīte kalpo par elektronu pārnēsēju no reducētās formas uz oksidēto.

Oks/red elektroda potenciāla rašanās skaidrojama sekojoši. Reducētā forma (**Red**), pienākot pie Pt virsmas, atdod tai elektronus ne^- , pārvēršoties oksidētajā formā, t. i., reducētā forma uz elektroda virsmas realizē vienādojuma ($a\text{Red} - ne^- + b/2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons c\text{Ox} + b\text{H}^+$) tiešo reakciju. Šīs reakcijas rezultātā Pt plāksnīte saņem papildus elektronus ne^- , iegūstot negatīvu lādiņu (un potenciālu). Oksidētā forma turpretī, nonākot pie Pt virsmas, izrauj no tās elektronus ne^- un pārvēršas reducētajā formā, t. i., realizē vienādojuma ($a\text{Red} - ne^- + b/2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons c\text{Ox} + b\text{H}^+$) pretreakciju. Izraujot elektronus ne^- no Pt virsmas, **Ox** forma piešķir tai pozitīvu lādiņu (potenciālu). Kāredzams no izklāsta, oks/red elektroda potenciāls (jeb sistēmas oks/red potenciāls) raksturo tikai oks/red sistēmu un tās līdzsvaru ar brīvo elektronu piedalīšanos ne^- .

Elektroķīmiskā reakcija, kas notiek uz elektroda virsmas, ir reakcija (20), tātad oks/red potenciāla aprēķināšanai Nernsta vienādojumā ($E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$) jāievieto šīs reakcijas līdzsvara konstantes izteiksme. (Principā līdzsvara konstantes izteiksmē būtu jāraksta arī H_2O , bet atšķaidītos šķīdumos ūdens koncentrācija ir konstants lielums $[\text{H}_2\text{O}] = 996/18$ un to ietver līdzsvara konstantes vērtībā).

$$K_{\text{līdzsv.}(24)} = \frac{[\text{Ox}]^c \cdot [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^a} \quad (21)$$

Nernsta vienādojumu oks/red elektrodam (to sauc arī par Petersa vienādojumu) iegūst, ievietojot 21. izteiksmi izteiksmē $E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$

$$E_{\text{oks/red}} = E^0_{\text{oks/red}} + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{[\text{Ox}]^c \cdot [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^a} \right)$$

Piemēram, oks/red sistēmas $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ potenciāla izteiksme ir:

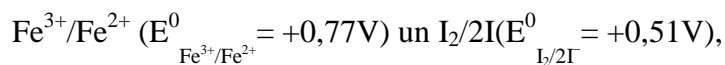
$$E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} \right)$$

Oks/red sistēmas standartpotenciāls $E^0_{\text{oks/red}}$ ir tās potenciāls, ja visu reakcijā piedalošos vielu formu un jonu koncentrācija, t. i., $([\text{Ox}]^c \cdot [\text{H}^+]^b) = [\text{Red}]^a$, ir vienāda vai arī ir 1 mol/l.

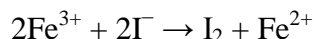
Oks/red sistēmas normālpotenciāla zīmi un skaitlisko vērtību nosaka Ox un Red formu īpašības un vielu koncentrācijas $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$, $[\text{H}^+]$. Ja sistēmas Ox forma ir stiprs oksidētājs,

pārsvarā būs process, kas piešķir elektrodam pozitīvu lādiņu (sk. iepriekš), tādēļ, jo stiprāks oksidētājs ir sistēmas Ox forma, jo pozitīvāks ir sistēmas normālpotenciāls. Ja sistēmas Red forma ir stiprs reducētājs, pārsvarā būs process, kas piešķir elektrodam negatīvu lādiņu. Jo stiprāks reducētājs ir sistēmas Red forma, jo negatīvāks ir sistēmas normālpotenciāls.

Izklāstīto apsvērumu dēļ oks/red sistēmas normālpotenciālu lieto, lai salīdzinātu dažādu oksidētāju vai reducētāju stiprumu. Salīdzinot, piemēram, oks/red sistēmas



redzams, ka dzelzs oks/red sistēmas normālpotenciāls ir lielāks. Tas nozīmē, ka Fe^{3+} jons ir spēcīgāks oksidētājs nekā I_2 . Savukārt I^- ir spēcīgāks reducētājs nekā Fe^{2+} . Sajaucot abas oks/red sistēmas kopā, notiks reakcija starp stiprāko oksidētāju Fe^{3+} un stiprāko reducētāju I^- , kuras rezultātā radīsies vājākais oksidētājs I_2 un vājākais reducētājs Fe^{2+} :



Tāpat oks/red potenciāls kalpo par kritēriju oksidēšanās-reducēšanās reakciju virziena noteikšanai.

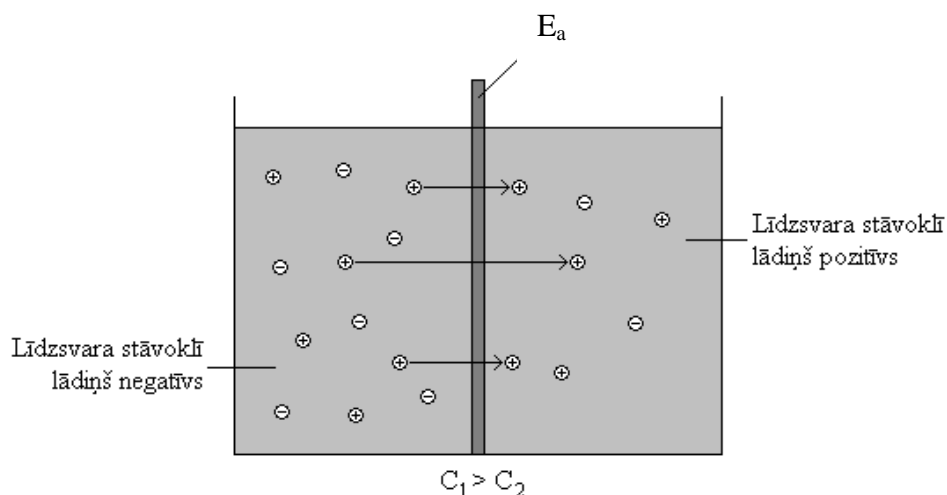
Oks/red potenciālu ietekmējošie faktori:

- 1) $([\text{Ox}]^c \cdot [\text{H}^+]^b)/[\text{Red}]^a$ formu un jonu koncentrāciju attiecība – jo tā lielāka, jo lielāks oks/red potenciāls E ↑;
- 2) $[\text{H}^+]^b$ jonu koncentrācija (ja tie piedalās reakcijā) – pieaugot $[\text{H}^+]$, oks/red potenciāls E ↑ pieaug;
- 3) oks/red sistēmā ietilpstošā oksidētāja un reducētāja stiprums – tie nosaka standartpotenciāla E^0 lielumu.

9.3.4. Membrānu elektrodi un membrānas potenciāls

Membrānas potenciāls rodas, ja divus šķīdumus, kas satur vienu un to pašu elektrolītu dažādā koncentrācijā, atdala ar membrānu, kurā ir jonu kanāli. Ir zināmi protonu (H^+), Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- kanāli.

Membrānas potenciāla rašanās (sk. 26. att.): $^1\text{H}^+ \rightleftharpoons ^2\text{H}^+$



26. attēls. Membrānas potenciāla rašanās

Ja membrāna laiž cauri tikai katjonus, tad potenciāla rašanās mehānisms ir sekojošs. Koncentrācijas atšķirības dēļ sāksies katjonu difūzija no koncentrētākā šķīduma cauri membrānai uz atšķaidītāko. Tā kā anjoni nevar difundēt kopā ar katjoniem – tos nelaiž cauri membrāna,

atšķaidītākajā šķīdumā radīsies pozitīvo lādiņu pārsvars, bet koncentrētākajā – negatīvo lādiņu pārsvars, līdz ar to radot potenciālu starpību starp membrānas pusēm.

Pozitīvo jonu pāreja no koncentrētākā šķīduma uz atšķaidītāko nevar turpināties ilgi, jo tos pievelk atpakaļ koncentrētākā šķīduma negatīvais lādiņš. Šī iemesla dēļ pēc neliela katjonu daudzuma pārejas uz atšķaidītāko šķīdumu iestājas līdzsvars – cik pozitīvo jonu laika vienībā difūzijas ceļā pāriet no koncentrētākā šķīduma, tik – atgriežas atpakaļ.

Ja membrāna laiž cauri tikai anjonus, potenciāla rašanās mehānisms ir analogs, bet tā zīme – pretēja.

$$K_{\text{līdzsv}} = \frac{[{}^2H^+]}{[{}^1H^+]}; E_{\text{membr.}} = \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{[{}^2H^+]}{[{}^1H^+]} \right) \quad (22)$$

Par membrānas potenciālu sauc potenciālu starpību starp membrānas pusēm līdzsvara stāvoklī. Membrānas potenciālu aprēķina no izteiksmes:

$$E_{\text{membr.}} = \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{C_2}{C_1} \right) \quad (23)$$

kur:

n – difundējošā jona lādiņš, piemēram, H^+ ;

C_2 un C_1 – šķīdumu koncentrācijas ($C_1 > C_2$), $E_{\text{membr.}} < 0$ (negatīvs).

Mūsdienu šūnu membrānu pētījumi rāda, ka ūdeņraža jonu atšķirīgo koncentrāciju dēļ rodas protonu radītais potenciāls ar membrānu atdalītos šķīdumos. Ir noskaidrots, ka protonu radītais potenciāls kalpo par enerģijas avotu visām dzīvās sistēmas darbības jomām: ķīmiskai, osmotiskai, mehāniskai, kā arī ir siltuma avots.

Dzīvās šūnās (sevišķi nervu sistēmas šūnās) svarīga loma ir atšķirīgas koncentrācijas K^+ un Na^+ joniem šūnas iekšpusē un ārpusē. Tāpēc šie joni ir potenciālu nosakošie joni nervu sistēmas šūnās. Atbilstoši koncentrācijas gradientam, K^+ un Na^+ joni patvaļīgi iziet caur membrānu pa jonu kanāliem. Šūnu membrānas selektīvā caurlaidība un K^+ , Na^+ un citu jonu atšķirīgā aktivitāte membrānas abās pusēs rada membrānas potenciālu.

Šūnu membrānas jonu caurlaidībai mainoties, tiek traucēta šūnu darbība. Tas var notikt, piemēram, organismā iekļūstot indēm. Indes iedarbību uz nervu šūnu var izskaidrot ar Na^+ jonu kanālu bloķēšanu, kā rezultātā nerodas potenciāls un netiek pārvadīts nervu impulss.

Muskuļu un citu šūnu biomembrānu pētījumi rāda, ka, atveroties Ca^{2+} kanāliem un Ca^{2+} joniem nokļūstot šūnas iekšpusē, tiek izraisīta muskuļu saraušanās vai sekrētu izdalīšanās.

Ar membrānu potenciālu ģenerēšanu ir saistīta sirds, smadzeņu, muskuļu darbība. Elektriskos potenciālus, kas rodas sirds darbības rezultātā, var reģistrēt ar elektrokardiogrāfu. Elektrokardiogramma ir viens no sirds darbību raksturojošiem paņēmieniem. Smadzeņu bioelektriskos potenciālus reģistrē uz elektroencefalogrammas, muskuļu – uz elektromiogrammas, kuņģa – uz elektrogastrogrammas utt.

9.4. Stikla elektroda izmantošana šķīduma pH noteikšanai

Stikla elektrodus ir mūsdienās visbiežāk lietotais elektrodus šķīduma pH noteikšanai. Tas pieskaitāms membrānu elektrodiem, bet tā potenciāls rodas atšķirīgi no iepriekš aprakstītā. Stikla elektroda potenciāla rašanās izskaidrojama sekojoši.

Stikla sastāvā ietilpst silīcijskābes anjoni SiO_3^{2-} . Izturot plānu stikla membrānu šķīdumā ar H^+ jonu (piemēram, koncentrētā HCl), stikla virsmā esošie silīcijskābes anjoni piesaista H^+ jonus no šķīduma. Silīcijskābe ir ūdenī nešķīstoša skābe un ļoti vājš elektrolīts; iestājas līdzsvars starp H^+ joniem šķīdumā un silīcijskābes anjoniem SiO_3^{2-} un silīcijskābi H_2SiO_3 membrānas virsmā.

Anjonu SiO_3^{2-} atrašanās no stikla virsmas nenotiek, jo tie veido stikla karkasu. Līdz ar to izšķir iekšējo virsmas līdzsvaru un ārējo membrānas virsmas līdzsvaru.

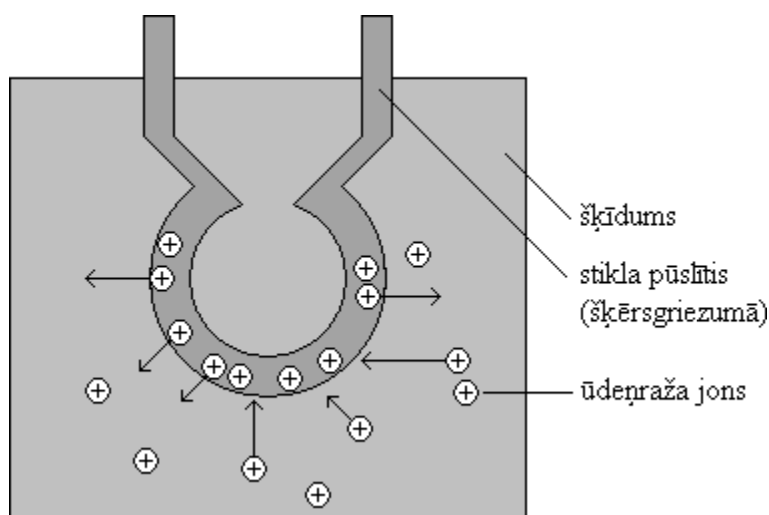


$$K_{\text{iekš.}} = \frac{1}{[\text{H}^+_{\text{iekš.}}]}; \quad K_{\text{ārēj.}} = [\text{H}^+_{\text{ārēj.}}]; \quad K_{\text{iekš.}} \cdot K_{\text{ārēj.}} = K_{\text{membr.}} = \frac{[\text{H}^+_{\text{ārēj.}}]}{[\text{H}^+_{\text{iekš.}}]}$$

$$E_{\text{membr.}} = \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{[\text{H}^+_{\text{ārēj.}}]}{[\text{H}^+_{\text{iekš.}}]} \right) \quad (24)$$

Ja H^+ jonu koncentrācija membrānas ārpusē mainās, tad šķīdumā, kurā H^+ koncentrācija ir mazāka, veidojas pozitīvāks lādiņš un membrānas potenciāls $E_{\text{membr.}}$ ir mērāms.

Praktiski lietojama stikla elektroda uzbūves shēma parādīta 27. attēlā. Stikla caurulītes galā ir izveidots plāns stikla pūslītis, kas kalpo par stikla membrānu. Stikla elektroda iekšpusē ieliets HCl šķīdums ar zināmu koncentrāciju. Elektrodu iegremdējot jebkurā pētāmajā šķīdumā, pētāmais šķīdums nonāk kontaktā ar stikla membrānas ārpusi.



27. attēls. Stikla elektroda uzbūves shēma

Lai realizētu elektrisku kontaktu ar stikla elektroda iekšējo šķīdumu, tajā jāiegremdē metāla plāksnīte vai stieple, taču tas izraisa vēl vienas potenciālu starpības rašanos – tā rodas starp metāla virsmu un šķīdumu. Lai elektroda kopējais potenciāls būtu atkarīgs tikai no ārējā – pētāmā šķīduma pH, potenciālam starp metālu un iekšējo šķīdumu jābūt konstantam un labi zināmam lielumam. To panāk, par elektroda materiālu izvēloties Ag un ievadot elektroda iekšpusē AgCl nogulsnes. Ag stieple, AgCl nogulsnes un šķīdumā esošā HCl kopā veido AgCl elektrodu, kura potenciāls ir konstants.

Kopējais stikla elektroda potenciāls sastāv no 3 daļām:

- 1) elektroda iekšpusē izveidotā AgCl elektroda potenciāla;
- 2) stikla iekšējās virsmas potenciāla;
- 3) stikla ārējās virsmas potenciāla.

Sudraba hlorīda elektroda potenciāls ir konstants, arī stikla iekšējās virsmas potenciāls ir konstants, jo iekšējā šķīdumā HCl koncentrācija nemainās. Vienīgais mainīgais lielums stikla elektroda potenciālā ir stikla ārējās virsmas potenciāls – to nosaka $\text{H}^+_{\text{ārēj.}}$ jonu koncentrācija ārējā (pētāmajā) šķīdumā.

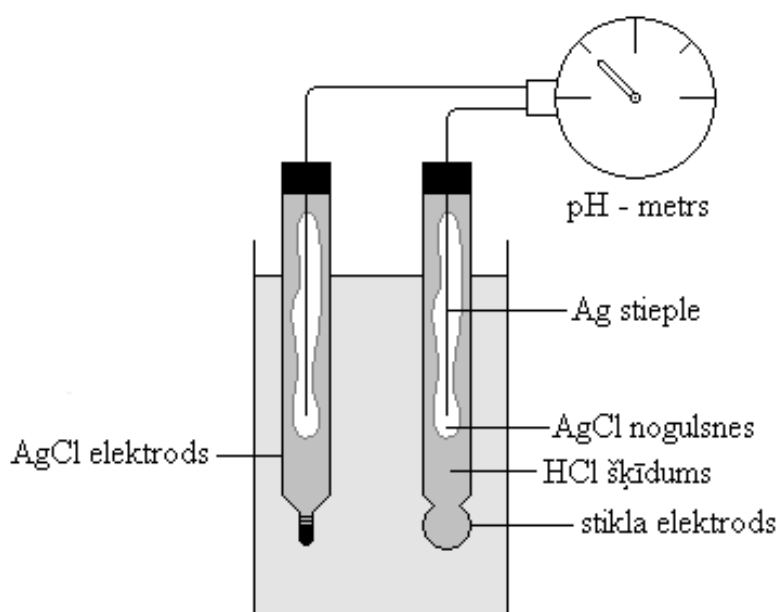
$$E_{st.} = E_{AgCl} + E_{st.iekš.} + E_{st.ārēj.} + E_{AgCl \text{ ārēj.}} = E_{const.} + E_{st.ārēj.} = E_{const.} + E_{st.ārēj.} = \\ = E_{const.} + 0,0591 \cdot \lg [H^+_{\text{ārēj.}}] = E_{const.} - 0,0591 \cdot pH_{\text{ārēj.}} \quad (25)$$

$$E_{const.} = E_{AgCl} + E_{st.iekš.} + E_{AgCl \text{ ārēj.}} \quad (26)$$

pH praktiskai mērīšanai pētāmajā šķīdumā, kura pH nav zināms, iegremdē stikla elektrodu un kādu salīdzināšanas elektrodu, parasti AgCl elektrodu. Izveidojušos galvanisko elementu pieslēdz pH-metra spailēm. pH-metra galvenā daļa ir līdzsprieguma pastiprinātājs, ar kura palīdzību pastiprina un pārvērš pH vienībās potenciālu starpību (EDS).

pH mērīšanai ar stikla elektrodu ir vairākas būtiskas priekšrocības, salīdzinot ar citām pH noteikšanas metodēm:

- 1) stikla elektrodus 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.



28. attēls. Šķīduma pH mērīšana ar stikla elektrodu

9.5. Difūzijas potenciāla rašanās galvaniskajos elementos un tā novēršana

Kā jau minēts iepriekš, atsevišķa elektroda potenciālu nav iespējams izmērīt, jo ar vienu elektrodu un mērinstrumentu nav iespējams noslēgt elektrisko ķēdi.

Šā iemesla dēļ pētāmo elektrodu, kura potenciāls jānosaka, slēdz galvaniskajā elementā ar kādu standartelektrodu un mēra potenciālu starpību starp elektrodiem (galvaniskā elementa EDS).

Pētāmā elektroda potenciālu atrod no izteiksmes ($E_I = E_{DS} + E_{II}$), zinot standartelektroda potenciālu un izmērīto EDS vērtību. Par standartelektrodu parasti izmanto kādu II veida elektrodu, kuram ir savs iekšējs šķīdums. Lai elektriskā ķēde būtu noslēgta, starp pētāmo šķīdumu un standartelektroda iekšējo šķīdumu jārada elektrisks kontakts. Kontakts var radīt, piemēram, ievietojot starp šķīdumiem porainu starpsienu, kaslaiž cauri jonus, bet neļauj šķīdumiem sajaukties. Izrādās, ka šādā situācijā uz robežvirsmas starp abiem šķīdumiem rodas grūti kontrolējama potenciālu starpība, ko sauc par difūzijas potenciālu E_{dif} .

Par **difūzijas potenciālu** sauc potenciālu, kas rodas uz divu šķīdumu robežvirsmas, ja tie ir viena un tā paša elektrolīta šķīdumi ar dažādām koncentrācijām vai dažādu elektrolītu šķīdumi, kas atšķiras ar katjonu un anjonu kustīgumu.

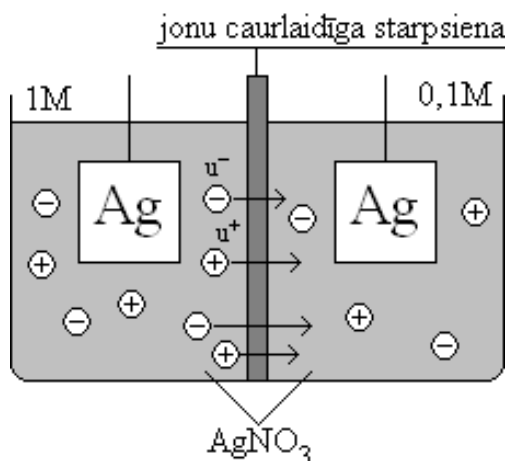
Difūzijas potenciāls EDS mērījumos summējas klāt pie galvaniskā elementa EDS un rada nepareizu mērījumu rezultātu:

$$EDS = |E_1 - E_2 + E_{dif}| \quad (27)$$

Lai mērījumu rezultāts tiešām būtu abu elektrodu potenciālu starpība, jāpanāk, lai $E_{dif} = 0$.

Apskatīsim difūzijas potenciāla rašanos pašā vienkāršākajā gadījumā, ja ar starpsienu atdalīti divi viena un tā paša elektrolīta šķīdumi un atšķiras tikai to koncentrācija.

29. attēlā redzamā trauka abās pusēs atrodas $AgNO_3$ šķīdumi, kuru koncentrācija ir atšķirīga. Koncentrācijas atšķirības dēļ caur starpsienu sāksies Ag^+ un NO_3^- jonu difūzija no koncentrētākā šķīduma uz atšķaidītāko. Vienas zīmes joniem (parasti katjoniem) piemīt lielāks kustīgums nekā otras zīmes joniem, tādēļ tie difundē ātrāk un uzlādē atšķaidītāko šķīdumu ar savas zīmes lādiņu, kurš savukārt kavē tādas pašas zīmes jonu tālāku difūziju (pozitīvi uzlādēta šķīduma slānis atgrūž tuvojošos pozitīvos jonus). Koncentrētākajā šķīdumā savukārt rodas "lēnāko" jonu pārkums, un tas iegūst attiecīgas zīmes lādiņu (t.i., ja kustīgākie ir katjoni, atšķaidītākais šķīdums uzlādējas pozitīvi, bet koncentrētākais – negatīvi).



29. attēls. Difūzijas potenciāla rašanās starp dažādas koncentrācijas $AgNO_3$ šķīdumiem

Pretējo lādiņu dēļ starp abiem šķīdumiem rodas potenciālu starpība – difūzijas potenciāls, kuru šajā visvienkāršākajā gadījumā aprakstvienādojums:

$$E_{dif} = \frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \cdot \lg \left(\frac{C_1}{C_2} \right) \quad (28)$$

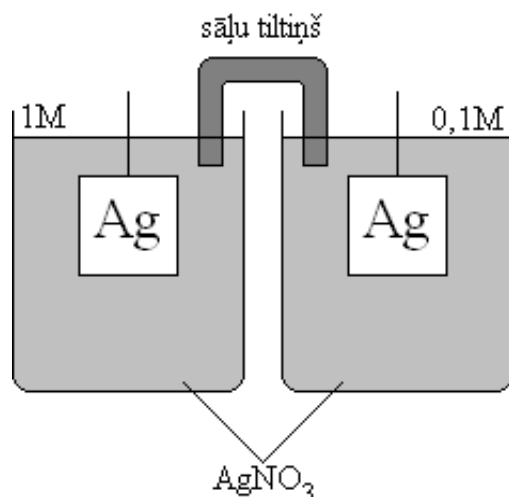
kur:

U_+ , U_- – katjona un anjona kustīgums, cm/sV;
 C_1, C_2 – šķīdumu koncentrācijas ($C_1 > C_2$)

Kā redzams, E_{dif} pieaug, palielinoties jonu kustīguma atšķirībai ($U_+ - U_-$) un koncentrāciju attiecībai (C_1/C_2). Taču difūzijas potenciāla E_{dif} parasti nepārsniedz 0,1 V.

Ja šķīdumi starpsienas abās pusēs satur dažādus elektrolītus, E_{dif} lielumu aprēķināt nav iespējams.

Difūzijas potenciāla novēršana. Difūzijas potenciāls būs vienāds ar nulli, ja katjonu un anjonu kustīgums ir vienāds: $U_+ = U_-$, t. i., ja $U_+ - U_- = 0$. Lai to panāktu, elektrisko kontaktu starp šķīdumiem realizē ar t.s. sāļu tiltiņu – U-veida caurulīti, kurā iepildīts ar KCl (ar KNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4OH) piesātināts agara vai želatīna receklis.



30. attēls. Difūzijas potenciāla novēršana ar sāļu tiltiņu

Lādiņa pārnesanu no viena šķīduma uz otru veic K^+ un Cl^- joni, kuru kustīgums ir vienāds, tādēļ $E_{dif} = 0$. Mūsdienu rūpnieciski ražotajiem standartelektrodiem sāļu tiltiņš tiek iemontēts elektroda apakšējā daļā, lai elektrodu varētu tieši iegremdēt pētāmajos šķīdumos.

Bioloģiskās sistēmās difūzijas potenciāls parādās mehānisku šūnu bojājumu gadījumos. No bojājuma skartās vietas joni pārvietojas uz starpsūnu šķīdumu, radot difūzijas potenciālu.

9.6. Potenciometriskā titrēšana

Elektroda potenciāla atkarību no kādas vielas (jona) koncentrācijas šķīdumā var izmantot šīs vielas koncentrācijas kvantitatīvai noteikšanai. Nosakot vielas koncentrāciju, potenciometriski titrējot, jāizvēlas tāds indikatorelektrods, kura elektroķīmiskajā reakcijā piedalās šī viela. Tādā gadījumā indikatorelektroda potenciāls būs atkarīgs no analizējamās vielas koncentrācijas.

Pievienojot analizējamās vielas šķīdumam titrantu, ar kuru reaģējot analizējamā viela izlietojas, indikatorelektroda potenciāls mainīsies. Kad titrants būs pielikts ekvivalentā daudzumā, respektīvi, visa analizējamā viela būs izlietota, notiks indikatorelektroda potenciāla straujas izmaiņas – **potenciāla lēciens**. Potenciāla lēciens kalpo ekvivalences punkta konstatēšanai.

Potenciometrisko titrēšanu izmanto:

- 1) ja nav piemērota krāsu indikatora ekvivalences punkta konstatēšanai;
- 2) ja analizējamais šķīdums ir duļķains vai krāsains (resp., indikatora krāsas pāreju nevar saskatīt);
- 3) ja vienlaicīgi jānosaka vairāku līdzīgu vielu, piemēram, aminoskābju, koncentrācija.

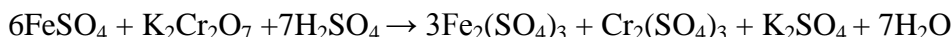
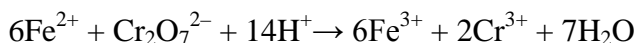
Potenciometriskajai titrēšanai lietojamoindikatorelektrodu varianti:

- 1) **oks/red sistēmu titrēšanai:** iegremdējot jebkuras oks/red sistēmas šķīdumā Pt elektrodu, izveidojas oks/red elektrods, kura potenciāls ir atkarīgs no oks/red sistēmas formu koncentrācijas, tādēļ oksidētāju noteikšanā potenciometriskā titrēšana ir praktiski universāla metode. Grūtības rodas vienīgi gadījumos, kad oks/red sistēmas formu savstarpējās pārejas reakcija notiek lēni;
- 2) **neitralizācijas metodei, t.i., skābju titrēšanai ar sārmu un bāzu titrēšanai ar skābi:** titrēšanas gaitā mainās H^+ jonu koncentrācija, tādēļ par indikatorelektrodu izmanto stikla elektrodu;
- 3) **metālu jonu titrēšanai ar trilonu B (kompleksonometrija)** par indikatorelektrodu izmanto Hg elektrodu, jo Hg joni arī veido kompleksu ar trilonu B. Metode nav universāla, to var izmantot tikai atsevišķos gadījumos;

- 4) **nogulsnēšanas metode:** lietojot Ag elektrodu, var titrēt visus anjonus, kas ar Ag^+ joniem veido nogulsnes, piemēram, Cl^- , Br^- , I^- , jonus. Veidojas attiecīgi AgCl , AgBr un AgI II veida elektrodi, kuru potenciāls ir atkarīgs no atbilstošā halogenīda jona koncentrācijas;
- 5) mūsdienās **daudzu jonu noteikšanai** ir izveidoti speciāli jonoselektīvie elektrodi, kuru potenciāls ir atkarīgs no attiecīgā jona koncentrācijas.

9.6.1. Oksidētāju un reducētāju potenciometriskā titrēšana (Fe^{2+} noteikšana, titrējot ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ šķīdumu)

Titrējot Fe^{2+} jonus ar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ joniem, notiek reakcija:

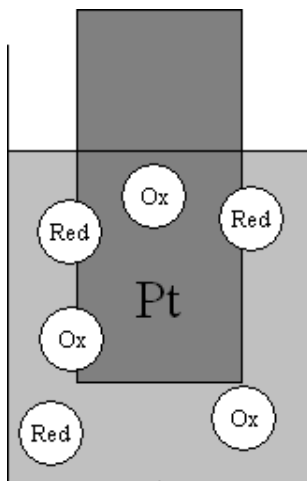


Reakcijas rezultātā Fe^{2+} jonu daudzums samazinās un šķīdumā rodas Fe^{3+} un Cr^{3+} joni. Līdz ekvivalences punktam šķīdumā atrodas Fe^{2+} joni, kas vēl nav izreaģējuši, kā arī Fe^{3+} un Cr^{3+} joni, kas radušies reakcijas rezultātā. Šķīdumā vēl nav $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jonu, jo viss pieliktais šo jonu daudzums ir pārvērties Cr^{3+} jonus. Līdz ar to šķīdumā ir tikai viena oks/red sistēma $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Šīs oks/red sistēmas potenciālu apraksta vienādojums:

$$E_{\text{oks/red}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0591 \cdot \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

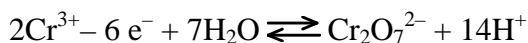
Titrēšanas gaitā, palielinoties pieliktā $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jona daudzumam, samazinās Fe^{2+} koncentrācija un pieaug Fe^{3+} koncentrācija, tādēļ $E_{\text{oks/red}}$ (un līdz ar to galvaniskā elementa EDS) lēni pieaug. Ekvivalences punktā visi Fe^{2+} joni ir oksidēti par Fe^{3+} joniem, tādēļ pēc ekvivalences punkta Fe^{2+} jonu šķīdumā vairs nav un dzelzs oks/red sistēma vairs nevar noteikt elektroda potenciālu. Ar pirmo pārākumā pielikto $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ šķīduma pilienu maisījumā parādās $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ joni. Tagad šķīdumā ir Cr^{3+} un Fe^{3+} joni, kas radušies reakcijā ($6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$), un $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ joni no pārākumā pieliktā titranta. Šķīdumā ir radusies hroma oks/red sistēma $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$, kura ar Pt plāksnīti veido oks/red elektrodu.

Potenciometriski titrējot reducētāju ar oksidētāju, par indikatorelektrodu lieto platīna elektrodu – Pt plāksnīti, kura ar šķīdumā esošām oks/red sistēmām (pirms ekvivalences punkta $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, pēc ekvivalences punkta $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$) veido oks/red elektrodus. Par salīdzināšanas elektrodu lieto AgCl elektrodu. Galvaniskā elementa EDS mērīšanai izmanto potenciometru. Galvaniskā elementa EDS būs $\text{EDS} = E_{\text{oks/red}} - E_{\text{AgCl}}$. Tā kā $E_{\text{AgCl}} = \text{const.}$, EDS izmaiņas raksturs ir tāds pats kā $E_{\text{oks/red}}$ izmaiņas raksturs.



31. attēls. Platīna elektroda uzbūves shēma

Hroma oks/red sistēmas formu savstarpējo pāreju apraksta vienādojums:



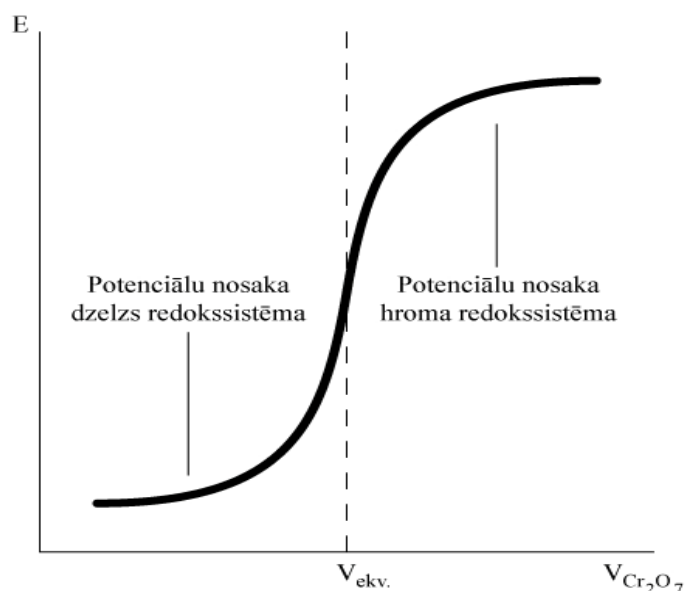
Dotās reakcijas līdzsvara konstantes izteiksme ir:

$$K_{\text{līdzsv.}(34)} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Tādēļ oks/red elektroda potenciālu apraksta vienādojums:

$$E_{\text{oks/red}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,0591}{6} \cdot \lg \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

Ekvivalences punktā, nomainoties oks/red sistēmai, notiek strauja elektroda potenciāla izmaiņa, t. s. potenciāla lēciena. Lēciena cēlonis ir būtiskā atšķirība starp sistēmu oks/red normālpotenciāliem (šīnī gadījumā $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{ V}$ un $E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = +1,36\text{ V}$). Pēc ekvivalences punkta, turpinot pievienot dihromāta jonus, oks/red elektroda potenciāls turpina lēni pieaugt, jo, palielinoties šo jonu koncentrācijai, pieaug $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ un Cr^{3+} attiecība. Ekvivalences punktu konstatē pēc potenciāla lēciena viduspunkta.



32. attēls. Potenciometriskās titrēšanas līkne, titrējot Fe^{2+} ar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

9.6.2. Skābju un bāzu potenciometriskā titrēšana

Potenciometriski titrējot skābes ar sārmu vai bāzes ar stipru skābi, par indikatorelektrodu lieto stikla elektrodu, kura potenciāls ir atkarīgs no H^+ jonu koncentrācijas šķīdumā, t. i., no šķīduma pH. Stikla elektrodu slēdz galvaniskajā elementā ar AgCl salīdzināšanas elektrodu. Sudraba hlorīda elektroda potenciāls ir konstants, tādēļ izveidotā galvaniskā elementa EDS ir atkarīga tikai no stikla elektroda potenciāla izmaiņām. Stikla elektroda potenciālu savukārt nosaka tikai šķīduma pH, tādēļ kā mērinstrumentu izmanto pH-metru pH mērīšanas režīmā, EDS vietā uzreiz nolasa šķīduma pH vērtību.

Titrē, pa porcijām pievienojot titrantu – sārmu (ja nosaka skābes koncentrāciju) vai stipru skābi (ja analizējamā viela ir bāze). Pēc katras titranta porcijas pievienošanas nolasa šķīduma pH un pievienotā titranta tilpumu (ml), konstruē grafiku $\text{pH} = f(V_{\text{titranta}})$.

Ekvivalences punkta tuvumā, t. i., kad visa nosakāmā viela ir izreaģējusi, notiek pH lēcienveida izmaiņa. Titrēšanas līknes gaita, nosakot stipru skābi vai bāzi, ir atšķirīga.

Potenciometriskās titrēšanas līkne, nosakot stipru skābi ar sārmu vai stipru bāzi ar skābi. Analizējot stipru skābi (HCl), to titrē ar sārmu (NaOH). Stipras bāzes titrēšanas līknē pH izmaiņas cēloņi ir analogi, bet līknes gaita pretēja. Titrējot HCl ar NaOH, pirms ekvivalences punkta šķīdumā ir neizreaģējusi HCl.

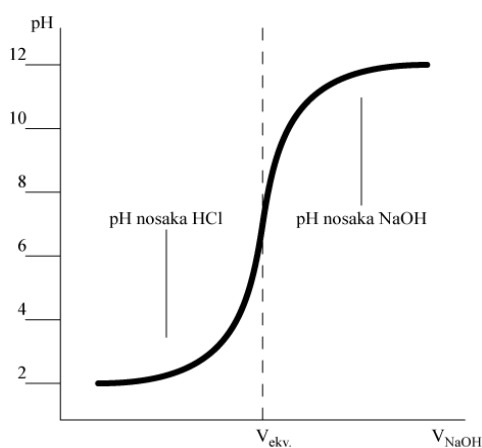
Atšķaidīta stipras skābes šķīduma pH apraksta vienādojums:

$$\text{pH} = -\lg \text{H}^+ = -\lg C_{\text{N sk.}} \quad (29)$$

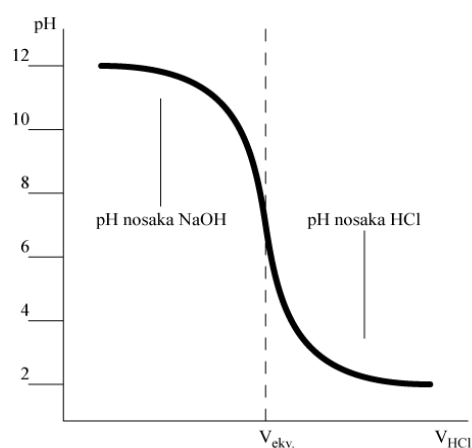
kur:

$C_{\text{N sk.}}$ – skābes normālā koncentrācija (ekv.mol/l).

Pievienojot skābes šķīdumam sārmu, skābes koncentrācija samazināsies un šķīduma pH pieaugs. Šis pH pieaugums būs lēns, jo pH izteiksmē ieiet logaritms no skābes koncentrācijas, tādēļ, lai pH izmainītos par 1 vienību, koncentrācijai jāmainās 10 reizes ($\lg 10 = 1$).



33.a attēls.



33.b attēls.

Titrēšanas līknes, potenciometriski titrējot:
a – stipru skābi ar sārmu, b – sārmu ar stipru skābi

Ekvivalences punktā visa skābe ir izreaģējusi ar sārmu. Pieliekot pārākumā 1 pilienu sārna šķīduma, šķīduma pH jau noteikts sārna pārākums. Sārma šķīdumā pH apraksta vienādojums:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C_{\text{N sārma}} \quad (30)$$

kur:

$C_{\text{N sārma}}$ – sārma normālā koncentrācija (ekv.mol/l).

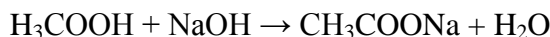
Mainoties vielai, kas nosaka šķīduma pH, ekvivalences punkta tuvumā notiek lēcienveida pH izmaiņa. Par to var pārliecināties no šāda skaitliska piemēra. Pieņem, ka līdz ekvivalences punktam vēl jāpievieno 1 piliens NaOH. Šķīdumā vēl atlikusi ļoti niecīga HCl koncentrācija, aptuveni 0,0001 ekv.mol/l. Šķīduma pH tādā gadījumā būs $\text{pH} = -\lg(0,0001) = -\lg 10^{-4} = 4$.

Pievienojot nākošo NaOH pilienu, atlikusī HCl neitralizēsies un šķīdumā izveidosies ļoti neliels NaOH pārākums – arī apmēram 0,0001 ekv.mol/l. Šķīduma pH tagad nosaka NaOH pārākums, un pH pēc vienādojuma ($\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C_{\text{N sārma}}$) būs:

$$\text{pH} = 14 + \lg(0,0001) = 14 + \lg(10^{-4}) = 14 - 4 = 10$$

Ekvivalences punktā tātad 1 sārma piliena pievienošana ir izraisījusi pH izmaiņu uzreiz par 6 vienībām. Tālāka NaOH pievienošana atkal izraisa lēnu pH pieaugumu – tāpat kā pirms ekvivalences punkta, lai pH izmainītu par 1 vienību, sārma koncentrācijai jāpieaug 10 reizes.

Potenciometriskās titrēšanas līknes, titrējot vāju skābi ar sārmu vai vāju bāzi ar skābi. Analizē vāju skābi (etiķskābi), to titrējot ar sārmu. Vājas bāzes (piem., NH₄OH) titrēšanas līknes gaita ar stipru skābi ir analogiska, bet pretēji vērsta. Titrējot CH₃COOH ar NaOH, veidojas nātrija acetāts:



Kamēr sārms vēl nav pielikts pārākumā, šķīdumā saglabājas neizreaģējusi etiķskābe, kura kopā ar Na acetātu veido acetāta bufersistēmu. Šķīduma pH pirms ekvivalences punkta tādējādi nosaka acetāta bufersistēma:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \lg \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$$

Pievienojot šķīdumam NaOH, pH pieaug, jo pieaug CH₃COONa koncentrācija un samazinās CH₃COOH koncentrācija. Pieaugums ir lēns, jo, lai pH izmainītos par 1 vienību, sāls un skābes koncentrācijas attiecībai jāmainās 10 reizes. Ekvivalences punktā, kad visa etiķskābe ir izreaģējusi, bufersistēma beidz eksistēt. Pēc ekvivalences punkta šķīduma pH nosaka pārākumā pieliktais sārms.

Tāpat kā stipras skābes titrēšanā, arī šinī gadījumā notiek pH lēcienveida izmaiņa, tikai pH lēcienis ir mazāks. Brīdī, kad jāpievieno vel viens sārma šķīduma piliens, lai visa skābe būtu neitralizēta, nātrija acetāta daudzums šķīdumā ir daudz lielāks par etiķskābes daudzumu, to koncentrācijas attiecība ir apmēram 1000 pret 1. Etiķskābes pK ir 4,74, tādēļ pēc vienādojuma

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \lg \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$$

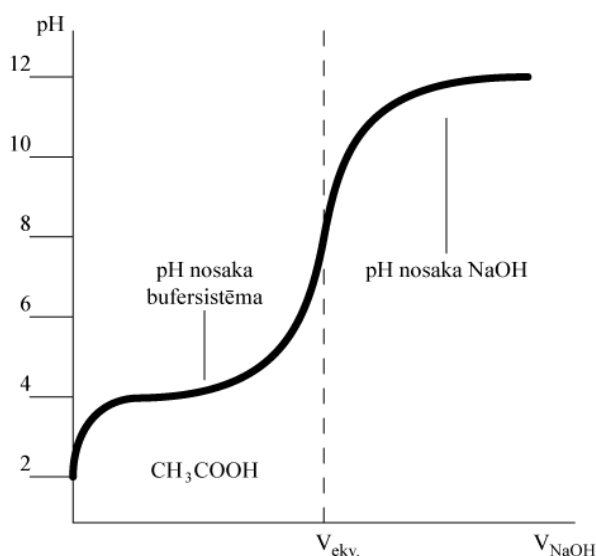
iegūst pH vērtību: $\text{pH} = 4,74 + \lg \left(\frac{1000}{1} \right) = 4,74 + \lg 10^3 = 4,74 + 3 = 7,74$

Pieliekot šķīdumam nākošo sārma pilienu, visa etiķskābe būs izreaģējusi un šķīdumā radīsies neliels sārma pārākums, apmēram 0,0001 ekv.mol/l, kam atbilst $\text{pH} = 14 + \lg (0,0001) = 14 - 4 = 10$. Kā redzams 34. attēlā, pH lēciena lielums būs $10 - 7,74 = 2,36$ pH vienības, t.i., mazāks, nekā titrējot stipru skābi.

Salīdzinot titrēšanas līknes dažādām vājām skābēm, izrādās, ka, jo vājāka skābe, jo mazāks pH lēcienis titrēšanas līknē.

Tas redzams no vienādojuma $\text{pH} = \text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \lg \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$.

Jo vājāka skābe, jo lielāka tās pK vērtība un jo lielāku rezultātu iegūsim, aprēķinot pH vērtību pirms pēdējā neitralizēšanai nepieciešamā sārma piliena pievienošanas.



34. attēls. Titrēšanas līkne, potenciometriski titrējot vāju skābi (CH_3COOH) ar sārmu

Pašpārbaudes jautājumi

1. Kas ir elektrods un kas ir galvaniskais elements? Kādēļ nav iespējams tieši izmērīt atsevišķa elektroda potenciālu?
2. Nernsta vienādojums elektroda potenciāla aprēķināšanai.
3. Elektrodu iedalījums pēc to lietošanas veida.
4. I veida elektrods, tā potenciāla rašanās mehānisms elektroķīmiskā reakcijā un potenciālu aprēķināšana.
5. Ūdeņraža elektrods, tā elektroķīmiskā reakcija, potenciāls. Ūdeņraža elektroda izmantošanas iespējas. Ūdeņraža normālelektrods.
6. Otra veida elektroda uzbūve. Sudraba hlorīda elektrods.
7. Jonu līdzsvars sudraba hlorīda elektrodā, tā elektroķīmiskā reakcija un potenciāla izteiksme.
8. Kas ir oks/red elektrods? Oks/red elektroda potenciāla rašanās mehānisms, tā elektroķīmiskā reakcija un potenciāla aprēķināšanas izteiksme.
9. Kas ir oks/red sistēmas normālpotenciāls? Kā noteikt, kādā virzienā norisināsies oksidēšanās – reducēšanās reakcija, ja šķīdumā vienlaikus atrodas divas oks/red sistēmas (ar piemēriem).
10. Kāds faktors ietekmē oks/red potenciāla lielumu?
11. Kā rodas membrānas potenciāls un kā to aprēķina?
12. Kāda ir stikla elektroda uzbūve un kādēļ tā potenciāls ir atkarīgs no H^+ jonu koncentrācijas šķīdumā?
13. Kā praktiski mēra šķīduma pH ar stikla elektrodu?
14. Kā rodas difūzijas potenciāls? Kādā gadījumā un kā to var aprēķināt? Kā novērš difūzijas potenciālu?
15. Kas ir potenciometriskā titrēšana un kādos gadījumos to izmanto?
16. Potenciometriskās titrēšanas shēma, nosakot Fe^{2+} jonus ar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ joniem. Potenciometriskās titrēšanas līknes gaitas pamatojums šajā gadījumā.
17. Potenciometriskās titrēšanas shēma, nosakot skābi ar sārmu vai bāzi ar stipru skābi. Izskaidrot titrēšanas līknes gaitu.

4.laboratorijas darbs

Potenciometriskā skābju-bāzu titrēšana

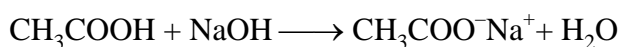
Izlasī visu darba aprakstu!

Darba uzdevums

1. Etiķskābes, sāļsskābes, amonija hidroksīda kvantitatīva noteikšana ar potenciometriskās titrēšanas metodi.
2. Potenciometriskās titrēšanas līknes konstruēšana.
3. Noteikt analizējamās skābes koncentrāciju, **balstoties uz titrēšanas līknes rezultātiem.**

Darba gaita

- Analizējamo CH₃COOH šķīdumu 100 ml mērkolbā atšķaida līdz atzīmei un samaisa.
- **20ml iegūtā** (CH₃COOH)analīzes šķīduma ielej glāzītē un iegremdē elektrodus.
- Titrē ar **0,1 MNaOH** šķīdumu. Pēc katras titranta porcijas pievienošanas pieraksta pievienoto titranta tilpumu un šķīduma **pH** vērtību.
- Ekvivalences punktā **V_{ekv}** notiek strauja **pH** izmaiņa par vairākām vienībām uzreiz. Pēc tam vēl pievieno **0,1 MNaOH**, līdz **pH** izmaiņas praktiski nav novērojamas.
- Titrēšanu atkārtoti vēl reizi ekvivalences punkta tuvumā (1 ml pirms un 1 ml pēc ekvivalences punkta), titrantu pievienojot pa **0,1 ml** lielām porcijām. Konstruē grafiku **pH=f(V_{NaOH})**. Ekvivalences punktu **V_{ekv}** atrod kā lēciena viduspunktu; tas ir pievienotā titranta NaOH tilpums **V_{ekv}**.



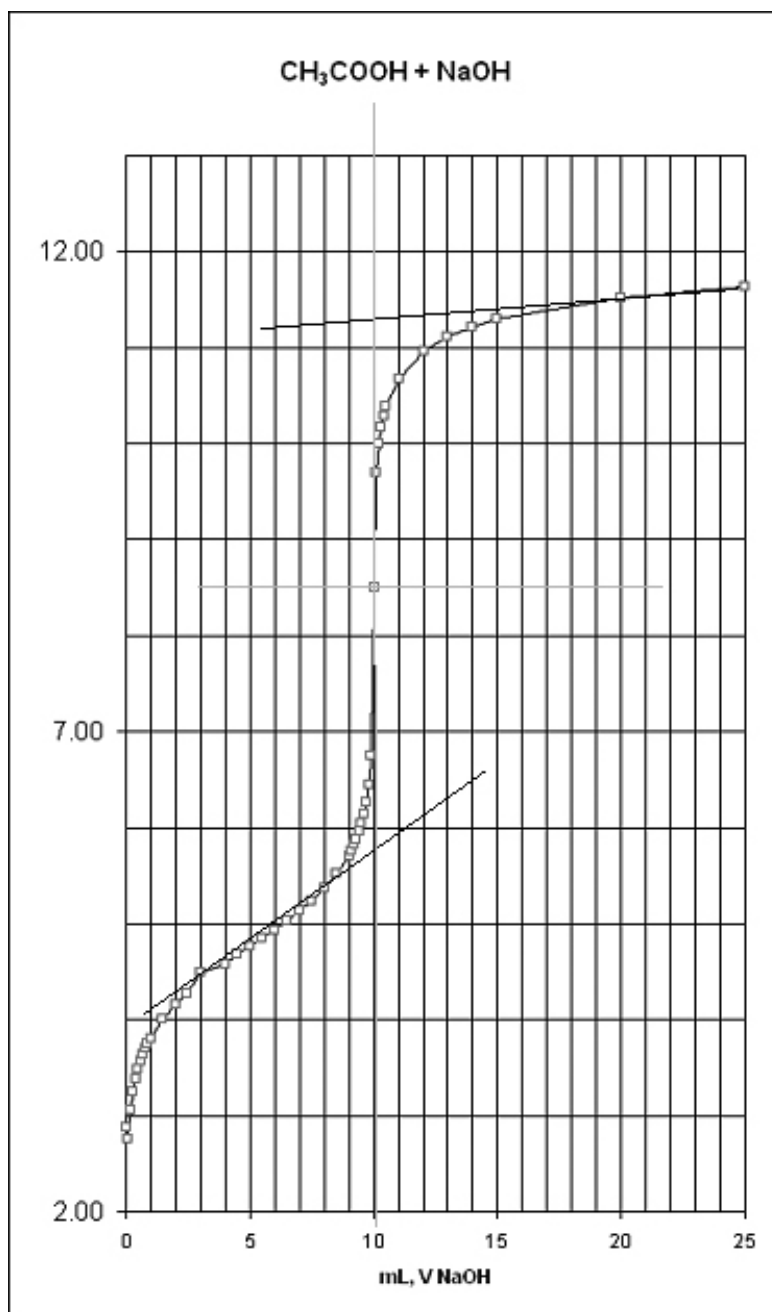
$$n_{\text{skābes}} = V_{\text{skābes}} \cdot C_{\text{Nskābes}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Analīzes rezultāts:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} =$$

V_{NaOH} ml	pH vienības		
0	2,88		
0,1	2,76	1/99	
0,2	3,07	2/98	
0,3	3,25	3/97	
0,4	3,38	4/96	
0,5	3,48	5/95	
0,6	3,56	6/94	
0,7	3,64	7/93	
0,8	3,70	8/92	
0,9	3,75	9/91	
1	3,81	10/90	
1,5	4,01	15/85	
2	4,16	20/80	
2,5	4,28	25/75	
3	4,49	30/70	
4	4,58	40/60	
4,5	4,67	45/55	
5	4,76	50/50	
5,5	4,85	55/45	
6	4,94	60/40	
6,5	5,03	65/35	
7	5,13	70/30	
7,5	5,24	75/25	
8	5,36	80/20	
8,5	5,51	85/15	
9	5,71	90/10	
9,1	5,76	91/9	
9,2	5,82	92/8	
9,3	5,88	93/7	
9,4	5,95	94/6	
9,5	6,04	95/5	
9,6	6,14	94/6	
9,7	6,27	97/3	
9,8	6,45	98/2	
9,9	6,76	99/1	
10	8,5	hidrolize	
10,1	9,70	5,0 E-5	
10,2	10,00	9,9 E-5	
10,3	10,17	1,5 E-4	
10,4	10,29	2,0 E-4	
10,5	10,39	2,4 E-4	
11	10,68	4,8 E-4	
12	10,96	9,1 E-4	
13	11,12	1,3 E-3	
14	11,22	1,7 E-3	
15	11,30	2,0 E-3	
20	11,52	3,3 E-3	
25	11,63	4,3 E-3	



35. attēls. Teorētiskā titrēšanas līkne

10. Bufēršķīdumi

Bufēršķīdumi ir ūķīdumi, kuru pH praktiski nemainās, pievienojot tiem nelielu daudzumu stipras skābes vai stipra sārma, kā arī atšķaidot. Bufersistēmu sastāvā ietilpst divas sastāvdaļas – protolītiskā skābe un tai atbilstošā bāze. Izšķir divus bufēršķīdumu tipus – skābos un bāziskos.

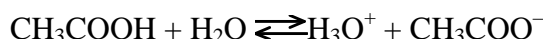
Skābie bufēršķīdumi sastāv:

- 1) no vājas vienvērtīgas skābes un tās sāls, piemēram, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$;
- 2) no vājas divvērtīgas skābes un tās skābās sāls, piemēram, $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$;
- 3) no diviem vienas un tās pašas vairākvērtīgās skābes sāļiem, kuri atšķiras par vienu protonu (H^+), piemēram, $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na}_3\text{PO}_4$, $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

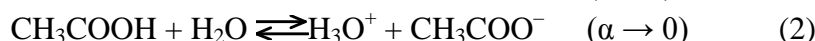
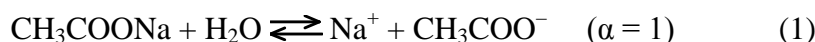
Bāziskie bufēršķīdumi sastāv no vājas bāzes un tās sāls, piemēram, $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$.

10.1. Bufēršķīdumu darbības mehānisms

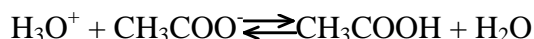
Vājas skābes un tās sāls veidotā bufersistēma, kas sastāv no etiķskābes CH_3COOH un nātrija acetāta CH_3COONa . Bufersistēmas skābe ir etiķskābe, bet bāze ir acetātjons:



Nātrija acetāts kā stiprs elektrolīts labi disociē ūdenī. Vājas skābes disociācijas process ir apgriezenisks. Tāpēc skābes jonizācijas līdzsvars ir nobīdīts uz nejonizēto skābes molekulu pusi.



Pievienojot stipru skābi, piemēram, sālsskābi HCl , šīs skābes disociācijas rezultātā radušies H_3O^+ joni saistīsies ar protolītisko bāzi – acetāta joniem CH_3COO^- – un izveidos mazdisociētu vājas skābes molekulu:

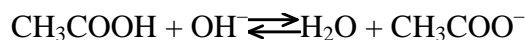


Reakcijas rezultātā palielinās etiķskābes koncentrācija, bet saskaņā ar Ostvalda atšķaidījuma likumu samazinās skābes disociācijas pakāpe α .

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad (10) \quad K_a = C \cdot \alpha^2 \quad (10a) \quad K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Vājas skābes koncentrācijai C pieaugot \uparrow , tās disociācijas pakāpe α samazinās \downarrow , tādēļ, hidroksonija jonu H_3O^+ koncentrācija un līdz ar to arī pH vērtība saglabājas praktiski nemainīga. Bufēršķīdumam pievienotā stiprā skābe tiek pārvērsta vājā skābē, kurai koncentrācijas palielināšanās izraisa disociācijas samazināšanos un pH saglabājas praktiski nemainīgs.

Pievienojot acetāta bufersistēmai stipru bāzi, OH^- joni reaģē ar bufersistēmas vājo skābi (etiķskābi):



Reakcijas rezultātā pH paliks nemainīgs, jo stipra bāze (OH^-) pārvērtīsies vājā bāzē (CH_3COO^-) un neutralizācijai tiks patērēta bufersistēmas skābe (etiķskābe). Saskaņā ar Ostvalda atšķaidījuma likumu, koncentrācijai samazinoties, etiķskābes disociācijas pakāpe pieaugs un hidroksonija jonu koncentrācija (pH) saglabāsies praktiski nemainīga.

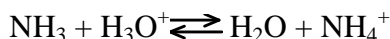
Vājas skābes un tās sāls veidotā bufersistēmā, kas sastāv no $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, vāja skābe ir H_2PO_4^- , bet sāls ir Na_2HPO_4 . Vājas skābes H_2PO_4^- disociācija praktiski nenotiek sāls Na_2HPO_4 klātbūtnē, bet sāls disociē pilnīgi: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ($\alpha \rightarrow 0$)
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ($\alpha = 1$)

Pievienojot buferšķīdumam stipru skābi, H_3O^+ joni reaģē ar HPO_4^{2-} protolītisko bāzi, veidojot $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$. Rezultātā pieaug vājas skābes H_2PO_4^- koncentrācija C , bet samazinās disociācijas pakāpe $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$. Šķīduma pH praktiski nemainās.

Pievienojot buferšķīdumam sārmu, OH^- jonus neitralizē buferšķīdumā esošā skābe $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Šķīduma pH nemainās, jo skābes koncentrācijas samazināšanās dēļ palielinās disociācijas pakāpe α .

Vājas bāzes un tās sāls veidotā bufersistēmā, kas sastāv no $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, ietilpst amonjaks kā bufersistēmas bāze un amonija jons, kas rodas, šķīdumā disociējot amonija hlorīdam. Amonjaka un ūdens molekulu protolītiskais līdzsvars: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$

Pievienojot amonija bufersistēmai skābi, tā reaģēs ar bufersistēmas bāzi – amonjaka molekulām:



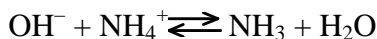
Reakcijas rezultātā stiprās skābes hidroksidjoni H_3O^+ tiek aizstāti ar vājas protolītiskās skābes amonija NH_4^+ joniem, kuru koncentrācija palielinās.

Amonjakam reaģējot ar hidroksidjoniem H_3O^+ , samazinās tā koncentrācija, bet saskaņā ar Ostvalda atšķaidījuma likumu, samazinoties vājas bāzes koncentrācijai, palielinās tās disociācijas pakāpe α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \quad K_b = C \cdot \alpha^2 \quad K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]_{\text{nedisoc.}}}$$

Tādēļ disociācijas procesā radušos hidroksidjonu OH^- koncentrācija (pH) praktiski nemainās.

Pievienojot amonija bufersistēmai stipru bāzi, bufersistēmas skābe amonija jons NH_4^+ reaģēs ar stiprās bāzes hidroksidjoniem OH^- :



Šajā reakcijā hidroksidjons OH^- pārvēršas vājā protolītiskā bāzē amonjakā NH_3 . Reakcijas rezultātā pieaug bufersistēmas bāzes – amonjaka koncentrācija, taču, pieaugot koncentrācijai, samazinās amonjaka disociācijas pakāpe. Hidroksidjonu koncentrācija (pH) saglabājas praktiski nemainīga.

Buferšķīdumu pH ietekmējošie faktori ir pK_a , temperatūra un komponentu koncentrācijas attiecība:

- Saskaņā ar izteiksmi $\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{sk}}{C_s}$ skābajiem buferšķīdumiem pH ir atkarīgs no pK_a .

Jo vājāka ir bufersistēmā ietilpstošā skābe, jo mazāka ir tās disociācijas konstante K_a un lielāka pK_a vērtība ($-\lg K_a = \text{pK}_a$), tātad lielāka attiecīgi buferšķīduma pH vērtība.

- Izmainot temperatūru, mainās buferšķīduma sastāvā esošās vājās skābes disociācijas konstante K_a . Paaugstinot temperatūru, K_a palielinās un pK_a samazinās, kas izraisa arī pH samazināšanos. Temperatūru pazeminot, pH pieaug.

- Palielinoties skābes koncentrācijai C_{sk} , pH samazinās, un otrādi – samazinoties C_{sk} , pH palielinās, jo $\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{sk}}{C_s}$. Ja $C_{sk} = C_{sāls}$, tad $\lg \frac{C_{sk}}{C_s} = \lg 1 = 0$ un $\text{pK} = \text{pH}$.

- Bufersšķīdumu atšķaidot, tā pH nemainās, jo vienādi samazinās gan skābes, gan sāls koncentrācija, nemainoties koncentrāciju attiecībai.

Buferkapacitāte ir stiprasskābes vai stipras bāzes ekvivalentmolu skaits, kas jāpievieno vienam litram buferšķīduma, lai izmainītu tā pH par vienu vienību.

$$\beta = \frac{n}{\Delta pH \cdot V_{\text{buferšķ.}}} [\text{ekvivalentmoli/l}]$$

kur: β – buferšķīduma kapacitāte;

n – stipras skābes vai bāzes ekvivalentmolu skaits;

$V_{\text{buferšķīduma}}$ – buferšķīduma tilpums (L);

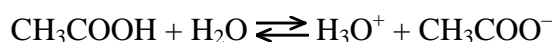
ΔpH – pH izmaiņa pēc stipras bāzes vai skābes pievienošanas.

Buferšķīduma kapacitāte ir atkarīga no šķīduma kopējās koncentrācijas un komponentu koncentrācijas attiecības, sasniedzot maksimālo komponentu attiecību $1 = n_{\text{sāls}}/n_{\text{skābes}}$. Lielāka skābes rezerve pret sārmi ir tiem šķīdumiem, kuriem bufersistēmās skābes ir vairāk nekā sāls, bet lielāka sārma rezerve pret skābi – tiem buferšķīdumiem, kuros sāls (bufersistēmas bāzes forma) ir vairāk nekā skābes. Šķīduma buferkapacitāte gan pret skābi, gan pret sārmi ir vislielākā, ja buferšķīduma sāls un skābes daudzumu attiecība ir 1:1. Bufersistēmas ar lielāku abu komponentu koncentrāciju spēj labāk pretoties pH maiņai.

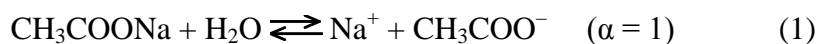
10.2 Bufersķīdumu pH aprēķināšana

Vājas skābes un tās sāls veidotā bufersistēma $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

Bufersistēmas skābe ir etiķskābe, bet bāze ir acetātjons:



Nātrija acetāts kā stiprs elektrolīts labi disociē ūdenī. Vājas skābes disociācijas process ir atgriezenisks. Tāpēc skābes jonizācijas līdzsvars ir nobīdīts uz nejonizēto skābes molekulu pusi.



Etiķskābes disociācijas konstantes izteiksme:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (3)$$

Nātrija acetāta pilnīgās disociācijas dēļ šķīdumā ir liela acetātjonu $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ koncentrācija. Tādēļ reakcijas (2) līdzsvars nobīdās uz nedisociēto etiķskābes molekulu. Rezultātā etiķskābe savas sāls klātbūtnē praktiski nedisociē ($\alpha \rightarrow 0$) un tās līdzsvara koncentrācija $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ disociācijas konstantes izteiksmē (3) ir vienāda ar etiķskābes šķīduma sākuma koncentrāciju, t.i., $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{sk.}}$.

Apspiestās disociācijas dēļ acetātjonu koncentrācija $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ šķīdumā praktiski nav atkarīga no skābes koncentrācijas, bet to nosaka sāls koncentrācija:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{sāls}} \cdot \alpha = C_{\text{sāls}}, \text{ jo } \alpha = 1.$$

Ievietojot izteiksmē (3) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{sk.}}$ un $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{sāls}}$, iegūstam

$$K_a = \frac{[C_{\text{sā.}}] \cdot [H_3O^+]}{[C_{\text{sk.}}]} \quad (3a)$$

Izsakot no vienādojuma hidroksonijs jonu koncentrāciju $[H_3O^+] = K_a \frac{C_{\text{sk.}}}{C_{\text{sā.}}}$ un logaritmējot

vienādojuma abas puses, iegūst izteiksmi: $\lg[H_3O^+] = \lg K_a + \lg \frac{C_{\text{sk.}}}{C_{\text{sā.}}}$

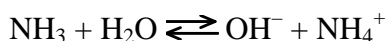
Mainot zīmes uz pretējām $-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{C_{sk}}{C_{sā}}$ un ievērojot, ka $-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$, bet $-\lg K_a = \text{p}K_a$, ir iegūta izteiksme pH aprēķināšanai bufersistēmām no vājas skābes un tās sāls:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{sā}}{C_{sk}} ; \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{sk}}{C_{sā}} \quad (4)$$

Iegūtais vienādojums (4) ir piemērojams arī bufersistēmām, kas sastāv no vājas vairākvērtīgas skābes un tās skābā sāls, kā arī no vienas un tās pašas skābes sāļiem, kas atšķiras par vienu protonu.

Vājas bāzes un tās sāls veidotā bufersistēma $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

Amonija bufersistēmas sastāvā ietilpst amonjaks kā bufersistēmas bāze un amonija jons, kas rodas, šķīdumā disociējot amonija hlorīdam. Amonjaka un ūdens molekulu protolītiskais līdzsvars:



$$K_b \text{ ir disociācijas līdzsvara konstante: } K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]_{\text{nedisoc.}}}$$

Amonija hlorīda disociācijas rezultātā šķīdumā ir daudz NH_4^+ jonu. Tādēļ amonjaka disociācijas līdzsvars ir novirzīts uz nedisociēto amonjaka molekulu pusi. Līdzsvara konstantes izteiksmē nedisociēto amonjaka molekulu koncentrāciju var aizstāt ar kopējo amonjaka koncentrāciju $C_{bāzes}$. Šķīdumā esošie NH_4^+ joni būs sāls disociācijas rezultāts.

Līdzsvara konstantes izteiksmē NH_4^+ jonu koncentrāciju var aizstāt ar amonija hlorīda koncentrāciju $C_{sāls}$.

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot C_{sā}}{C_b} \quad (5)$$

Izsakot $[\text{OH}^-]$ un logaritmējot, iegūst izteiksmes: $[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_b}{C_{sā}}$

$$\lg[\text{OH}^-] = \lg K_b + \lg \frac{C_b}{C_{sā}} \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = \text{p}K_b - \lg \frac{C_b}{C_{sā}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_b}{C_{sā}} \quad (6)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \lg \frac{C_{sā}}{C_b} \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = \text{p}K_b - \lg \frac{C_b}{C_{sā}} \quad (7)$$

Praksē buferšķīdumus gatavo, sajaucot noteiktus tilpumus sāls un skābes vai bāzes, kam zināma koncentrācija. Izteiksmi pH aprēķināšanai pielāgo praktiskajām vajadzībām. Protolītiskā pāra līdzsvarā darbojas viens protons $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{H}^+ + \mathbf{b}$, un ekvivalentmolu skaits ir $\mathbf{z} = \mathbf{1ekv}$ (sk. 1. nodaļu).

Tā kā $\mathbf{n}^z = \mathbf{z} \cdot \mathbf{n}$, tad $\mathbf{n}^z = \mathbf{ekv} \cdot \mathbf{n}$.

$$C = \frac{n}{V}; \quad C_{sāls} = \frac{n_{sā}}{V}; \quad C_{skābes} = \frac{n_{sk}}{V}$$

kur:

n – vielas (sāls vai skābes) daudzums ekvivalentmolos;

V – kopējais buferšķīduma tilpums.

Koncentrācijas izteiksmes ievieto buferšķīduma pH aprēķinu formulā:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \left(\frac{n_{sā}}{V} \cdot \frac{V}{n_{sk}} \right) = \text{p}K_a + \lg \left(\frac{n_{sā}}{n_{sk}} \right) \quad (8)$$

Sāls un skābes daudzumu aprēķina, zinot buferšķīduma pagatavošanai ņemto sāls un skābes šķīdumu koncentrāciju: $n_{\text{sāls}} = C_{\text{sāls}}^0 \cdot V_{\text{sāls}}^0$; $n_{\text{skābes}} = C_{\text{skābes}}^0 \cdot V_{\text{skābes}}^0$

kur: $C_{\text{sāls}}^0$ – sākotnējā sāls koncentrācija;
 $V_{\text{sāls}}^0$ – sākotnējais sāls tilpums;
 $C_{\text{skābes}}^0$ – sākotnējā skābes koncentrācija;
 $V_{\text{skābes}}^0$ – sākotnējais skābes tilpums.

Rezultātā ir iegūta izteiksme buferšķīdumu pH aprēķināšanai, zinot izejvielu šķīdumu sākotnējo tilpumu un koncentrāciju:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \left(\frac{C_{\text{sā}}^0 \cdot V_{\text{sā}}^0}{C_{\text{sk}}^0 \cdot V_{\text{sk}}^0} \right) \quad (9)$$

10.3. Bioloģiskās bufersistēmas

Cilvēka organismā notiekošie fizioloģiskie un bioķīmiskie procesi ir ciešā saistībā ar nemainīgas vides uzturēšanu (fizioloģisku pH=7,36±0,01 vērtību ar dažādām vielu koncentrācijām organisma šķīdumos, kā arī konstantu temperatūra, asinsspiediens utt.). V. Kennons (1929.g.) šo procesu koordināciju nosauca par homeostāzi (grieķu *homeo* – līdzīgs un *stasis* – stāvoklis, pastāvība). Procesu koordinācija notiek ar humorālās (latīniski *humor*, *humoris* – šķidrums, mitrums) regulācijas palīdzību asinīs, limfā un audu ūdens šķīdumu šķīdumos.

Iepriekšējās nodaļās jau apskatīti daži homeostāzes mehānismi, piemēram, ķermeņa tieksme saglabāt pastāvīgu temperatūru, entropiju, Gibbsa enerģiju, osmo molāro koncentrāciju, katjonu, anjonu un izšķīdušo $O_{2\text{aqua}}$ un $CO_{2\text{aqua}}$ koncentrāciju asinīs un audu šķīdumos. Vēl viena homeostāzes parādība ir tieksme uzturēt katrā organisma šķīdumā fizioloģisko ūdeņraža jonu koncentrāciju. Pirmkārt, ūdeņraža joni ir iesaistīti daudzās bioķīmiskās reakcijās, otrkārt, fermenti un hormoni iesaistās reakcijās tikai noteiktās pH robežās, treškārt, pat nelielas ūdeņraža koncentrācijas izmaiņas asinīs un starpšūnu šķīdumos būtiski ietekmē to osmo molāro koncentrāciju 0,305 M. Negatīvas sekas izraisa pat simtdaļas novirze no normālā pH asinīs pH=7,36±0,01. Ja pH novirze ir 0,3 vienības, var iestāties koma, bet novirze 0,4 vienības var radīt letālu iznākumu.

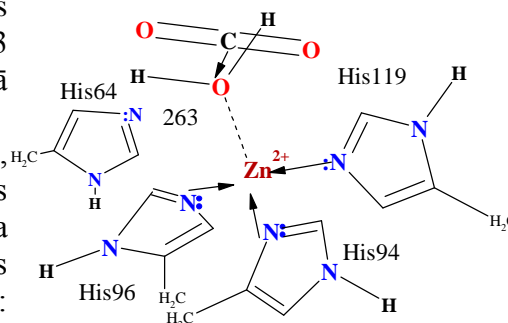
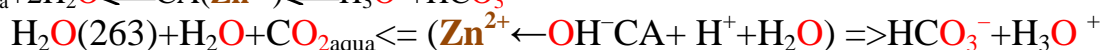
Vielmaiņas (oksidēšanās-reducēšanās un dekarboksilēšanās) rezultātā tiek patērēti 15,6 mol $O_{2\text{aqua}}$ un izdalās $CO_{2\text{aqua}}$ 15600 mmol diennaktī. Tur ir arī citi skābie produkti – fosfāti un sulfāti, kuri producē H_3O^+ jonus.

Nemainīgu pH asinīs un audu šķīdumos uztur vairākas bufersistēmas. Svarīgākās no tām ir:

- hidrogēnkarbonāta bufersistēma plazmā – 35% un eritrocītos – 18% karbo anhidāzes CA enzīma vadībā stabilizējas ar O_2 oksī↔deoksi H^+ , HCO_3^- atspoles transportētājiem hemoglobīna un mioglobīna molekulām, kuras papildus dod ieguldījumu – 35% (kopā 88%);
- fosfāta bufersistēma (eritrocītos) – 2%;
- fosforskābes organisko ēsteru bufersistēma (eritrocītos) – 3%;
- olbaltumvielu bufersistēma – 7%.

Hidrogēnkarbonāta bufersistēma karboanhidrāzes līdzsvarā uztur vāju skābi $CO_{2\text{aqua}}$ un bikarbonāta, hidrogēnkarbonāta jonus homeostāzes normas daudzumos $[HCO_3^-]=0.0154$ M, $[CO_{2\text{aqua}}]=0.0076$ M, atbilstot 56,23 mL (50-60 mL) atbrīvotas gāzes CO_2 no 100 mL asiņu kā *sārma rezerves* 2,036 / 1 klīniskais vērtējums.

Oglekļa dioksīds rodas, oksidējoties ogļhidrātiem, taukiem un olbaltumvielām. Hidrogēnkarbonāts rodas oglekļa dioksīda hidratācijas $2H_2O$ rezultātā CA enzīma Zn^{2+} jona koordinētajā aktīvajā centrā. Šis centrs atrodas fermenta karboanhidrāzes Zn^{2+} jona koordinācijas kabatā:



Normāla asins pH vērtība 7,36 aprēķināma pēc **Hendersona–Haselbalha vienādojuma**:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{CA}} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]}$$

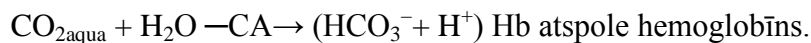
Koncentrāciju $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$ kā konstanti iekļauj pK_{CA} konstantes vērtībā $\text{pK}_{\text{CA}} = 7,0152$. Vājas skābes koncentrācija ir $[\text{CO}_{2\text{aqua}}]$, bet $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ rodas, izšķīstot asinīs $\text{CO}_{2\text{aqua}}$, tādēļ:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{CA}} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]}$$

$$\text{Tā kā } \text{pK}_{\text{CA}} = 7,0512, \text{ tad } \text{pH} = 7,0512 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]}$$

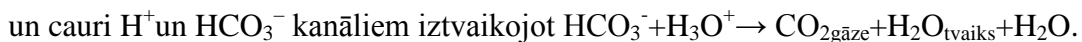
$$\text{Molāro koncentrāciju attiecība } \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aqua}}]} = \frac{2,036}{1} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{CA}}}, \text{ tādēļ ka } \text{pH}_{\text{asins}} = 7,36.$$

Kādēļ asinīs nemainās pH vērtība, piesātinoties asinīm ar $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ vai atbrīvojoties no tā? Galvenā rezerve $\text{CO}_{2\text{aqua}}$ saistīšanai asinīs ir atspoles deoksi hemoglobīns H^+ , HCO_3^- . Venozajā sistēmā H^+ un HCO_3^- satver hemoglobīna atspole no oksidēšanās reakcijās producētā $\text{CO}_{2\text{aqua}} + \text{H}_2\text{O}$:



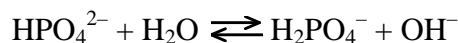
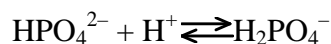
Tādēļ nemainās koncentrāciju attiecība $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$ un nemainās arī asins pH.

Izelpojot $\text{CO}_{2\text{gāze}}$ plaušās, samazinās $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_{2\text{gāze}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{tvaiks}} + \text{H}_2\text{O}$ osmo molārā koncentrācija 0,2 M, jo nav karboanhidrāzes, un tā pēc skābeklis $\text{O}_{2\text{aqua}} + \text{H}_2\text{O}$ osmozē ieplūst asinīs atbrīvojot $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$:



Koncentrāciju attiecība $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$ nemainās, un pH paliek konstants.

Fosfāta bufersistēmu veido hidrogēnfosfāts un dihidrogēnfosfāts:



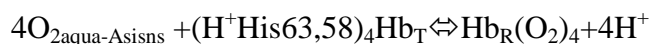
Oksihemoglobīna-hemoglobīna atspole nodrošina stabilu fizioloģisko $\text{pH} = 7,36 \pm 0,01$ un skābekļa koncentrāciju sākot no arteriālo asiņu plazmas $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ līdz venozo asiņu plazmai $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Skābekļa koncentrācija asins plazmā no minimālās līdz maksimālajai:

1) hemoglobīna deoksi atspole $(\text{HCO}_3^- + \text{H}^+) \text{ Hb}$ venozajā asins plazmā $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

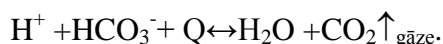
2) hemoglobīna oksī atspole HbO_2 arteriālajā asins plazmā plaušās $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$:

Hemoglobīna deoksi atspole $(\text{HCO}_3^- + \text{H}^+) \text{ Hb}_T$ iesaistās līdzsvarā. No asins plazmas deoksi hemoglobīns Hb_T adsorbē četrus skābekļus $\text{O}_{2\text{aqua}}$ asins un atbrīvojot 4 H^+ protona un 4 HCO_3^- bikarbonāta jonus stabilizē arteriālo koncentrāciju $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$:



Audos patērējot skābekli katrs desorbētais skābeklis Krebsa cikla oksidatīvajā fosforilēšanā pārvēršas mitohondrijas produktā $\text{CO}_{2\text{aqua}}$. Atspole deoksi hemoglobīns Hb_T atbrīvojot kopumā $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 0,0275 \text{ M}$ satver kopumā $[\text{H}^+] = 0,0275 \text{ M}$ un $[\text{HCO}_3^-] = 0,0275 \text{ M}$. Tā tiek stabilizēta $\text{pH} = 7,36 \pm 0,01$ vērtība.

Plaušās venozā atspole deoksi hemoglobīns Hb_T , adsorbē četrus skābekļus $4 O_2$ no svaigā GAISA, atbrīvo $4H^+$, veicinot CO_2 izelpošanu: Katrs H^+ un HCO_3^- jonu daudzums cauri membrānu kanāliem $[H^+]=459 \cdot 6 \cdot 10^{-5} M = 0,0275 M = [HCO_3^-]$ nobīda līdzsvaru pa labi izelpojot $CO_{2gāze}$:



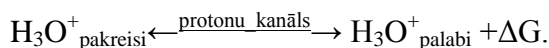
Tā kā $pH=7,36$ saglabājas konstants, jo viens bikarbonāts jons un viens ūdeņraža jons producē vienu $CO_{2gāze}$ labajā vienādojuma pusē, izelpojot samazina osmolāro koncentrāciju līdz $0,2 M$. Tas virza ūdens un skābekļa osmozi cauri akvaporīniem pretēji osmo molārajam gradientam no plaušu epitēlija virsmas $0,2 M \Rightarrow 0,305 M$ uz organismu patvaļīgā procesā $\Delta G_{H_2O} < 0$:

$$\Delta G_{H_2O} = RT \ln \left(\frac{[H_2O]_{palabi}}{[H_2O]_{pakreisi}} \right) = -8,3144 \cdot 310,15 \cdot \ln(0,305/0,2) = -1,088 \text{ kJ/mol eksoerģiski.}$$

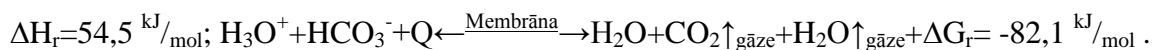
No svaigā GAISA uz epitēlija virsmas ūdens slānī izšķīdušā skābekļa $[O_{2aqua}] = 9,768 \cdot 10^{-5} M$ un venozo asiņu plazmas $[O_{2aqua}] = 1,85 \cdot 10^{-5} M$ koncentrāciju gradients virza skābekļa plūsmu uz eritrocītiem patvaļīgā procesā $\Delta G_{O_2} < 0$:

$$\Delta G_{O_2} = RT \ln \left(\frac{[O_{2asins}]}{[O_{2aqua}]} \right) = 8,3144 \cdot 310,15 \cdot \ln(1,85 \cdot 10^{-5} / 9,768 \cdot 10^{-5}) = -4,29 \text{ kJ/mol eksoerģiski.}$$

Plaušu epitēlija virsmas aprēķina $S = 950 \text{ nm} \times 950 \text{ nm} = 0,9 \mu\text{m}^2$ kvadrāta laukumu plānā slānītī $0,6 \text{ nm}$ ar mazu ūdens tilpumu: $0,5415 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3 = 0,5415 \cdot 10^{-18} \text{ litros}$. Radītais skābums ūdens slānīša tilpumā palielinās līdz $pH=5,5$, ja viens protons H^+ šķērsojot membrānu kanālus sasniedz virsmu. Tādējādi ūdeņraža jonu koncentrācija ir: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,5} M$. Svaiga GAISA ieelpošana plaušās hemoglobīnā atbrīvo protonus H^+ skābekļa adsorbcijas laikā kopējā daudzuma koncentrācijā: $[O_{2adsorbed}] = [H_3O^+] = 459 \cdot 6 \cdot 10^{-5} M = 0,02754 M$ veido ūdeņraža jonu koncentrācijas gradientu: $[H_3O^+]_{right} / [H_3O^+]_{left} = 10^{-5,5} / 0,0275$, kurš patvaļīgā procesā $\Delta G = -22,5 \text{ kJ/mol}$ virza eksoerģiski protonu plūsmu cauri epitēlija šūnu membrānu protonu kanāliem:

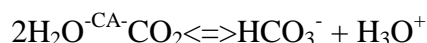


Vispārīgajam procesam $H_2O + CO_2 \uparrow_{gas} + H_2O \uparrow_{gas}$ nepieciešama siltuma $\Delta H = 54,5 \text{ kJ/mol}$ piegāde endotermiski virzot patvaļīgu $\Delta G = -82,0679 \text{ kJ/mol}$ produktu $CO_2 \uparrow_{gas}$ un $H_2O \uparrow_{gas}$ iztvaikošanu saglabājot mitrumu H_2O uz membrānas virsmas. Ūdeņraža jonu ūdens skābums nobīda endotermisko $\Delta H_r = +54,5 \text{ kJ/mol}$ līdzsvaru eksoerģiski $\Delta G_r = -82,1 \text{ kJ/mol}$ uz $H_3O^+ + HCO_3^-$ sadalīšanos izelpojot GAISĀ $CO_2 \uparrow_{gas}$ ar $H_2O \uparrow_{gas}$:



Tas stabilizē organisma fizioloģisko $pH=7,36$, kaut arī oksidēšanās reakciju rezultātā rodas ievērojams daudzums skābu produktu.

Asins bufersistēmā svarīgākā loma ir bikarbonāta bufersistēmai. Karbo anhidrāzes enzīma veidotās bufersistēmas disociācijas konstante ir $K_{CA} = 10^{-7,0512}$ vai $pK_{CA} = 7,0512$:



Līdzsvaru karbo anhidrāzes (CA) vadībā pa labi novirza ūdens koncentrācijas $[H_2O] = 55,3 M$ kvadrāts $[H_2O]^2 = 55,3^2 M^2 = 3058 M^2$ un stabilizē neliela ūdeņraža jonu $[H_3O^+] = 10^{-7,36} M$ koncentrācija kā eksponentes $pH = 7,36 \pm 0,01$ vērtība.

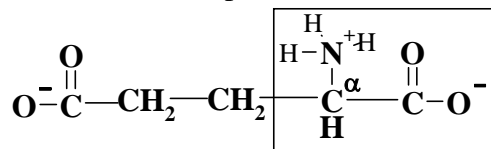
Olbaltumvielu bufersistēmu sastāvā ir četri Brensteda protolītiskie līdzsvāri, kur līdzsvarā skābe saistīta ar deprotonētu \leftrightarrow bāzi + H^+ :

1. $R-COOH \leftrightarrow R-COO^- + H^+$, karbonskābēm;
2. $R-NH_3^+ \leftrightarrow R-NH_2 + H^+$, protonētām aminogrupām;
3. $R\text{-phenol-OH} \leftrightarrow R\text{-phenol-O}^- + H^+$, tirozīna fenola grupai;
4. $Cys\text{-SH} \leftrightarrow RCys-S^- + H^+$, cisteīna sulfhidril grupa.

Tabula Protolītiskās skābes konstantes pK_a vērtībām

Aminoskābe	pK_{a-COOH}	$pK_{a-NH_3^+}$	$pK_{aRgrupa}$
Izoleicīns	2.36	9.68	
Valīns	2.32	9.62	
Leicīns	2.36	9.60	
Fenilalanīns	1.83	9.13	
Cisteīns	1.96	10.28	8.18
Metionīns	2.28	9.21	
Alanīns	2.34	9.69	
Prolīns	1.99	10.96	
Glicīns	2.34	9.60	
Treonīns	2.11	9.62	
Serīns	2.21	9.15	
Triptofāns	2.38	9.39	
Tirozīns	2.20	9.11	10.07
Histidīns	1.82	9.17	6.00
Aspartāts	1.88	9.60	3.65
Glutamāts	2.19	9.67	4.25
Asparģīns	2.02	8.80	
Glutamīns	2.17	9.13	
Lizīns	2.18	8.95	10.53
Arginīns	2.17	9.04	12.48

Aminoskābes un olbaltumvielas molekulās ir četru veidu skābju funkcionālas grupas:
 $-COOH$ neitrāla karbonskābes grupa, pozitīvi lādēta amonija grupa $-NH_3^+$, neitrāla fenola skābe $-OH$, $-SH$ neitrāla sulfhidril grupa.
 Fizioloģiskajā $pH=7,36 \pm 0,01$ vidē karbonskābes grupas eksistē negatīvi lādēta $-COO^-$ un amino grupas $R-NH_3^+$ pozitīvi lādētas, kā piemērā ar glutamīnskābes pK vērtībām salīdzinājumā ar fizioloģisko pH vērtību ir mazāka karbonskābes grupām:
 $pK_{aR-COO^-}=4,25 < 7,36$, $pK_{aCOO^-}=2,19 < 7,36$ vai protonētai amino grupai lielāka:
 $7,36 < 9,67 = pK_{a-NH_3^+}$.



Pārējās neitrālas grupas tirozīna fenolam- $-OH$ un cisteīna sulfhidril $R-SH$ grupai.

1. lapaspusē 5. Uzdevums: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/pHaprekinUzdLdLat.doc>

Visiem NpK_a paralēlajiem protolītiskajiem līdzsvāriem aprēķina vidējo pK_a vērtību

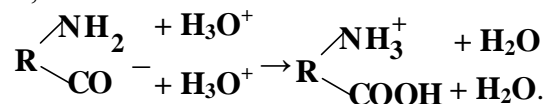
$$pK_a = \frac{\sum pK_{aRgrupa} + pK_{aNH_3^+} + pK_{aCOOH}}{NpK_a}$$

Ostvalda atšķaidīšanas likums aprēķina šķīduma pH pagatavotās koncentrācijas C logaritmam:

$$pH = \frac{pK_a - \log C}{2} = \dots$$

Fizioloģiskās pH vērtībās aktīvi pirmie divi Brensteda protolītiskie **bufersistēmu** līdzsvāri un to īpašības ir kompensēt (bufērēt) stipras skābes vai bāzes pievienošanu. Ja stipru skābes šķīdumu pievieno hemoglobīnam līdzīgam olbaltumvielas šķīdumam, tad

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

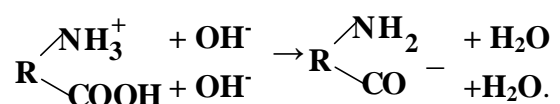


Stiprā skābe H_3O^+ transformēsies par ūdeni, par vāju bāzi H_2O .

Ja stipra bāze tiek pievienota olbaltumvielas šķīdumam, tad:

hidroksila OH^- joni reaģē ar skābes amonija grupu

un vājas skābes karbonskābes grupu

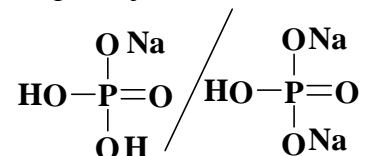


Stiprā bāze OH^- transformējas par ūdeni, par vāju skābi H_2O .

Fosforskābes organisko esteru bufersistēmā

viens no ūdeņraža atomiem ir aizstāts ar alkilgrupu $-R$.

Bufersistēmu veido fosforskābes organiskais ēsteris un tā nātrija sāls:



Asins sārma rezerve. Cilvēka organisma bufersistēmām kopumā buferkapacitāte pret skābi ir lielāka nekā buferkapacitāte pret bāzi. Oksidēšanas reakcijās rodas skābie vielmaiņas produkti.

Normālos apstākļos plaušās iestājas stacionārs stāvoklis, kurā ieelpotais skabekļa un izelpotais ogļskābās gāzes daudzums ir vienādi. Patoloģiskos gadījumos līdzsvars tiek izjaukts un veidojas H^+ koncentrācijas izmaiņas. Organisma funkciju izmaiņas, kas radušās skābju-bāzu līdzsvara nobīdē pH samazināšanās virzienā, sauc par acidozi, bet asins sārma rezerves palielināšanās virzienā – par alkalozu. Acidozi vai alkalozu var izraisīt caur zarnu traktu vai elpošanas rezultātā organismā nonākušie vielmaiņas produkti ar palielinātu skābumu vai bāziskumu (pārtika, medikamenti, vides piesārņojums), kā arī patoloģijas radītie vielmaiņas, elpošanas un asinsrites traucējumi.

Radušies skābie produkti veselā organismā neizmaina asins pH, jo asins bufersistēmās esošās bāzes – asins sārma rezerve (HCO_3^- ; HPO_4^{2-} ; olbaltumvielas $-COO^-$ un $-NH_2$) – tās neitralizē.

Bikarbonāta norma ir $24,4 \pm 3$ mmol/l. Bāzisko buferu norma asins plazmā ir 42 ± 3 mmol/l.

Asins bufersistēmas novērš arī pH palielināšanos, jo bufersistēmu skābes (CO_{2aqua} ; NaH_2PO_4 ; $-COOH$ un $-NH_3^+$) neitralizē OH^- jonus.

Acidoze un alkaloze. Acidoze un alkaloze var būt kompensētā un nekompensētā.

Kompensētās acidozes un alkalozes gadījumā buferu darbības rezultātā mainās asins sārma rezerve, bet nemainās asins pH.

Nekompensētās acidozes un alkalozes gadījumā asins bufersistēmas un organisma izvad-sistēmas (plaušas, nieres, āda u. c.) nespēj uzturēt skābju-bāzu līdzsvaru, un mainās pH. Tas izraisa patoloģijas, kas var būt saistītas ar vielmaiņas, asinsrites un elpošanas traucējumiem.

Izšķir metabolisko acidozi un alkalozu, kas nav saistīta ar CO_2 izvadīšanu caur plaušām, un respiratoro acidozi un alkalozu.

Metabolisko acidozi izraisa skābju uzkrāšanās organismā, ko izraisa nieru mazspēja. Šo traucējumu kompensē CO_2 izdalīšanās, pastiprinoties plaušu ventilācijai.

Metabolisko alkalozu izraisa lieli skābes zudumi, piemēram, vemšanas rezultātā, vai HCO_3^- uzkrāšanās. To kompensē pastiprināta HCO_3^- izvadīšana no organisma vai alveolārās ventilācijas samazināšanās.

Respiratoro acidozi izraisa CO_2 uzkrāšanās, samazinoties plaušu ventilācijai, ja traucēta elpošanas muskuļu darbība.

Respiratoro alkalozu izraisa plaušu hiperventilācija, piemēram, narkozes iedarbībā.

Lai novērstu pH novirzes organismā no skābju/bāzu normām, ir jānoskaidro to cēloņi. Respiratoro noviržu ārstēšanai ir nepieciešamas dažas dienas, bet metabolisko – jau vairākas nedēļas.

Pašpārbaudes uzdevumi un jautājumi

$$pH = 14 - pOH ; pH = pK_{sk} + \lg \frac{C_{sā.}}{C_{sk}} ; pH = pK_{sk-} - \lg \frac{C_{sk}}{C_{sā.}}$$

Buferšķīdumu aprēķinos izmanto vielu daudzumus, jo jāņem vērā arī buferšķīdumu komponentu tilpumi, ja to attiecība nav 1. $n_{ekv} = C_N \cdot V$ (ekv.mol);

$$pH = pK_{sk} + \log \left(\frac{C_{sā} \cdot V_{sā}}{C_{sk} \cdot V_{sk}} \right)$$

$$pH = pK_{a-} - \lg \left(\frac{C_{sk} \cdot V_{sk}}{C_{sā} \cdot V_{sā}} \right)$$

$$pH = pK_{sk} + \log \left(\frac{n_{sā}}{n_{sk}} \right)$$

$$pH = pK_{a-} - \lg \left(\frac{n_{sk}}{n_{sā}} \right)$$

$$pOH = pK_b - \lg \frac{C_b}{C_{sā}} \quad pH = 14 - (pK_b - \lg \frac{C_b}{C_{sā}})$$

$$pOH = 14 - pH$$

$$pOH = pK_b + \lg \left(\frac{n_{sā}}{n_b} \right) \quad pOH = pK_b - \lg \left(\frac{n_b}{n_{sā}} \right)$$

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{n_b}{n_{sā}}$$

1. Bufersķīdumu pagatavošanas piemēri.
2. Bufersķīdumu darbības mehānisms no protolītiskās teorijas viedokļa.
3. Bufersķīdumu pH ietekmējošie faktori.
4. Buferkapacitāte un to ietekmējošie faktori.
5. Bioloģiskās bufersistēmas un to darbības mehānisms.
6. Kā pagatavot divus vienādas dabas bufersķīdumus ar vienādu pH, bet atšķirīgu buferkapacitāti?
7. Kādās tilpumu attiecībās jāņem 0,2 N NaH₂PO₄ un 0,2 N Na₂HPO₄ šķīdumi, lai iegūtu bufersķīdumu ar buferkapacitāti, kas 1) vienāda pret skābi un bāzi, 2) lielāka pret skābi nekā pret bāzi, 3) lielāka pret bāzi nekā pret skābi.
8. Aprēķināt bufersķīduma pH, ja tas iegūts, samaisot 50 ml NH₄OH (koncentrācija C_N = 0,1 ekv.mol/l) un 25 ml NH₄Cl (koncentrācija C_N=0,2 ekv.mol/l), K_{NH₄OH} = 1,8 · 10⁻⁵. Kāda ir šī bufersķīduma buferkapacitāte pēc 2 ml HCl (koncentrācija C_N = 0,5 ekv.mol/l) pievienošanas?
Atbilde: pH = 9,26; β = 0,07 ekv.mol/l.
9. Aprēķināt bufersķīduma pH, ja tas iegūts, sajaucot kopā 40 ml Na₂HPO₄ (C_N = 0,05 ekv.mol/l) un 95 ml NaH₂PO₄ (C_N = 0,1 ekv.mol/l), K_{H₃PO₄} = 6,2 · 10⁻⁸.

Kāda ir šī bufersķīduma:

- 1) **buferkapacitāte pret skābi** pēc 2 ml HCl (koncentrācija C_N = 0,5 ekv.mol/l) pievienošanas;
- 2) **buferkapacitāte pret bāzi** pēc 2 ml NaOH (koncentrācija C_N = 0,5 ekv.mol/l) pievienošanas?

Atrisinājums I 1) bufersķīduma pH aprēķināšana: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{sk}} + \lg \left(\frac{n_{\text{sā}}}{n_{\text{sk}}} \right)$

$$\text{pK}_{\text{a}} = -\lg K_{\text{a}} \quad \text{pK}_{\text{a}} = -\lg (6,2 \cdot 10^{-8}) = -(-7,21) = 7,21$$

Aprēķina n_{sk}. un n_{sāls}: n_{sk}. = n_{H₂PO₄⁻} = 95 · 0,1 = 9,5 (ekv. mmol)

$$n_{\text{sāls}} = n_{\text{HPO}_4^{2-}} = 40 \cdot 0,05 = 2 \text{ (ekv. mmol)}$$

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_{\text{a}} + \lg \left(\frac{n_{\text{sā}}}{n_{\text{sk}}} \right) \quad \text{pH}_1 = 7,21 + \lg \left(\frac{2}{9,5} \right) = 7,21 + \lg 0,21 = 7,21 - 0,68 = \mathbf{6,53}$$

2)buferkapacitātes aprēķināšana:

$$\beta = \frac{n}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{bufersķ.}}} \text{ [ekvivalentmoli/l] vai [ekvivalentmilimoli/ml]}$$

Aprēķina pievienotās stiprās skābes daudzumu (ekv.mmol)(**buferkapacitāte pret skābi**)

$$n = C_{\text{N}} \cdot V \quad n_{\text{HCl}} = 2 \cdot 0,5 = \mathbf{1} \text{ (ekv.mmol)}$$

Viens ekvivalentmilimols pievienotās HCl (stipra skābe) reaģē ar ekvivalentu sāls (HPO₄²⁻) daudzumu, kas šinī gadījumā ir protolītiskā bāze, izveidojot ekvivalentu vājās skābes daudzumu (H₂PO₄⁻): HPO₄²⁻ + H₃O⁺ ⇌ H₂PO₄⁻ + H₂O

Pēc skābes HCl pievienošanas HPO₄²⁻ daudzums samazinās par vienu ekvivalentmilimolu, bet H₂PO₄⁻ daudzums attiecīgi palielinās par vienu ekvivalentmilimolu, izveidojot šādubuffer-

komponentu attiecību: $\frac{n_{\text{sā.}}}{n_{\text{sk}}} = \frac{n_{\text{HPO}_4^{2-}}}{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{2-1}{9,5+1} = \frac{1}{10,5}$

Aprēķina pH pēc HCl pievienošanas:

$$\text{pH}_2 = 7,21 + \lg \left(\frac{2-1}{9,5+1} \right) = 7,21 + \lg \left(\frac{1}{10,5} \right) = 7,21 + \lg (0,095) = 7,21 - 1,021 = \mathbf{6,19};$$

Izskaitļo ΔpH un β_{H⁺}: ΔpH = pH₁ - pH₂ ΔpH = 6,53 - 6,19 = 0,34

$$\beta_{\text{H}^+} = \frac{n_{\text{sk.}} [\text{mmol}]}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{bufersķ.}} [\text{ml}]} \quad \beta_{\text{H}^+} = \frac{1}{0,34 \cdot 135} = 0,022 \text{ (ekv.mmol/ml)}$$

Analoģiski aprēķina pH pēc NaOH pievienošanas (pH₂). Aprēķina pievienotās stiprās bāzes daudzumu (ekv.mmol)(*buferkapacitāte pret bāzi*): $n = C \cdot V$ $n_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 0,5 = 1$ (ekv.mmol)

Viens ekvivalentmilimols pievienotā NaOH reaģē ar ekvivalentu daudzumprotolītiskās skābes (H₂PO₄⁻), izveidojot ekvivalentu daudzumsāls (HPO₄²⁻), kas šinī gadījumā ir protolītiskā bāze: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Pēc NaOH pievienošanas H₂PO₄⁻ daudzums samazinās par vienu ekvivalentmilimolu, bet HPO₄²⁻ daudzums attiecīgi palielinās par vienu ekvivalentmilimolu, izveidojot šādu buferkomponentu attiecību:

$$\frac{n_{\text{sā.}}}{n_{\text{sk}}} = \frac{n_{\text{HPO}_4^{2-}}}{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{2+1}{9,5-1} = \frac{3}{8,5}$$

Aprēķina pH pēc NaOH pievienošanas:

$$\text{pH}_2 = 7,21 + \lg \frac{3}{8,5} = 7,21 + \lg 0,35 = 7,21 - 0,45 = 6,76;$$

Izskaitļo ΔpH un β_{H⁺}: ΔpH = pH₂ - pH₁ ΔpH = 6,76 - 6,53 = 0,23

$$\beta_{\text{OH}^-} = \frac{n_{\text{sāms}} [\text{mmol}]}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{buferšķ.}} [\text{ml}]} \quad \beta_{\text{OH}^-} = \frac{1}{0,23 \cdot 135} = 0,032 \text{ (ekv.mmol/ml)}$$

Atbilde: pH = 6,53; β_{H⁺} = 0,022 (ekv.mmol/ml); β_{OH⁻} = 0,032 (ekv.mmol/ml)

Atrisinājums II

Gala rezultāts nav atkarīgs no attiecības $\left(\frac{n_{\text{sk}}}{n_{\text{sā}}}\right)$ vai $\left(\frac{n_{\text{sā}}}{n_{\text{sk}}}\right)$ pH aprēķināšanas izteiksmē.

1) buferšķīduma pH aprēķināšana: $\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \left(\frac{n_{\text{sk}}}{n_{\text{sā}}}\right)$

$$\text{pK}_a = -\lg K_a \quad \text{pK}_a = -\lg (6,2 \cdot 10^{-8}) = 7,21$$

Aprēķina n_{sk.} un n_{sāls}: $n_{\text{sk.}} = n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 95 \cdot 0,1 = 9,5$ (ekv. mmol)

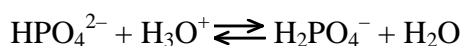
$$n_{\text{sāls}} = n_{\text{HPO}_4^{2-}} = 40 \cdot 0,05 = 2$$
 (ekv. mmol)

Aprēķina pH₁: $\text{pH}_1 = \text{pK}_a - \lg \left(\frac{n_{\text{sk}}}{n_{\text{sā}}}\right)$ $\text{pH}_1 = 7,21 - \lg \left(\frac{9,5}{2}\right) = 7,21 - \lg 4,75 = 6,53$

2) buferkapacitātes aprēķināšana: $\beta = \frac{n}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{buferšķ.}}}$ [ekvivalentmoli/l]

Aprēķina pievienotās stiprās skābes daudzumu (ekv.mmol) $n = C_N \cdot V$ $n_{\text{HCl}} = 2 \cdot 0,5 = 1$ (ekv.mmol)

Viens ekvivalentmilimols pievienotās HCl (stipra skābe) reaģē ar ekvivalentu sāls (HPO₄²⁻) daudzumu, kas šinī gadījumā ir protolītiskā bāze, izveidojot vājās skābes daudzumu (H₂PO₄⁻):



Pēc skābes HCl pievienošanas HPO₄²⁻ daudzums samazinās par vienu ekvivalentmilimolu, bet H₂PO₄⁻ daudzums attiecīgi palielinās par vienu ekvivalentmilimolu, izveidojot sekojošu

buferkomponentu attiecību: $\frac{n_{\text{sk.}}}{n_{\text{sa}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{9,5+1}{2-1} = \frac{10,5}{1}$

Aprēķina pH pēc HCl pievienošanas: $\text{pH}_2 = 7,21 - \lg \frac{10,5}{1} = 6,19;$

Izskaitļo ΔpH un β_{H⁺}: ΔpH = pH₁ - pH₂ ΔpH = 6,53 - 6,19 = 0,34

$$\beta_{\text{H}^+} = \frac{n_{\text{sk.}} [\text{mmol}]}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{buferšķ.}} [\text{ml}]} \quad \beta_{\text{H}^+} = \frac{1}{0,34 \cdot 135} = 0,022 \text{ (ekv.mmol/ml)}$$

Aprēķina pievienotās stiprās bāzes daudzumu (ekv.mmol): $n = C \cdot V_{n_{\text{NaOH}}} = 2 \cdot 0,5 = 1$ (ekv.mmol)

Viens ekvivalentmilimols pievienotā NaOH reaģē ar ekvivalentu daudzumu protolītiskās skābes (H_2PO_4^-), izveidojot ekvivalentu daudzumu sāls (HPO_4^{2-}), kas šinī gadījumā ir protolītiskā bāze :



Pēc NaOH pievienošanas H_2PO_4^- daudzums samazinās par vienu ekvivalentmilimolu, bet HPO_4^{2-} daudzums attiecīgi palielinās par vienu ekvivalentmilimolu, izveidojot šādu buferkomponentu attiecību:

$$\frac{n_{sk.}}{n_{sa}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{9,5-1}{2+1} = \frac{8,5}{3}$$

Aprēķina pH pēc NaOH pievienošanas: $\text{pH}_2 = 7,21 - \lg \frac{8,5}{3} = 7,21 - \lg 2,83 = 6,76$;

Izskaitļo ΔpH un β_{H^+} : $\Delta\text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}_2$ $\Delta\text{pH} = 6,53 - 6,76 = 0,23$

$$\beta_{\text{OH}^-} = \frac{n_{sarma}[\text{mmol}]}{\Delta\text{pH} \cdot V_{\text{buferšķ.}}[\text{ml}]} \quad \beta_{\text{OH}^-} = \frac{1}{0,23 \cdot 135} = 0,032 \text{ (ekv.mmol/ml)}$$

Atbilde: $\text{pH}_1 = 6,53$; $\beta_{\text{H}^+} = 0,022$ (ekv.mmol/ml); $\beta_{\text{OH}^-} = 0,032$ (ekv.mmol/ml)

10. Cik ml CH_3COOH šķīduma ($C_N = 0,1$ ekv.mol/l) un CH_3COONa šķīduma ($C_N = 0,3$ ekv.mol/l) jāņem, lai pagatavotu 1 litru acetāta buferšķīduma ar $\text{pH} = 5$; $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,74$.

Atrisinājums

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \left(\frac{n_{sā}}{n_{sk}} \right) \quad 5 = 4,74 + \lg \left(\frac{n_{sā}}{n_{sk}} \right) \quad 5 + 4,74 = -\lg \left(\frac{n_{sā}}{n_{sk}} \right) \quad 0,26 = -\lg \left(\frac{n_{sā}}{n_{sk}} \right)$$

Tā kā $n = C_N \cdot V$, var rakstīt $0,26 = -\lg \left(\frac{V_{sk.} \cdot C_{Nsk.}}{V_{sāls} \cdot C_{Nsāls}} \right)$

Nezināmo lielumu apzīmē ar x:

$$V_{\text{skābei}} = x \text{ un } V_{\text{sāls}} = 1000 - x$$

$0,26 = -\lg \left(\frac{0,1x}{0,3 \cdot (1000 - x)} \right)$ abās vienādojuma pusēs nomaina zīmes un aprēķina antilogaritmu

$$-0,26 = \lg \left(\frac{0,1x}{0,3 \cdot (1000 - x)} \right); \quad -0,26 = \lg \left(\frac{0,1x}{300 - 0,3x} \right);$$

$$10^{-0,26} = \left(\frac{0,1x}{300 - 0,3x} \right)$$

$$0,55 = \frac{0,1x}{(300 - 0,3x)};$$

Aprēķina x vērtību: $0,1x = 0,55 \cdot (300 - 0,3x)$

$$0,1x = 165 - 0,165x$$

$$0,1x + 0,165x = 165$$

$$0,265x = 165$$

$$x = 165/0,265$$

$$x = 622,6 \text{ ml}$$

Tā kā $V_{\text{skābei}} = x$ un $V_{\text{sāls}} = 1000 - x$, $V_{\text{skābei}} = 622,6 \text{ ml}$ un $V_{\text{sāls}} = 1000 - 622,6 \text{ ml} = 377,4 \text{ ml}$

Atbilde: lai pagatavotu 1 litru acetāta buferšķīduma, kura $\text{pH} = 5$, ir jāņem 622,6 ml CH_3COOH šķīduma ($C_N = 0,1$ ekv.mol/l) un 377,4 ml CH_3COONa šķīduma ($C_N = 0,3$ ekv.mol/l).

11. Pie 150 ml NH_4OH šķīduma ($C_{\text{N NH}_4\text{OH}} = 0,2$ ekv.mol/l) pielēja 25 ml HCl šķīduma ($C_{\text{N HCl}} = 0,4$ ekv.mol/l), $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$. Uzrakstiet reakcijas vienādojumu. Aprēķiniet šķīduma pH un buferkapacitāti pēc 10 ml HCl pievienošanas ($C_{\text{N HCl}} = 0,1$ ekv.mol/l).

Atrisinājums

Stipra skābe HCl nav buferšķīdumu komponents, bet reaģējot ar vāju bāzi amonija hidroksīdu NH_4OH , neitralizācijas reakcijā veidojas sāls:

$$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$$

$$n_{\text{bāzei}} = n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,15 \cdot 0,2 = 0,03(\text{mol})$$

$$n_{\text{skābe}} = n_{\text{HCl}} = 0,025 \cdot 0,4 = 0,01(\text{mol})$$

$$n_{\text{sāls}} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,025 \cdot 0,4 = 0,01(\text{mol})$$

$$\Delta n_{\text{bāzei pēc reakcijas}} = \Delta n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,03 - 0,01 = 0,02(\text{mol})$$

Reaģējot ekvivalentos daudzumos, tiek iegūts mazākumā esošai vielai (HCl) ekvivalents sāls daudzums, un neizreaģējušais amonija hidroksīds, kas abi kopā veido bāzisko bufersistēmu $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$.

1) buferšķīduma pH aprēķināšana: $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg\left(\frac{n_{\text{sā}}}{n_b}\right)$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b \quad \text{p}K_b = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

$$\text{pOH}_1 = 4,75 + \lg\left(\frac{0,01}{0,02}\right) = 4,75 + \lg 0,5 = 4,75 - 0,30 = 4,45$$

$$\text{pH}_1 = 14 - 4,45 = 9,55$$

2) buferkapacitātes aprēķināšana:

$$\beta = \frac{n}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{buferšķ.}}} [\text{moli/l}]$$

Aprēķina pievienotās stiprās skābes daudzumu (mol) (*buferkapacitāte pret skābi*)

$$n = C_{\text{N}} \cdot V$$

$$n_{\text{HCl}} = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001(\text{mol})$$

0,001 mols pievienotās HCl (stipra skābe) reaģē ar ekvivalentu NH_4OH daudzumu, kas šinī gadījumā ir protolītiskā bāze, izveidojot ekvivalentu sāls daudzumu.

Pēc skābes HCl pievienošanas NH_4OH daudzums samazinās par 0,001 molu, bet NH_4Cl daudzums attiecīgi palielinās par 0,001 molu.

$$\text{pOH}_2 = 4,75 + \lg\left(\frac{0,01 + 0,001}{0,02 - 0,001}\right) = 4,75 + \lg\left(\frac{0,011}{0,019}\right) = 4,75 + \lg 0,58 = 4,75 - 0,24 = 4,51$$

$$\text{pH}_2 = 14 - 4,51 = 9,49; \quad \Delta \text{pH} = 4,51 - 4,45 = 0,06; \quad \Delta \text{pOH} = 9,55 - 9,49 = 0,06;$$

$$\beta = \frac{0,001}{0,06 \cdot 0,175} = 0,0095(\text{moli/l})$$

Atbilde: $\text{pH}_1 = 9,55$; $\text{pH}_2 = 9,49$; $\beta = 0,095$ mol/l.

5.laboratorijas darbs

Bufēršķidumi

Izlasi visu darba aprakstu!

Darba uzdevums. Aprēķināt V_{sk} un $V_{sāls}$, ja kopējais buferšķiduma tilpums $V = 60$ ml, bet skābes un sāls koncentrācija ir $C_{sk} = 0,2$ ekv.mol/l, $C_{sāls} = 0,2$ ekv.mol/l

* acetāta buferšķidumam CH_3COOH / CH_3COONa $pH = 4,74$; $pK_{sk} = 4,74$
 ** fosfāta buferšķidumam NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4 $pH = 7,20$; $pK_{sk} = 7,20$.

Aprēķināt teorētiskos lielumus pH , ΔpH un buferkapacitāti β sākuma buferšķidumam un atšķaidītajam buferšķidumam, ierakstīt tabulā.

9. tabula. Mērījumu un aprēķinu tabula

	Sākuma pH	V(ml) skābei vai bāzei	iegūtais pH	ΔpH	β ekv.mol/l
Koncentrētais buferšķidums	(teor.)	+ 5 ml	(teor.) $pH_1 =$		(teor.)
	(prakt.)	0,05N HCl	(prakt.) $pH_1 =$		(prakt.)
	(teor.)	+ 5 ml	(teor.) $pH_2 =$		(teor.)
	(prakt.)	0,05N NaOH	(prakt.) $pH_2 =$		(prakt.)
Atšķaidītais buferšķidums	(teor.)	+ 1 ml	(teor.) $pH_1 =$		(teor.)
	(prakt.)	0,05N HCl	(prakt.) $pH_1 =$		(prakt.)
	(teor.)	+ 1 ml	(teor.) $pH_2 =$		(teor.)
	(prakt.)	0,05N NaOH	(prakt.) $pH_2 =$		(prakt.)

Darba gaita

Aprēķinātos buferšķidumu tilpumus no bīretēm ielej glāzītē. Iegūto buferšķidumu $V = 60$ ml ielej trijās glāzītēs pa 20 ml katrā. Glāzītes sanumurē. Pirmajā glāzītē esošajam buferšķidumam pievieno 5 ml 0,05 N HCl ($V_{buf} = 20$ ml un $V_{sk} = 5$ ml). Otrajā glāzītē esošajam buferšķidumam pievieno 5 ml 0,05 N NaOH ($V_{buf} = 20$ ml un $V_{bāzei} = 5$ ml).

Nosaka buferšķidumu pH visās glāzītēs, aprēķina ΔpH , β un ieraksta tabulā.

Trešajā glāzītē esošo buferšķidumu atšķaida 1/10 (10 ml koncentrētā buferšķiduma pielej 90 ml destilētā ūdens). Atšķaidīto buferšķidumu ielej divās glāzītēs pa 20 ml. Glāzītes sanumurē. Pirmajā glāzītē esošajam buferšķidumam pievieno 1 ml 0,05 N HCl ($V_{buf} = 20$ ml un $V_{sk} = 1$ ml). Otrajā glāzītē esošajam buferšķidumam pievieno 1 ml 0,05 N NaOH ($V_{buf} = 20$ ml un $V_{bāzei} = 1$ ml). Nosaka buferšķidumu pH visās glāzītēs, aprēķina ΔpH , β (buferkapacitāti pret skābi un buferkapacitāti pret bāzi) un ieraksta tabulā.

Uzrakstiet secinājumus!

$$pH = pK_{sk} + \log \frac{c_{sāls}}{c_{sk}} = pK_{sk} + \log \frac{n_{sāls} / V}{n_{sk} / V} = pK_{sk} + \log \frac{n_{sāls}}{n_{sk}}$$

$$pH = pK_{sk} + \log \frac{c_{sāls} \cdot V_{sāls}}{c_{sk} \cdot V_{sk}}$$

$$V_{kopējais} = V_{sāls} + V_{skābei}; \quad V_{kopējais} - V_{sāls} = V_{skābei}; \quad C_{sāls} = C_{skābei}$$

$$pH = pK_{sk} + \log \left(\frac{V_{sāls}}{V_{kop} - V_{sāls}} \right) \quad n_{sāls} = \frac{C_{sāls} \cdot V_{sāls}}{3} \quad n_{sk} = \frac{C_{sk} \cdot V_{sk}}{3}$$

Sākotnējais sāls un skābes daudzums tiek sadalīts uz trim glāzītēm: $n_{sāls} = C_{sāls} \cdot V_{sāls} / 3$
 $n_{skābes} = C_{skābes} \cdot V_{skābes} / 3$

$$pH_1 = pK_{sk} + \log\left(\frac{n_{sals} - \Delta n_{sk}}{n_{sk} + \Delta n_{sk}}\right)$$

$$\Delta n_{sk} = c_{sk} V_{sk}$$

$$\beta_{sk} = \frac{\Delta n_{sk}}{\Delta pH_1 V_{buf}}$$

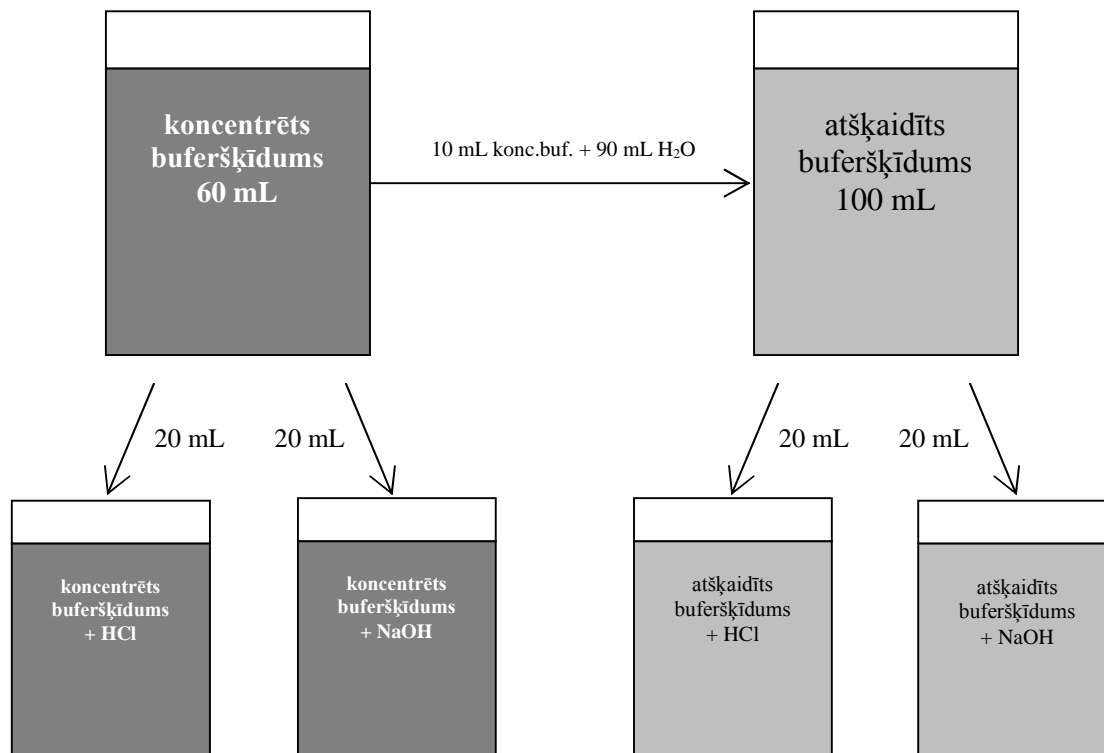
$$\Delta pH_1 = pH - pH_1$$

$$\Delta pH_2 = pH - pH_2$$

$$pH_2 = pK_{sk} + \log\left(\frac{n_{sals} + \Delta n_b}{n_{sk} - \Delta n_b}\right)$$

$$\Delta n_b = c_b V_b$$

$$\beta_b = \frac{\Delta n_b}{\Delta pH_2 V_{buf}}$$



11. Ķīmiskā kinētika. Reakcijas ātrums

Par ķīmiskās reakcijas ātrumu v sauc reaģējošo vielu koncentrācijas pozitīvu izmaiņu laika vienībā. Matemātiski reakcijas ātrumu izsaka izteiksme:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$\begin{aligned} \Delta C &= C_2 - C_1 && \text{koncentrācijas izmaiņas (mol/l)} \\ \Delta t &= t_2 - t_1 && \text{laika intervāls (s)} \end{aligned}$$

Reakcijas ātrums ir pozitīvs lielums. Ja reakcijas ātrumu nosaka pēc kāda no reakcijas produktiem, tā koncentrācija laikā pieaug $C_2 > C_1$; $\Delta C = C_2 - C_1 > 0$, tādēļ ātruma izteiksmē lieto plus zīmi "+". Ja reakcijas ātrumu nosaka pēc kādas no izejvielām, ātruma izteiksmē lieto mīnus zīmi "-", jo reakcijas laikā to koncentrācija samazinās $C_2 < C_1$; $\Delta C = C_2 - C_1 < 0$.

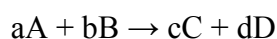
Ķīmiskās reakcijas ātrumu ietekmē:

- izejvielu koncentrācija,
- reakcijā piedalošos vielu daba,
- temperatūra,
- katalizatoru klātbūtne.

Izejvielu koncentrācijas ietekmi uz reakcijas ātrumu apraksta aktīvo masu likums: **ķīmiskās reakcijas ātrums ir proporcionāls izejvielu koncentrācijai.**

Aktīvo/darbīgo masu likums homogēnām reakcijām

Homogēnas ir tādas reakcijas, kurās visas izejvielas ir vienā fāzē – gāzu maisījumā vai šķīdumā. Ķīmiska reakcija starp divām molekulām var notikt tikai tad, ja notiek šo molekulu sadursme.



Vispārīgā veidā uzrakstītā reakcija var notikt, tikai saduroties molekulām A un B. Ķīmiska reakcija starp divām daļiņām nevar notikt, ja tās nenonāk kontaktā viena ar otru. Šī iemesla dēļ molekulu sadursmju biežums ietekmē reakcijas ātrumu – jo biežākas izejvielu molekulu sadursmes, jo lielāks reakcijas ātrums. Šis apstākļi nosaka izejvielu koncentrācijas ietekmi uz reakcijas ātrumu. Vairāku sadurties vielas A un B molekulām ir proporcionāla abu vielu koncentrācijai. Tā kā reakcijas ātrums ir proporcionāls molekulu sadursmju biežumam, tad homogēnas ķīmiskas reakcijas ātrums ir proporcionāls visu reaģējošo vielu koncentrācijai.

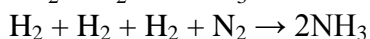
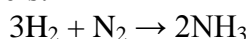
Reakcijas $aA + bB \rightarrow$ **reakcijas produkti** ātruma izteiksme ir:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

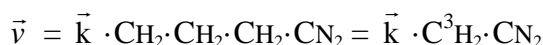
kur \bar{k} ir proporcionalitātes koeficients, ko sauc par reakcijas ātruma konstanti.

Reakcijas ātruma konstante rāda, cik liels būs reakcijas ātrums, ja visu izejvielu koncentrācija ir 1 mol/l. Ja vielu A un B koncentrācija ir 1 mol/l, tad $\bar{v} = \bar{k} \cdot 1 \cdot 1 = \bar{k}$

Piemērs:



Reakcijas ātrums ir:



Matemātiski pierakstot reakcijas ātruma izteiksmi, izejvielu koncentrācija jāņem tādās pakāpēs, kādi ir koeficienti šīm vielām reakcijas vienādojumā.

Ja reakcija notiek gāzes fāzē, vielu koncentrāciju vietā var lietot to spiedienu. Tās pašas reakcijas ātruma izteiksmi var pierakstīt arī šādi:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot p^3\text{H}_2 \cdot p\text{N}_2$$

Ātruma konstantes vērtība katrā no pieraksta veidiem ir atšķirīga, taču, zinot vienu no konstantēm, var aprēķināt otru.

Vispārīgā veidā reakcijas $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow \text{produkti}$ ātruma izteiksme ir:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot \text{C}_A^a \cdot \text{C}_B^b$$

C_A^a un C_B^b – izejvielu koncentrācijas,

a un b – koeficienti vienādojumā.

Tā ir reakcijas ātruma izteiksme jeb **reakcijas kinētiskais vienādojums**.

Aktīvo/darbīgo masu likums heterogēnām reakcijām

Ja reakcija ir heterogēna un tajā piedalās cietas, šķidrās vai gāzveida vielas, tad reakcijas kinētiskajā vienādojumā cietās vielas koncentrācija nav jāņem vērā. Cietās vielas reakcijā piedalās ar virsmu, un koncentrācijas jēdziens tām nav piemērojams. Cieto vielu virsma reakcijas gaitā mainās relatīvi lēni, tādēļ to var uzskatīt par konstantu, un to ietver reakcijas ātruma konstante.

Reakcijas ātrums atkarībā no laika. Reakcijas ātrums laikā nepārtraukti mainās, jo mainās izejvielu koncentrācija. Izejvielu koncentrācijai samazinoties laikā, samazinās arī reakcijas ātrums.

Izejvielu dabas ietekme uz reakcijas ātrumu. Izejvielu aktivitāti atspoguļo reakcijas ātruma konstante. Jo aktīvākas ir izejvielas, jo lielāka ir ātruma konstante un reakcijas ātrums.

Reakcijas ātruma atkarība no temperatūras. Paaugstinot temperatūru par katriem 10 grādiem, vairumam reakciju ātrums pieaug 2–4 reizes. Šo parādību eksperimentāli konstatēja J. van Hofs.

Katru reakciju raksturo **ķīmiskās reakcijas ātruma temperatūras koeficients γ** .

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

kur:

k_T – reakcijas ātruma konstante temperatūrā T ;

k_{T+10} – reakcijas ātruma konstante temperatūrā $T+10$

Zinot reakcijas ātruma konstanti kādā noteiktā temperatūrā k_{T1} un ķīmiskās reakcijas ātruma temperatūras koeficientu γ , var aprēķināt reakcijas ātruma konstanti jebkurā citā temperatūrā

$$k_{T2} = k_{T1} \cdot \gamma^{(T2 - T1) / 10}$$

Šī temperatūras koeficienta šķietami nelielā vērtība tomēr nosaka ļoti strauju ātruma pieaugumu. Piemēram, ja temperatūras koeficients ir 2,9, tad, temperatūrai paaugstinoties par 100 grādiem, reakcijas ātrums palielinās $2,9^{10}$, t. i., aptuveni 50 000 reizi.

Molekulu sadursmju skaita atkarība no temperatūras. Reakcija starp izejvielu molekulām var notikt tikai tad, ja tās savā starpā saduras. Temperatūras paaugstināšana palielina molekulu siltumkustības ātrumu, tātad arī molekulu sadursmju biežumu. Rodas iespaids, ka temperatūras ietekmi uz reakcijas ātrumu var izskaidrot ar molekulu sadursmju biežumu. To pārbauda ar aprēķiniem, kas izriet no gāzu molekulāri kinētiskās teorijas: molekulu sadursmju biežums ir tieši proporcionāls kvadrātsaknei no absolūtās temperatūras (Kelvina grādos).

Aprēķina sadursmju biežuma n palielināšanos, paaugstinoties temperatūrai par 10 grādiem no 373 K (100 °C) līdz 383 K (110 °C):

$$\frac{n_{383}}{n_{373}} = \frac{\sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1}} = \frac{\sqrt{383}}{\sqrt{373}} = \frac{19,57}{19,31} = 1,013 \text{ reizes.}$$

No aprēķiniem redzams, ka, paaugstinoties temperatūrai par 10 grādiem, molekulu sadursmju biežums ir palielinājies tikai 1,013 reizes, t. i., par 1,3%. Saskaņā ar van Hofa likumu, reakcijas ātrums pieaug 2–4 reizes jeb par 100–300%.

Temperatūras ietekmi uz reakcijas ātrumu nevar izskaidrot ar molekulu sadursmju biežuma pieaugumu, jo reakcijas ātrums pieaug straujāk nekā sadursmju skaits.

11.1. Aktivācijas teorija

Aktivācijas enerģija un aktīvās sadursmes

Izmantojot molekulāri kinētisko gāzu un šķīdumu teoriju, iespējams aprēķināt sadursmju skaitu starp reaģējošo vielu molekulām noteiktos apstākļos. Taču ne jau katras reaģējošo vielu molekulas sadursmes rezultātā veidojas reakcijas produkts. Lai notiktu reakcija un veidotos jaunas molekulas, vispirms nepieciešams saraut vai vājināt saites starp atomiem izejvielu molekulās. Šim nolūkam nepieciešams zināms enerģijas daudzums. Ja molekulām, kuras saduras, nepiemīt šāda enerģija, sadursme ir neefektīva un jauna molekula neveidojas. Ja sadurošos molekulu kinētiskā enerģija ir pietiekami liela, lai izejvielu molekulās saites vājinātu vai sarautu, sadursmes rezultātā var notikt atomu pārkārtošanās un izveidoties jaunas vielas molekulas. Enerģijas pārākums, kas nepieciešams molekulām, lai to sadursmes rezultātā rastos jauna viela, sauc par dotās reakcijas **aktivācijas enerģiju [kJ/mol]**.

Aktivācijas enerģija ir enerģijas daudzums, kas jāpievada 1 molam vielas, lai visas molekulas kļūtu aktīvas.

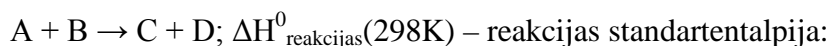
Molekulas, kurām piemīt tāda enerģija, sauc par **aktīvām molekulām**.

Dažādu reakciju aktivācijas enerģija ir atšķirīga. Tās lielums ir faktors, ar kura starpniecību izpaužas reaģējošo vielu dabas ietekme uz reakcijas ātrumu. Aktivācijas enerģijas lielumu nosaka saites tips izejvielu molekulās. Vismazākā aktivācijas enerģija ir reakcijām starp joniem ūdens šķīdumā, jo saites starp joniem ir jau pilnīgi sarautas disociācijas procesā. Vielām ar polāru kovalento saiti aktivācijas enerģija ir lielāka, bet vielām ar nepolāru kovalento saiti – vēl lielāka. Ja aktivācijas enerģija ir ļoti maza ($E_a < 40$ kJ/mol), tas nozīmē, ka ievērojama daļa sadursmju starp reaģējošo vielu molekulām noslēdzas ar reakciju. Piemēram, niecīga aktivācijas enerģija ir jonu reakcijām šķīdumos. Tādas reakcijas noris praktiski momentāni. Ja aktivācijas enerģija ir ļoti liela ($E_a > 120$ kJ/mol), tas nozīmē, ka tikai ļoti niecīga daļa reaģējošo vielu daļiņu sadursmju noslēdzas ar ķīmisku reakciju. Tādas reakcijas ātrums ir ļoti mazs. Ja reakcijas aktivācijas enerģija ir vidēji liela ($E_a = 40\text{--}120$ kJ/mol), tad reakcija noris ar praktiski izmērāmu ātrumu, piemēram, nātrija tiosulfāta $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sadalīšanās reakcija, tam reaģējot ar sērskābi.

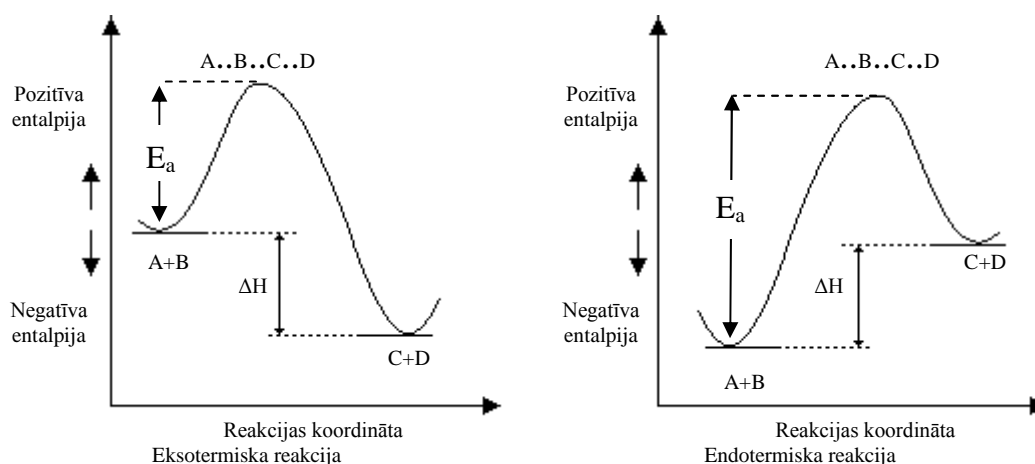
Reakcijas, kuru norisei nepieciešama ievērojama aktivācijas enerģija, sākas ar saišu saraušanu vai pavājināšanos starp atomiem izejvielu molekulās. Vielas pāriet nestabilā stāvoklī, kam raksturīga liela enerģijas rezerve. Šo stāvokli sauc par aktīvo kompleksu, un tieši šī stāvokļa sasniegšanai nepieciešama aktivācijas enerģija. Nestabilais aktīvais komplekss eksistē ļoti īsu laiku. Tas sadalās, veidojoties reakcijas produktiem un izdaloties enerģijai. Aktivācijas komplekss ir starpstāvoklis kā tiešās reakcijas, tā arī pretreakcijas norises gaitā. Enerģijas ziņā no izejvielām tas atšķiras par lielumu, kas vienāds ar tiešās reakcijas aktivācijas enerģiju, bet no reakcijas produktiem – par lielumu, kas vienāds ar pretreakcijas aktivācijas enerģiju. Tiešās reakcijas un pretreakcijas aktivācijas enerģiju starpība ir vienāda ar reakcijas siltumefektu ΔH .

Sistēmas sākuma entalpijas (siltumsaturs) atbilst reakcijas $A + B \rightarrow C + D$ izejvielu (35. att.) $A+B$ entalpijas līmenim. Nākošais entalpijas līmenis atbilst aktīvā kompleksa $A...B...C...D$ aktivācijas enerģijai. Sabrūkot aktīvajam kompleksam reakcijas gaitā, rodas reakcijas produkti $C + D$. Ja reakcijas produktu entalpija ir mazāka nekā izejvielu entalpija, tad reakcija ir

eksotermiska. Ja reakcijas produktu entalpija ir lielāka nekā izejvielu entalpijas, tad reakcija ir endotermiska.



$$\Delta H^0_{\text{reakcijas}}(298\text{K}) = \sum \Delta H^0_{\text{prod.}}(298\text{K}) - \sum \Delta H^0_{\text{izejv.}}(298\text{K})$$



36. attēls. Reakcijas enerģētiskā diagramma

Aktivācijas enerģijas pievadīšanas veidi

Reakcijai nepieciešamā enerģija ir pievadāma vairākos veidos:

- siltumenerģija;
- gaismas enerģija;
- starojuma enerģija;
- ultraskaņa.

Siltumenerģiju pievada, karsējot izejvielas. Rezultātā tiek aktivētas visas molekulas.

Gaismas vai ultravioletā starojuma iedarbībā notiekošās reakcijas sauc par fotoķīmiskajām reakcijām. Atšķirībā no siltumenerģijas, gaismas enerģija tiek absorbēta vienā noteiktā saitē, kas tiek aktivēta. Izvēloties pareizu starojuma viļņa garumu, var realizēt reakcijas starp sarežģītām organiskām vai bioķīmiskām molekulām, tās nesagraujot. Gaismas kvanta enerģija ir liela, tādēļ var realizēt reakcijas, kuru aktivācijas enerģija ir 500–600 kJ/mol. Sildot izejvielas, tādu pašu aktivācijas enerģiju var pievadīt, paaugstinot temperatūru līdz vairākiem tūkstošiem grādu, ko neizturētu neviena organiska molekula.

Radiācijas ķīmijā aktivācijas enerģiju var pievadīt jonizējošā starojuma veidā, apstarojot vielas ar rentgenstarojumu vai gamma starojumu, paātrinātiem elektroniem, neitroniem u. c. Jonizējošā starojuma enerģija ir tik liela, ka tas spēj saraut jebkuru ķīmisko saiti, kas tiek apstarota. Atšķirībā no fotoķīmiskajām reakcijām, radiācijas ķīmijā ir grūti realizēt vienu noteiktu reakciju, jo rodas blakusprodukti.

Sonoķīmija pēta vielu pārvērtības ultraskaņas iedarbībā.

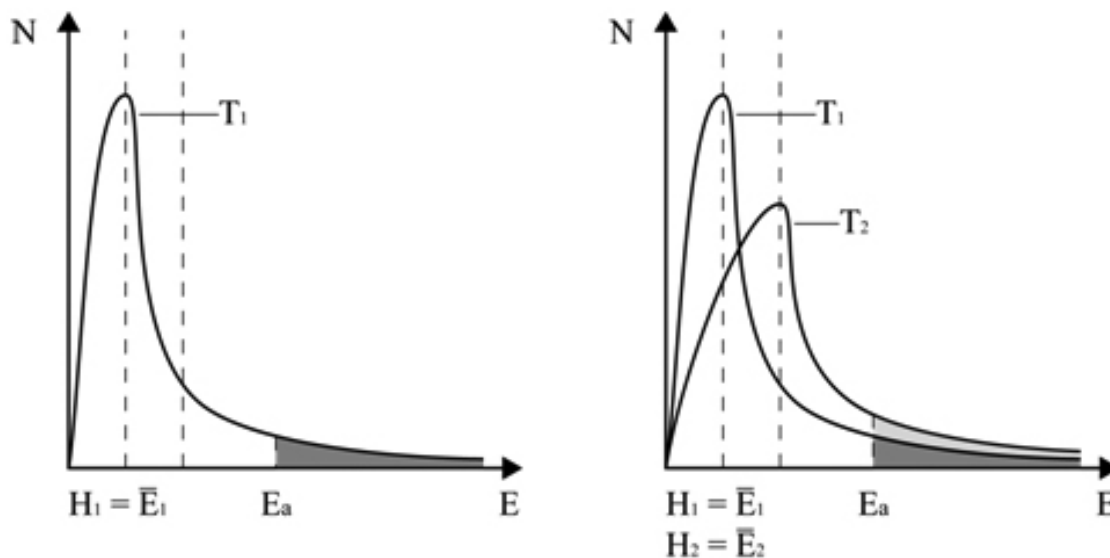
Molekulu sadalījums pa enerģijām.

Bolcmaņa sadalījums

Molekulas atrodas nepārtrauktā kustībā, taču dažas no tām kustas ātrāk par pārējām. Molekulu sadalījumu pa enerģijām apraksta Bolcmaņa sadalījums. Abscisu ass parāda enerģijas līmeni E, betordinātu ass – molekulu skaitu N. Līkne ir asimetriska. Tas nozīmē, ka molekulu ar zemāku

enerģiju ir vairāk. Lai notiktu ķīmiska reakcija, molekulām ir jāsasniedz noteikts enerģijas daudzums E_a .

Molekulu sadalījums pa enerģijām atkarīgs no temperatūras. Vienas vielas paraugs dažādās temperatūrās satur atšķirīgu aktīvo molekulu skaitu. Sildot vielu, molekulu skaits nemainās, t. i., laukums zem līknēm abos gadījumos ir vienāds. Taču, paaugstinot temperatūru, līknes maksimums nobīdās uz lielākās enerģijas pusi. Tātad palielinās to molekulu skaits, kurām ir augstāka enerģija.



$$N = N_o \cdot e^{-\frac{E_a - \bar{E}}{RT}} ; N_1 = N_o \cdot e^{-\frac{E_a - \bar{E}_1}{RT_1}} < N_2 = N_o \cdot e^{-\frac{E_a - \bar{E}_2}{RT_2}}$$

37. attēls. Aktīvo molekulu skaita N atkarība no E_a , no temperatūras un vidējās siltumsatura enerģijas \bar{E}

11.2. Arrēniusa vienādojums

Svante Arrēniuss 1889. gadā izteica pieņēmumu, ka ne katras reaģējošo vielu sadursmes rezultātā rodas reakcijas produkts. Savstarpēji iedarbojas tikai tās molekulas, kurām piemīt pietiekami liela kinētiskā enerģija (aktīvās molekulas), lai sadursmes rezultātā veidotos reakcijas produkti. Jebkura ķīmiska reakcija ir iespējama, ja tiek pārvarēta kāda noteikta enerģētiskā barjera. Arrēniuss piedāvāja sakarību starp reakcijas ātruma konstanti un aktivācijas enerģiju:

$$\vec{k} = \mathbf{A} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

kur:

\vec{k} – reakcijas ātruma konstante (mol/l·s)

R – universālā gāzu konstante (8,314 J/mol·K)

T – absolūtā temperatūra

e – naturālā logaritma bāze (2,718)

E_a – aktivācijas enerģija (J/mol)

A – pirmseksponeciālais faktors, kas ietver kopējo sadursmju skaitu un reakcijas ģeometrisko izdevīgumu (stērisko faktoru). Reakcijas ģeometriskais izdevīgums parasti ir ļoti niecīgs $\approx 0,000001$.

Enzīmu vadītājās reakcijās tas sasniedz optimālo vērtību 1. Reizinātāju $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ sauc par Bolcmaņa faktoru. Tas parāda, cik liela daļa N/N_o no molekulu kopējā skaita N_o ir aktīva. Ja reakcijai nav nepieciešama aktivācijas enerģija $E_a = 0$, tad $e^0 = 1$, t. i., visas molekulas ir aktīvas.

Lielāka aktivācijas enerģija E_a reakcijai izveido negatīvāku kāpinātāja vērtību pie skaitļa e , tāpēc mazāks par vienu ($e^{-\frac{E_a}{RT}} < 1$) ir Bolcmaņa faktors un mazāka kļūst reakcijas ātruma konstante \bar{k} .

10. tabula. Dažu reakciju aktivācijas enerģijas (piemēri)

Reakcija	Reakcijas gaita	$E_a, \text{J/mol}$
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Bez katalizatora	79000
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Fermentatīvā katalīze /katalāze	29
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	Bez katalizatora	185000
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	Katalizators – zelts	121000
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	Katalizators – platīns	59000
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	Bez katalizatora	335000
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	Katalizators – volframs	162000

11.3. Reakcijas pakāpe

Par reakcijas pakāpi (stehiometrisko pakāpi) n sauc pakāpes rādītāju summu reakcijas ātruma vienādojumā $aA + bB \rightarrow \text{Produkti}$

$$v = \bar{k} C_A^a C_B^b \quad \text{Reakcijas pakāpe } n = a + b$$

Pirmās pakāpes reakcijaselementārāktā piedalās viena izejvielas molekula:



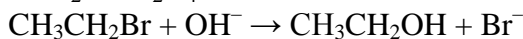
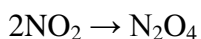
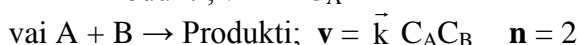
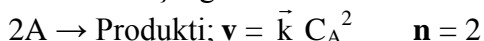
Reakcijas ātruma izteiksmē ietilpst vienas vielas koncentrācija, un tā tiek ņemta pirmajā pakāpē:

$$v = \bar{k} C_A \quad n = 1$$

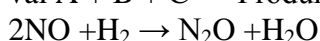
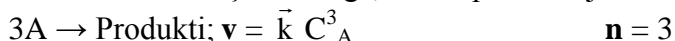
Pirmās kārtas reakcijas ir sadalīšanās un izomerizācijas reakcijas.



Otrās pakāpes reakcijās norisinās, saduroties divām izejvielu molekulām. Tās var būt vienādas molekulas vai atšķirīgas molekulas:



Trešās pakāpes reakcijās vienlaicīgi jāsaduras trim izejvielu molekulām. Tā kā triju molekulu sadursmes varbūtība ir ļoti niecīga, šāda tipa reakciju ir maz.

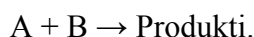


Lielākas reakcijas pakāpes par trešo nav iespējamas, jo tad vienlaicīgi būtu jāsaduras vēl vairākām molekulām, bet šāda varbūtība ir niecīga. Visas reakcijas, kuru pakāpe formāli būtu lielāka par trešo, norisinās vairākās otrās pakāpes stadijās.

Nulltās pakāpes reakcijās ātrums ir konstants un nav atkarīgs no izejvielu koncentrācijas. Tās ir reakcijas, kuru elementārtātā piedalās viena molekula, ja reakcija notiek uz cietas vielas virsmas (piemēram, katalizatora) un izejvielas koncentrācija ir liela:

$$v = \bar{k} \cdot C_A^0 = \bar{k} \cdot 1 = \bar{k} \quad n = 0$$

Reakcijā piedalošos molekulu skaits un reakcijas pakāpe. Reakcijā piedalošos molekulu skaits – reakcijas molekularitāte – var sakrist ar reakcijas pakāpi vai atšķirties no tās. Monomolekulāra reakcija gāzes fāzē norisinās kā pirmās pakāpes reakcija. Uz katalizatora virsmas monomolekulāra reakcija var būt gan pirmās pakāpes reakcija, gan nulltās pakāpes reakcija atkarībā no izejvielas koncentrācijas. Bimolekulārā reakcijā piedalās divas molekulas. Tā parasti norisinās kā otrās pakāpes reakcija:



Ja vienu no izejvielām, piemēram, vielu B ņem ļoti lielā pārākumā, tad reakcijas ātrums būs atkarīgs no vielas A koncentrācijas. Reakcija noritēs kā pirmās pakāpes reakcija, jo reakcijas ātrumu nosaka viena viela.

Pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante. Pirmās pakāpes reakcija $A \rightarrow \text{Produkti}$.

Reakcijas ātrums $v = \bar{k} \cdot C_A$ vai izteikts no ātruma definīcijas, tas ir, $v = -\frac{dC_A}{dt}$. Abuvienādojumu

kreisās puses ir viens un tas pats lielums – reakcijas ātrums v . Vienādojuma labajām pusēm arī ir jābūt vienādām:

$\bar{k} \cdot C_A = -\frac{dC_A}{dt}$. Pārveido vienādojumu tā, lai vielas koncentrācija ir vienādojuma vienā pusē, bet

laiks – otrā pusē: $\frac{dC_A}{C_A} = -\bar{k} dt$. Abas vienādojuma puses integrē, laika intervāls mainās no $t = 0$ līdz

momentam t , izejvielas koncentrācija mainās no sākuma koncentrācijas C_A^0 līdz koncentrācijai C_A . Integrēšanas robežas vienādojuma kreisajā pusē ir no C_A^0 līdz C_A , labajā vienādojuma pusē no 0 līdz t .

$$\frac{dx}{x} = d(\ln x), \quad \frac{dC_A}{C_A} = d(\ln C_A), \quad \int_{C_A^0}^{C_A} d(\ln C_A) = \int_0^t -\bar{k} dt$$

Pēc integrēšanas iegūst izteiksmi:

$$\ln C_A - \ln C_A^0 = -\bar{k} (t - 0) \text{ jeb } \bar{k} = \ln C_A^0 - \ln C_A = \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

Izsaka pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstanti:

$$\bar{k} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

Izteiksmi izmanto pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes eksperimentālai noteikšanai. Zinot sākotnējo izejvielas koncentrāciju C_A^0 un pēc laika t nosakot neizreagējušās izejvielas koncentrāciju C_A , aprēķina reakcijas ātruma konstanti \bar{k} .

Pirmās pakāpes reakcijas pusperiods. Reakcijas pusperiods (pusreakcijas laiks) $\tau_{1/2}$ ir laiks, kurā izejvielas koncentrācija ir samazinājusies divas reizes. Kad pagājis viens reakcijas pusperiods $t = \tau_{1/2}$, izejvielas koncentrācija ir $C_A = C_A^0/2$.

Ievietojot reakcijas ātruma konstantes izteiksmē laiku $\tau_{1/2}$ un koncentrāciju, kas vienāda ar pusi no sākotnējās, iegūst sakarību starp pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstanti un tās pusperiodu (kuru pārsvarā izmanto kodolfizikā, raksturojot radioaktīvo izotopu sabrukšanu):

$$\bar{k} = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0/2} = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\bar{k}}$$

11.4. Reakciju mehānismi

Bieži vien reakcijas vienādojumi neatspoguļo reakcijas gaitu, bet tikai reakcijas rezultātu. Daudzas reakcijas norit starpproduktu vai blakusproduktu veidošanās. Reakcijas norise virzienā no izejvielas uz produktu notiek vairākās stadijās, un katru no šīm stadijām sauc par reakcijas elementārstadiju. Šo elementārstadiju secība atspoguļo reakcijas mehānismu. Lēnākā no šīm stadijām ir limitējošā stadija.

Reakciju iedalījums pēc to mehānisma

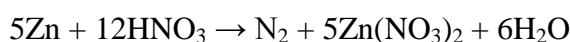
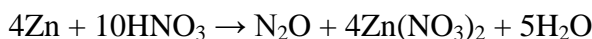
Reakcijas iedala **vienkāršās** reakcijās un **saliktās** reakcijās. Vienkāršās reakcijas tieši pakļaujas aktīvo masu likumam. Salikto reakciju norise ir sarežģītāka, nekā tas atspoguļojas reakcijas vienādojumā. To ātruma sakarība ar izejvielu koncentrāciju parasti nav vienkārša proporcija.

Salikto reakciju tipi:

- paralēlās reakcijas;
- pakāpeniskās reakcijas;
- sajūgtās reakcijas;
- ķēdes reakcijas;
- konkurējošās reakcijas.

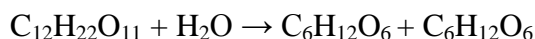
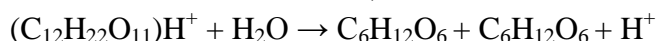
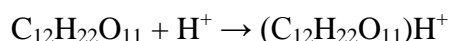
Paralēlās reakcijās vienām un tām pašām izejvielām vienlaicīgi rodas vairāki produkti. Paralēlās reakcijās kāds no produktiem var rasties lielākā daudzumā nekā citi. Šādā gadījumā šo reakciju sauc par galveno reakciju, bet pārējās – par blakusreakcijām. Izmantojot katalizatorus, var panākt, ka realizējas pārsvarā viena reakcija.

Piemēram, atšķaidītas slāpekļskābes reducēšana ar Zn, Al, Mg un citiem līdzīgiem metāliem atkarībā no atšķaidījuma pakāpes var veidot vairākus reakcijas produktus:



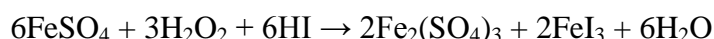
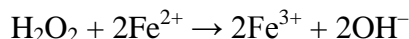
Pakāpeniskās reakcijās no izejvielām vispirms veidojas starpprodukti, kuriem reaģējot tālāk, veidojas galaprodukti. Visa procesa kopējo ātrumu nosaka lēnākās stadijas ātrums, t. i., limitējošā stadija. Otrajā stadijā notiek starpsavienojuma hidrolīze, kā rezultātā veidojas fruktoze un glikoze.

Piemēram, saharozes hidrolīzes procesa pirmajā stadijā notiek protona H^+ pievienošana, bet molekula hidrolizējas, atbrīvojoties protonam H^+ .



Sajūgtās reakcijās izejvielas reaģē savā starpā tikai tad, ja viena no tām vienlaicīgi iesaistās arī citā reakcijā.

Piemēram, reakcija $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ sākas tikai tad, ja pievieno vielu, kas satur Fe^{2+} jonus, un sākas reakcija ar tiem:



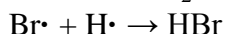
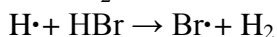
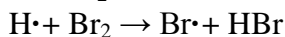
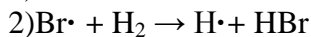
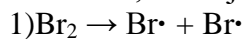
Šinī reakcijā H_2O_2 ir faktors, HI ir akceptors, bet Fe^{2+} ir induktors (inducē reakciju).

Ķēdes reakcijās izejvielas reaģē ar aktīvām daļiņām (atomiem, brīviem radikāļiem), rodas reakcijas produkti un jaunas aktīvās daļiņas, kas no jauna iesaistās reakcijā.

Nesazarotas ķēdes reakcijas noris trijās stadijās:

1. stadija – ķēdes iniciēšana – aktīvo daļiņu radīšana;
2. stadija – ķēdes reakcija, ķēdes attīstība: aktīvo daļiņu reakcija ar izejvielas molekulām, kā rezultātā rodas produkti un atjaunojas aktīvās daļiņas;
3. stadija – ķēdes apraušanās: reakcija starp divām aktīvām daļiņām (radikālu rekombinācija), kuras rezultātā rodas neaktīvi produkti.

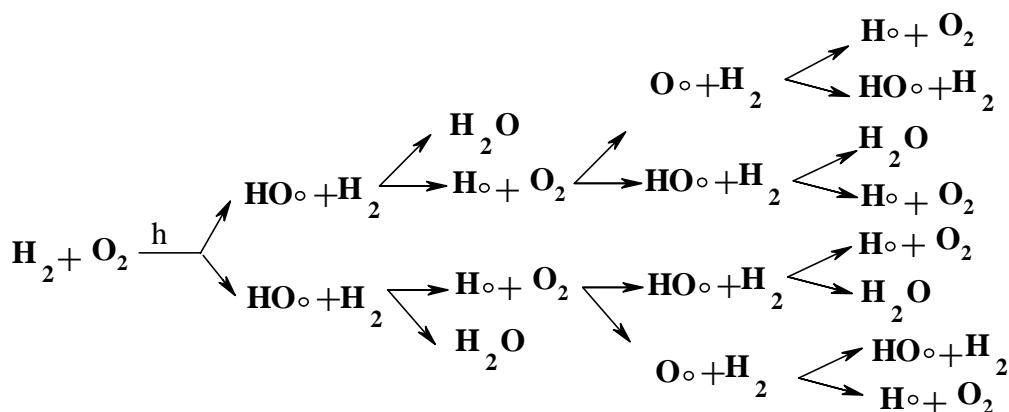
Piemēram, reakcija starp ūdeņradi un bromu gaismas iedarbībā ir nezarota ķēdes reakcija:



Šādā veidā reakcija turpinās, līdz, divām aktīvām daļiņām saduroties, rodas neaktīvs produkts, t. i., ķēdes reakcija apraujas.

Zarotas ķēdes reakcijā no vienas aktīvas daļiņas rodas vairākas aktīvas daļiņas. Reakcijas ātrums pieaug ģeometriskā progresijā un parasti beidzas ar sprādzienu.

Piemēram, atombumbas eksplozija vai ūdeņraža reakcija ar skābekli:



Konkurējošās reakcijās viena un tā pati izejviela vienlaicīgi piedalās divās reakcijās ar divām izejvielām. Rezultātā rodas divi dažādi produkti. Konkurējošās reakcijas medicīnā izmanto nevēlamu procesu apturēšanai. Piemēram, saindējoties ar metanolu, jāievada pietiekami liels daudzums etanola, lai novērstu metanola iedarbības sekas – aklumu vai letālu iznākumu.

11.5. Katalīze

Par katalizatoriem sauc vielas, kas piedalās ķīmiskās reakcijās un palielina to ātrumu, bet pašas reakcijas galarezultātā paliek neizmainītas. Katalīzes kopējās iezīmes ir šādas:

1. Katalizators vienmēr piedalās ķīmiskās reakcijas norisē. Tas nozīmē, ka reakcijas sākumā katalizators tiek izlietots (vai izmainās), bet reakcijas beigās rodas atpakaļ sākotnējā formā un daudzumā.

2. Katalizators palielina reakcijas ātrumu tādēļ, ka tas samazina reakcijas aktivācijas enerģiju.

No vienādojuma $\bar{k} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ redzams, ka, samazinoties E_a , palielinās reakcijas ātruma konstante \bar{k} un tātad arī reakcijas ātrums v . Katalizators spēj samazināt E_a tādēļ, ka tas atvieglo aktīvā kompleksa veidošanos.

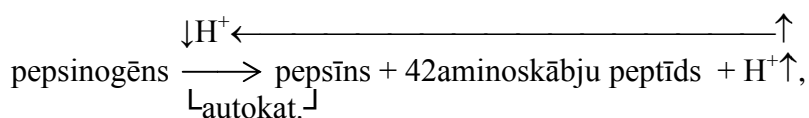
3. Katalizators neietekmē ķīmisko līdzsvaru, jo tas vienādā mērā paātrina gan tiešo reakciju, gan pretreakciju.

4. Katalizatora darbība ir specifiska – katrs katalizators spēj katalizēt vienu noteiktu reakciju vai reakciju grupu.

Atkarībā no katalizatora un izejvielas agregātstāvokļa izšķir četrus katalīzes veidus:

- 1) **homogēnā katalīze** – katalizators un izejvielas nav atdalītas ar fāzu robežvirsmām – tie visi atrodas vai nu gāzu maisījumā, vai šķīdumā;
- 2) **heterogēnā katalīze** – izejvielas, kas atrodas gāzu maisījumā vai šķīdumā, ir kontaktā ar cietu katalizatoru (ir fāzu robežvirsmas) un reakcija obligāti saistīta ar izejvielu adsorbciju (piesaistīšanos) uz katalizatora virsmas;
- 3) **mikroheterogēnā katalīze** jeb fermentatīvā katalīze ir īpašs katalīzes gadījums, kas realizējas dzīvos organismos. Šim katalīzes gadījumam ir gan homogēnās (katalizators un izejvielas vienā šķīdumā), gan heterogēnās (katalizatoru – fermentu molekulas ir daudz lielākas nekā izejvielu molekulas un reakcija sākas ar izejvielu adsorbciju uz fermenta) katalīzes iezīmes;
- 4) **autokatalīze** ir specifisks katalīzes gadījums. Autokatalīzē reakciju katalizē paši reakcijas produkti, tādēļ reakcijas ātrums reakcijas gaitā pieaug (jo palielinās produkta koncentrācija).

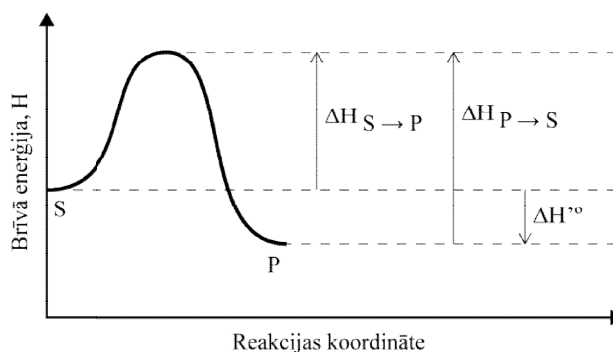
Autokatalīzes piemērs ir pepsīna veidošanās no pepsinogēna, iesaistoties reakcijā protonam H^+ , kurš izveidojas reakcijas produktos:



11.5.1. Homogēnā katalīze

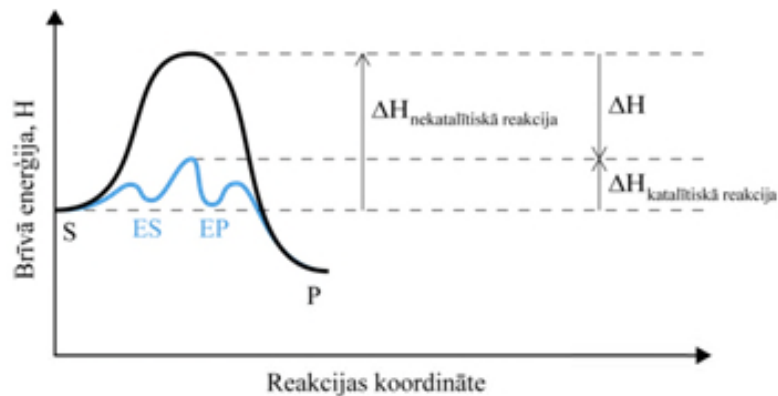
Homogēnajai katalīzei bez iepriekš minētajām katalītisko reakciju kopējām iezīmēm ir dažas specifiskas īpašības:

- 1) reakcijas sākumā katalizators ar vienu no izejvielām veido starpsavienojumu (šis process norisinās ātri);
- 2) starpsavienojums reaģē ar otru izejvielu, veidojot reakcijas produktus un reģenerējot katalizatoru. Šis process norisinās lēnāk nekā pirmais un tādēļ nosaka kopējo reakcijas ātrumu;
- 3) reakcijas ātrums ir proporcionāls katalizatoru koncentrācijai.



S - substrāts
H - brīvā enerģija
P - produkts

38. attēls. Nekatalītiskas reakcijas enerģētiskā diagramma



S - substrāts

H - brīvā enerģija

P - produkts

39. attēls. Katalītiskas reakcijas enerģētiskā diagramma

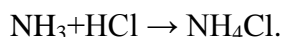
Ja reakcijas $S \rightarrow P$ (substrāts \rightarrow produkts) aktīvā kompleksa radīšanai nepieciešama lielā brīvā enerģija ΔH (E_a), tad reakcija bez katalizatora norisinās lēni (sk. 38. att.).

Katalītiskā procesā izejviela S (substrāts) vispirms reaģē ar katalizatoru (enzīmu E), veidojot starpsavienojumus – **aktīvos kompleksus** ES, EP. Aktīvo kompleksu ES, EP veidošanās ar katalizatora (enzīma) līdzdalību prasa daudz mazāku aktivācijas enerģiju nekā aktīvā kompleksa veidošanās nekatalītiskā procesā. Tāpēc reakcija noris ātrāk. Sabrūkot aktīvajam kompleksam, rodas produkts P (sk. 38. att.) un reģenerējas katalizators.

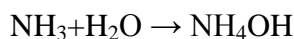
Saskaņā ar Arrēniusa vienādojumu $\bar{k} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, aktivācijas enerģijas samazinājums palielina reakcijas ātruma konstanti.

Homogēnās katalīzes piemēri:

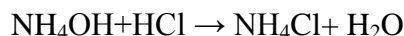
1) reakcijas starp NH_3 un HCl (gāzes fāzē) norisinās lēni:



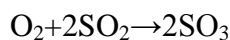
Ja ir klāt ūdens tvaiks, tas kalpo par katalizatoru, un vispirms veidojas starpsavienojums:



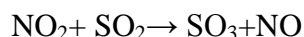
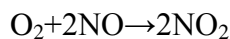
Starpsavienojums reaģē ar otru izejvielu HCl , veidojas reakcijas produkts NH_4Cl un reģenerē katalizatoru H_2O :



2) reakcija starp O_2 un SO_2 noris lēni:



Ja ir klāt katalizators NO , vispirms notiek reakcija ar vienu izejvielu O_2 un katalizatoru NO , veidojoties starpsavienojumam NO_2 , kurš tālāk reaģē ar otru izejvielu SO_2 , veidojot reakcijas produktu SO_3 un katalizatoru NO .



11.5.2. Heterogēnā katalīze

Heterogēnajā katalīzē par katalizatoriem var būt dažādas vielas, bet visbiežāk tie ir metāli ar neaizpildītu d elektronu apakšlīmeni (Fe, Co, Ni, Pt, V, Pd, Au) vai to oksīdi.

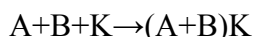
Heterogēnās katalīzes specifiskās iezīmes ir šādas:

1) aktīvā kompleksa veidošanās, kā arī reakciju produktu rašanās, tam sabrūkot, notiek, izejvielām atrodoties adsorbētā stāvoklī;

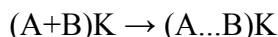
- 2) procesā nepiedalās visa katalizatoru virsma, bet tikai t.s. aktīvie centri;
- 3) reakcijas ātrums ir proporcionāls katalizatora virsmas laukumam.

Ja reakcija $A+B \rightarrow AB$ notiek kā heterogēns katalītisks process, tās gaita ir šāda:

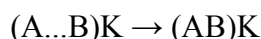
- 1) vispirms notiek izejvielas adsorbēcija uz katalizatora virsmas:



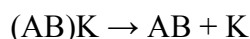
- 2) adsorbētā stāvoklī rodas aktīvais komplekss:



- 3) aktīvais komplekss adsorbētā stāvoklī sabrūk, veidojot produktus (arī adsorbētā stāvoklī):



- 4) reakcijas produkti desorbējas no virsmas, atbrīvojot virsmu nākamajām izejvielas molekulām:



Cieto katalizatoru spēju paātrināt reakciju var iedomāties šādi: saiti izejvielas molekulā (pieņemsim, ka tā ir divatomu molekula) realizē abiem atomiem kopīgs elektronu pāris.

Piesaistoties katalizatoru virsmai, šis pats elektronu pāris tiek daļēji izmantots molekulas piesaistīšanai pie virsmas, tādēļ elektronu blīvums starp atomiem samazinās un saite pagarinās – kļūst vājāka. Līdz ar to atvieglinās aktīvā kompleksa veidošanās.

Izejvielu molekulu adsorbēcija nenotiek uz visas katalizatora virsmas, bet tikai uz tā aktīvajiem centriem – vietās, kurās ir nekompensēti elektriski lauki. Šādas vietas rodas tur, kur katalizatora virsmas plaknē kāds atoms trūkst (ir vakance) vai arī uz katalizatora virsmas atrodas papildu atoms. Sevišķi daudz šādu situāciju veidojas, ja katalizatora virsma ir negluda un poraina.

11.5.3. Fermentatīvā katalīze

Dzīvajos organismos darbojas specifiski katalizatori – fermenti jeb enzīmi. Fermenta nosaukums radies no latīņu vārda *fervere* – vārīties, jo pirmais fermentatīvais process, ko novēroja cilvēks, bija rūgšanas process, un gāzes izdalīšanās burbulīšu veidā atgādināja vārīšanos. Angļu literatūrā biežāk lietotais termins – enzīms – radies no diviem sengrieķu valodas vārdiem *en zyma*, kas nozīmē ‘iekšējais raugs’. Cilvēka organismā darbojas vairāki tūkstoši fermentu. Fermentus iedala vienkāršajos un saliktajos. Vienkāršie fermenti pēc savas uzbūves ir olbaltumvielas, saliktie sastāv no olbaltumvielu komponenta un t.s. **kofermentajeb prostētiskās grupas**. Tā kā fermentu molekulas ir ļoti lielas, katalīzē nepiedalās visa fermenta molekula, bet tikai tās aktīvais centrs (līdzīgi heterogēnajai katalīzei). Par aktīvajiem centriem vienkāršajos fermentos kalpo noteiktā secībā izkārtotas aminoskābju funkcionālas grupas, tādas kā -SH, -OH un =NH. Lielākajai daļai fermentu molekulā ietilpst pa vienam aktīvajam centram, taču atsevišķos gadījumos aktīvo centru skaits fermenta molekulā var būt lielāks. Saliktajos fermentos par aktīvo centru kalpo arī neolbaltumu komponenti – koferments jeb prostētiskā grupa.

Fermentatīvās katalīzes kopīgās īpašības ar homogēno katalīzi:

- 1) reakcijas ātrums ir proporcionāls fermenta koncentrācijai;
- 2) reaģējošās vielas un katalizators (ferments) atrodas vienā fāzē – kopīgā šķīdumā.

Fermentatīvās katalīzes kopīgās īpašības ar heterogēno katalīzi:

- 1) fermenta molekulas ir daudz lielākas par izejvielu – substrāta molekulām, to izmēri sasniedz koloīd daļiņu izmērus – 1–100 nanometri ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ cm}$), turpretī substrāta (izejvielu) molekulu izmēri ir 0,1–1 nm. Šī iemesla dēļ fermentatīvā katalīze sākas ar substrāta adsorbēciju uz fermenta;

- 2) substrāta molekulas adsorbējas uz fermentu aktīvajiem centriem. Sakarā ar to, ka fermentatīvajai katalīzei ir kopīgas īpašības gan ar homogēno, gan heterogēno katalīzi, to dažkārt sauc par mikroheterogēno katalīzi.

Fermentatīvās katalīzes specifiskās iezīmes:

1) fermentu katalītiskā aktivitāte ir daudz lielāka nekā parastajiem katalizatoriem, t. i., fermenti izraisa daudz lielāku aktivācijas enerģijas pazeminājumu un daudz lielāku reakcijas ātruma pieaugumu nekā parastie katalizatori. Piemēram, 1 mols fermenta alkoholdehidrogenāzes 25°C vienā sekundē pārvērs 720 molus etanola etiķskābes aldehīdā. Rūpnieciskais katalizators (1mols) vienā sekundē pat 200°C var oksidēt tikai vienu molu metanola;

2) fermentu darbība ir ļoti specifiska – katrs ferments darbojas ar vienu noteiktu izejvielu (substrātu) un parasti sekmē tikai vienas saites saraušanu substrāta molekulā;

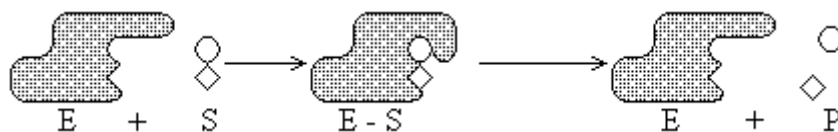
3) fermenti darbojas ļoti šaurā temperatūras intervālā, parasti 35–42°C temperatūrā. Zemākā temperatūrā reakcijas ātrums ir mazs (tāpat kā visām citām ķīmiskām reakcijām). Temperatūras paaugstināšana virs 40°C izsauc fermenta aktivitātes samazinājumu, jo izmainās fermenta kā olbaltumvielas struktūra, augstākā temperatūrā sākas fermenta denaturācija;

4) fermenti kā katalizatori darbojas ļoti šaurā pH intervālā, jo katram fermentam ir iespēja disociēt tikai noteiktā vidē. Mainoties vides skābumam vai bāziskumam, fermentu aktivitāte (disociācija) samazinās, iemesls – to sastāvā esošo aminoskābju vai koenzīmu funkcionālās grupas saista H⁺ vai OH⁻ jonus;

5) fermenti šūnās ir organizēti konveijera tipa kompleksās sistēmās, kurās viena fermenta produkts tiek pareizi pievadīts otra fermenta aktīvai vietai jau kā substrāts nākamajai reakcijai.

Fermentu darbības tuvināts izskaidrojums. Atslēgas-slēdzenes princips

Uzskata, ka fermenta un substrāta molekulu uzbūve ir savstarpēji apgriezti līdzīga tādā veidā, kā atslēga ir līdzīga slēdzenī.



40. attēls. Fermenta un substrāta molekulu uzbūve

Atslēgas un slēdzenes robiņu vietā var iedomāties molekulas funkcionālās grupas, kurām ir daļēji pozitīvi vai negatīvi lādiņi. Dotais ferments var būt aktīvs attiecībā uz doto substrātu tikai tad, ja tie ir līdzīgi viens otram kā atslēga slēdzenī – to ģeometriskā forma ir pretēji simetriska, bet polārās grupas molekulās izkārtotas tā, ka pozitīvam lādiņam fermenta molekulā atbilst negatīvs lādiņš substrāta molekulā. Šādā gadījumā saka, ka ferments un substrāts ir **komplementāri** viens otram.

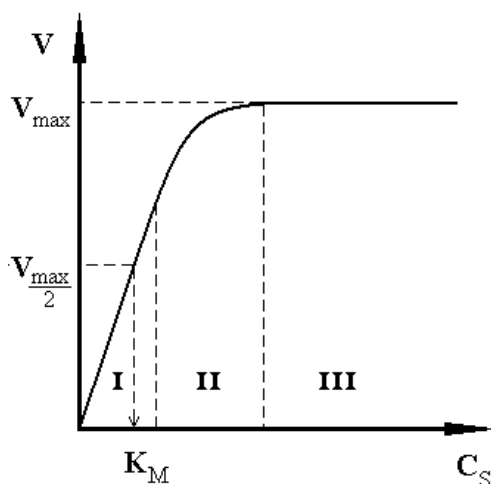
11.5.4. Fermentatīvo reakciju kinētika. Mihaelisa–Mentenas vienādojums

Fermentatīvo reakciju shematiski pieraksta šādi: $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + \text{Prod.}$, kur, E – ferments, S – substrāts.

Vispirms fermenta un substrāta molekulas saistās savā starpā, veidojot fermenta – substrāta – kompleksu (aktīvo kompleksu), šī procesa ātrumu raksturo ātruma konstante k_1 . Aktīvais komplekss var sabrukt atpakaļ par fermentu un substrātu (procesā ātrumu raksturo konstante k_{-1}) vai veidot reakcijas produktus un atbrīvot fermentu (ātruma konstante k_2).

Fermenta daudzums reakcijas laikā nemainās. Ja substrāta koncentrācija ir ļoti maza ($C_S \ll C_E$), brīva fermenta ir ļoti daudz. Tikko maisījumā parādās substrāta molekula, tā tūlīt var saistīties ar fermentu un reaģēt. Tātad pie mazām substrāta koncentrācijām (I apgabals 39. att.) reakcijas ātrums ir tieši proporcionāls substrāta koncentrācijai, tā ir I kārtas reakcija. Kad substrāta koncentrācija kļūst lielāka, brīva fermenta ir kļuvis mazāk un substrāta molekulai “jāmeklē”

fermenta molekula (II apgabals 39. att.). Reakcijas ātrums vairs nav proporcionāls substrāta koncentrācijai, līkne sāk noliekties. Kad substrāta koncentrācija ir ļoti liela, brīvu fermenta molekulu vairs maisījumā nav (III apgabals 41. att.), un tālākā substrāta koncentrācijas palielināšana neietekmē reakcijas ātrumu. Reakcijas ātrums ir konstants ($v = v_{\max}$), tātad tā ir nulltās kārtas reakcija.



41. attēls. Fermentatīvās reakcijas ātruma atkarība no substrāta koncentrācijas

Fermentatīvo reakciju kinētiku apraksta Mihaelisa–Menten's vienādojums, kurš sastādīts, izejot no tā, ka fermenta-substrāta komplekss kā aktīvs starpprodukts sistēmā uzkrāties nevar, tā rašanās un sabrukšanas ātrumi ir vienādi, t. i.,

$$v_1 = v_{-1} + v_2 \quad \text{jeb} \quad \bar{k}_{-1} C_E C_S = \bar{k}_{-1} C_{ES} + \bar{k}_2 C_{ES}$$

Mihaelisa–Menten's vienādojums galīgajā formā ir šāds: $v_{\text{reakc.}} = \frac{v_{\max} \cdot C_s}{K_M + C_s}$,

kur:

v – reakcijas ātrums;

v_{\max} – reakcijas maksimālais ātrums;

K_M – Mihaelisa konstante, kas ir saistīta ar fermentatīvās reakcijas ātruma konstantēm

$$K_M = \frac{\bar{k}_{-1} + \bar{k}_2}{\bar{k}_1}$$

Mihaelisa–Menten's vienādojuma analīze

Kā redzam, vienādojuma $v_{\text{reakc.}} = \frac{v_{\max} \cdot C_s}{K_M + C_s}$ saucējā ir divi saskaitāmie K_M un C_s . Atkarībā

no to savstarpējā samēra vienādojums var pārvērsties citās matemātiskās formās.

1. Ja $C_s \ll K_M$, t. i., ja substrāta koncentrācija ir daudz mazāka par K_M , tad ātruma izteiksmē saucējā ir

$$K_M + C_s \approx K_M \quad \text{un} \quad v \approx \frac{v_{\max} \cdot C_s}{K_M} = \frac{v_{\max}}{K_M} \cdot C_s; \quad (\mathbf{y} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{x})$$

Tā kā v_{\max} un K_M ir konstanti lielumi, to dalījums arī ir konstants lielums un vienādojums pārvēršas par $\mathbf{y} = \mathbf{ax}$ tipa taisnes vienādojumu. Tātad pie mazām substrāta koncentrācijām reakcijas ātrums ir proporcionāls substrāta koncentrācijai. Šinī gadījumā vienādojums labi apraksta ātruma grafika I apgabalu.

2. Ja $C_S \gg K_M$, tad ātruma izteiksmes saucējā $K_M + C_S \approx C_S$ un $v \approx \frac{v_{\max} \cdot C_s}{C_s} = v_{\max}$

Tātad, ja substrāta koncentrācija ir pietiekami liela, reakcijas ātrums ir maksimāls un vairs nav atkarīgs no substrāta koncentrācijas. Tas labi atbilst ātruma grafika III apgabalam.

3. Ja $C_S = K_M$, tad ātruma izteiksmes saucējā $K_M + C_S = C_S + C_S = 2C_S$ un

$$v \approx \frac{v_{\max} \cdot C_s}{C_s + C_s} = \frac{v_{\max} \cdot C_s}{C_s \cdot 2} = \frac{v_{\max}}{2}$$

Mihaelisa konstantes fizikālā jēga

Mihaelisa konstante ir vienāda ar to substrāta koncentrāciju, pie kuras fermentatīvās reakcijas ātrums sasniedz pusi no maksimālā.

11.5.5. Fermentatīvo reakciju inhibēšana

Bioķīmijā un medicīnā fermentatīvo procesu regulēšanā liela nozīme ir iespējai nevēlamus procesus inhibēt – palēnināt. Fermentatīvu reakciju var inhibēt apgriezeniski vai neapgriezeniski. Neapgriezeniskā inhibēšana nozīmē fermenta uzbūves neapgriezenisku izmainīšanu, kā rezultātā pilnībā zūd fermenta aktivitāte. Tas notiek, organismam saindējoties ar smago metālu, piem., Pb, Hg u. c., joniem vai ar savienojumiem, kas ievēd fermentu molekulā jaunas funkcionālās grupas (acilējošiem, alkilējošiem aģentiem). Apgriezeniskās inhibēšanas veidi ir vairāki.

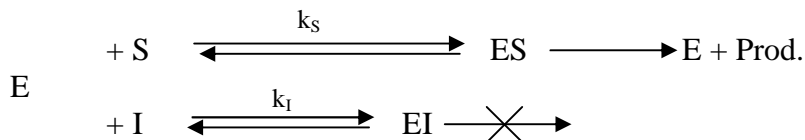
Inhibēšana ar reakcijas produktiem

Shematiski attēlojot fermentatīvo procesu ($E + S \leftrightarrow ES \rightarrow E + \text{Prod.}$), uzskatījām, ka fermenta – substrāta kompleksa sabrukšana, radot reakcijas produktus, ir neapgriezeniska. Faktiski šī reakcija ir apgriezeniska: $E + S \leftrightarrow ES \leftrightarrow E + \text{Prod.}$, bet ātruma konstante k_{-2} reakcijai $E + \text{Prod.} \rightarrow ES$ ir ļoti maza, salīdzinot ar ātruma konstanti k_2 reakcijai $ES \rightarrow E + \text{Prod.}$ Ja organismā produkts uzkrājas ļoti daudz, tad procesa $E + \text{Prod.} \rightarrow ES$ ātrums $v_{-2} = k_{-2} \cdot C_E \cdot C_{\text{prod.}}$ kļūst pietiekami liels.

Faktiski tas nozīmē, ka fermenta-substrāta komplekss vairs nepārvēršas par produktiem. Citiem vārdiem sakot, ja reakcijas produkts organismā ir uzkrājies pārāk daudz, reakcija pati sevi nobremzē un atjaunojas tikai tad, kad attiecīgais produkts ir izlietots vai izvadīts no organisma.

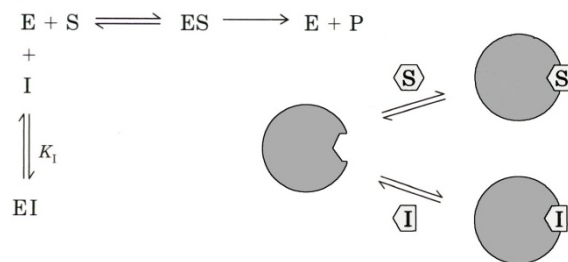
Konkurentā inhibēšana

Konkurentā inhibēšana notiek tad, ja organismā ievada inhibitoru, kas pēc savas uzbūves ir ļoti līdzīgs substrātam (t.s. pseidosubstrāts), kas apgriezeniski saistās ar fermentu, bet nereaģē (piemēram, fermentam pilnīgi komplementāru vielu). Shematiski konkurento inhibēšanu attēlo šādi:



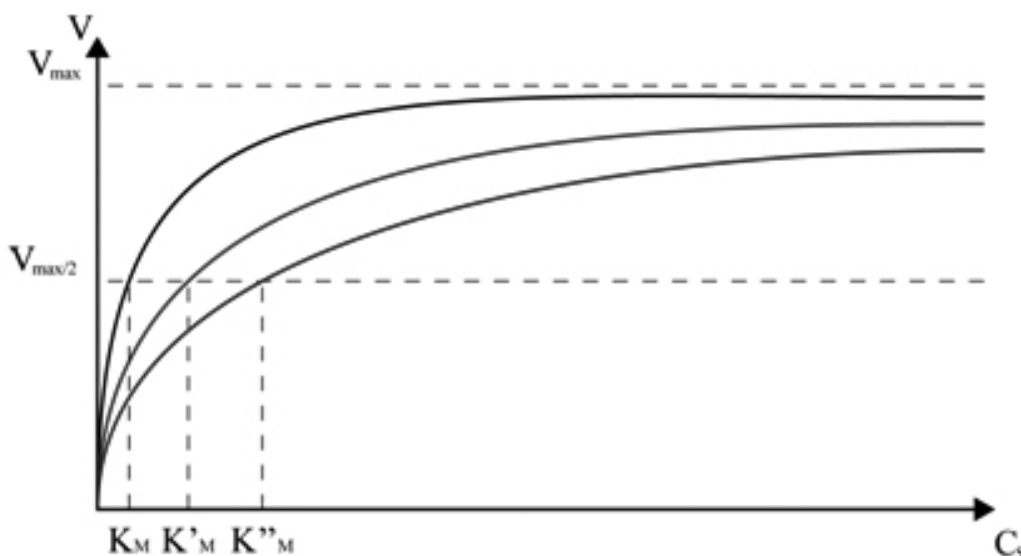
Ievadot inhibitoru organismā noteiktā daudzumā, substrāta koncentrācija pakāpeniski pieaug (tas rodas citu bioķīmisku reakciju rezultātā). Kompleksu ES un EI rašanās ātruma attiecība:

$$\frac{v_s}{v_I} = \frac{k_s \cdot C_E \cdot C_s}{k_I \cdot C_E \cdot C_I} = \frac{k_s \cdot C_s}{k_I \cdot C_I}$$



42. attēls. Konkurentās inhibēšanas shēma

Fermenta koncentrācija saīsinās. Tā kā konstanšu k_s un k_i lielumi ir tuvi, ātrumu attiecību praktiski nosaka attiecība C_S/C_I . Kamēr reakcijas maisījumā substrāta ir maz, $C_S \ll C_I$ un liela daļa fermentu ir saistīta kompleksā ar inhibitoru. Kad C_S kļūst ievērojami lielāks par C_I , kompleksa ES rašanās ātrums kļūst ievērojami lielāks par EI rašanās ātrumu, tādēļ fermenta komplekss ar inhibitoru (EI) disociēs, atbrīvojot fermentu, t. i., reakcija noritēs tāpat kā bez inhibitora klātbūtnes. Tas nozīmē, ka tiks sasniegts tas pats maksimālais ātrums, kāds bija bez inhibitora, tikai tas notiks pie lielākas substrāta koncentrācijas. Otrs reakcijas raksturojošais lielums – Mihaelisa konstante – pieaugs.

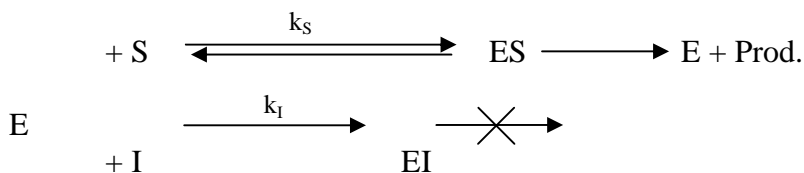


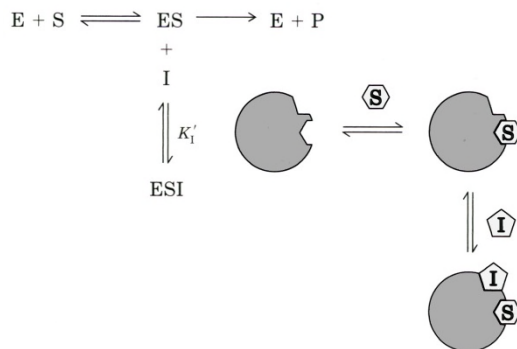
43. attēls. Konkurentā inhibēšana

Kā redzams 43. attēlā, puse no maksimālā ātruma tiek sasniegta pie lielākas substrāta koncentrācijas, nekā bez inhibitora. Ja ņemsim lielāku inhibitora koncentrāciju $C''_I > C'_I$, tad Mihaelisa konstante pieaugs vēl ātrāk. Konkurentajā inhibēšanā nemainās reakcijas maksimālais ātrums, bet mainās Mihaelisa konstante.

Nekonkurentā inhibēšana

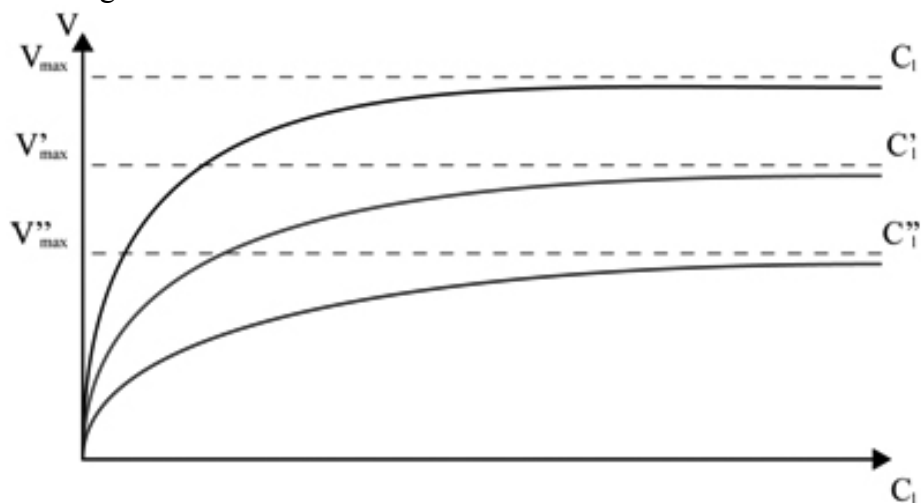
Nekonkurentajā inhibēšanā arī tiek ievadīts inhibitors, kurš saistās ar fermentu, taču atšķirībā no konkurentās inhibēšanas inhibitors fermentu saista neapgrīzeniski (tādā nozīmē, ka substrāta koncentrācijas palielināšana nevar izraisīt fermenta – inhibitora kompleksa disociāciju). Tādā gadījumā reakcijas shēma būs šāda:





44. attēls. Nekonkurentās inhibēšanas shēma

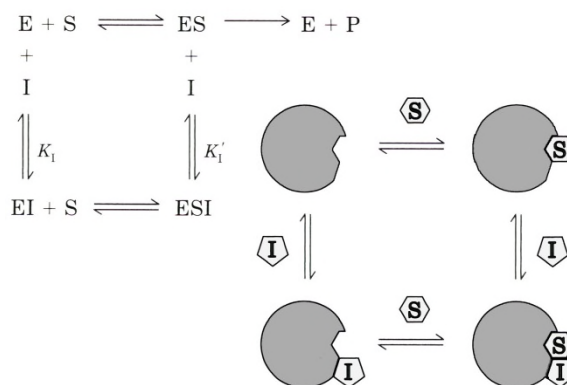
Šajā gadījumā inhibitors, saistot fermentu, vienkārši samazina brīvā fermenta daudzumu, līdz ar to reakcija ar substrātu vairs nevar sasniegt tādu pašu maksimālo ātrumu kā bez inhibitora. Nekonkurentā inhibēšana beidzas, kad inhibitors ir izvadījies no organisma, dodot šūnai laiku uzsintezēt iepriekšējo fermenta daudzumu. Mihaelisa konstante šajā gadījumā var gan mainīties, gan arī palikt nemainīga.



45. attēls. Nekonkurentā inhibēšana

Jauktā inhibēšana

(mainās gan maksimālais ātrums, gan Mihaelisa konstante)



46. attēls. Jauktās inhibēšanas shēma

Pašpārbaudes jautājumi

1. Formulējiet aktīvo masu likumu! Kā tas darbojas heterogēnām reakcijām? Piemēri.
2. Kā izejvielu daba ietekmē reakcijas ātrumu?
3. Kā mainās reakcijas ātrums, paaugstinot temperatūru? Van Hofa temperatūras koeficients.
4. Kādēļ temperatūras ietekmi uz reakcijas ātrumu nevar izskaidrot ar sadursmju skaita pieaugumu? Kādā gadījumā molekulu sadursme ir aktīva?
5. Kas ir aktīvais komplekss? Kas ir aktivācijas enerģija, no kā tā atkarīga?
6. Uzzīmējiet un paskaidrojiet enerģētiskās diagrammas eksotermiskai un endotermiskai reakcijai!
7. Kādos veidos var pievadīt aktivācijas enerģiju?
8. Kas ir reakcijas pakāpe/kārta? Kādēļ tās lielums ir ierobežots? Dodiet dažādu kārtu reakciju piemērus!
9. Pirmās kārtas reakcijas ātruma konstante un pusperiods.
10. Ar ko raksturīgas paralēlas, pakāpeniskas un sajūgtas reakcijas?
11. Ar ko raksturīgas ķēdes un konkurējošās reakcijas?
12. Katalītisku procesu kopējās iezīmes.
13. Kas raksturīgs homogēnajai katalīzei? Kāda ir reakcijas enerģētiskā diagramma šajā gadījumā?
14. Kas raksturīgs heterogēnajai katalīzei? Kas ir katalizatoru aktīvie centri?
15. Kas ir fermentatīvā katalīze, kas tai kopīgs ar homogēno un heterogēno katalīzi? Vienkāršie un saliktie fermenti.
16. Kādas specifiskas iezīmes ir fermentatīvajai katalīzei?
17. Izskaidrojiet fermentu darbību no atslēgas-slēdzenes principa viedokļa! Ko nozīmē jēdziens “komplementārs”?
18. Attēlojiet fermentatīvās reakcijas ātruma atkarību no substrāta koncentrācijas! Uzrakstiet Mihaelisa–Mentenasa vienādojumu un pierādiet, ka tas apraksta reakcijas kinētiku visos līknes punktos?
19. Kas ir Mihaelisa konstante? Parādiet, kā grafiski nosaka K_M un V_{max} !
20. Fermentatīvo reakciju apgriezeniska un neapgriezeniska inhibēšana. Inhibēšana ar reakcijas produktiem.
21. Attēlojiet fermentatīvās reakcijas gaitu konkurentās inhibēšanas gadījumā!
22. Attēlojiet fermentatīvās reakcijas gaitu nekonkurentās inhibēšanas gadījumā!

6. laboratorijas darbs

Kinētika un katalīze

Kīmiskās reakcijas ātruma atkarība no reaģējošo vielu koncentrācijas

Darba uzdevums

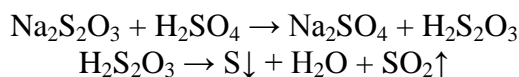
Noteikt nātrija tiosulfāta ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) koncentrācijas ietekmi uz reakcijas ātrumu, tam reaģējot ar sērskābi (H_2SO_4), reakcijā iegūstot tiosērskābi ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Iegūtos rezultātus attēlojiet grafiski, aprēķiniet pussabrukšanas laiku $\tau_{1/2}$ un $\tau_{1/10}$.

Darba gaita

Trijās tīrās mēģenēs no biretes ielej tabulā norādītos 0,5 N nātrija tiosulfāta $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tilpumus un atšķaida ar norādīto ūdens tilpumu. Tīrā mēģenē no biretes ielej 3 ml 1,5 N sērskābes šķīdumu un pielej atšķaidītajam nātrija tiosulfāta šķīdumam. Ar hronometru uzņem laiku no šķīdumu sajaukšanas brīža līdz pirmo duļķu parādīšanās momentam. Līdzīgi rīkojas ar otro un trešo mēģeni.

11. tabula. Eksperimentālo mērījumu un aprēķinu tabula

Mēģenes Nr.	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (ml)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (ml)	$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (ml)	$\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nosac. v.	t laiks (s) $\Delta[S]$	Relat. ātrums $\vec{V} = 1/t$ (sek. ⁻¹)
1	3	6	3	1		
2	6	3	3	2		
3	9	–	3	3		



Pirmās kārtas (monomolekulāra) reakcija: Izejviela \rightarrow Produkti

Reaģējot atšķirīgas koncentrācijas izejvielām, produkts radīsies dažādos laikos, t.i., reakcijas ātrums tiek noteikts pēc produkta rašanās ātruma. Tāpēc reakcijas ātrumu noteiksim šādi:

$$\vec{V} = + \frac{\Delta[S]}{t}$$

$$\Delta[S] = \Delta[S_1] = \Delta[S_2] = \Delta[S_3] = 1$$

$$\vec{V}_1 = + \frac{\Delta[S]}{t_1} = \frac{1}{t_1};$$

$$\vec{V}_2 = + \frac{\Delta[S]}{t_2} = \frac{1}{t_2};$$

$$\vec{V}_3 = + \frac{\Delta[S]}{t_3} = \frac{1}{t_3}$$

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]$$

No reakcijas ātruma \vec{V} un $\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3$ skaitliskām vērtībām konstruē grafiku reakcijas ātruma

konstantes \vec{k} atrašanai. $\vec{k} = \frac{V}{1}$; $\vec{k} = \frac{V}{2}$; $\vec{k} = \frac{V}{3}$

$$\vec{k} = \frac{\vec{V}}{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]} = \frac{\vec{V}}{C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

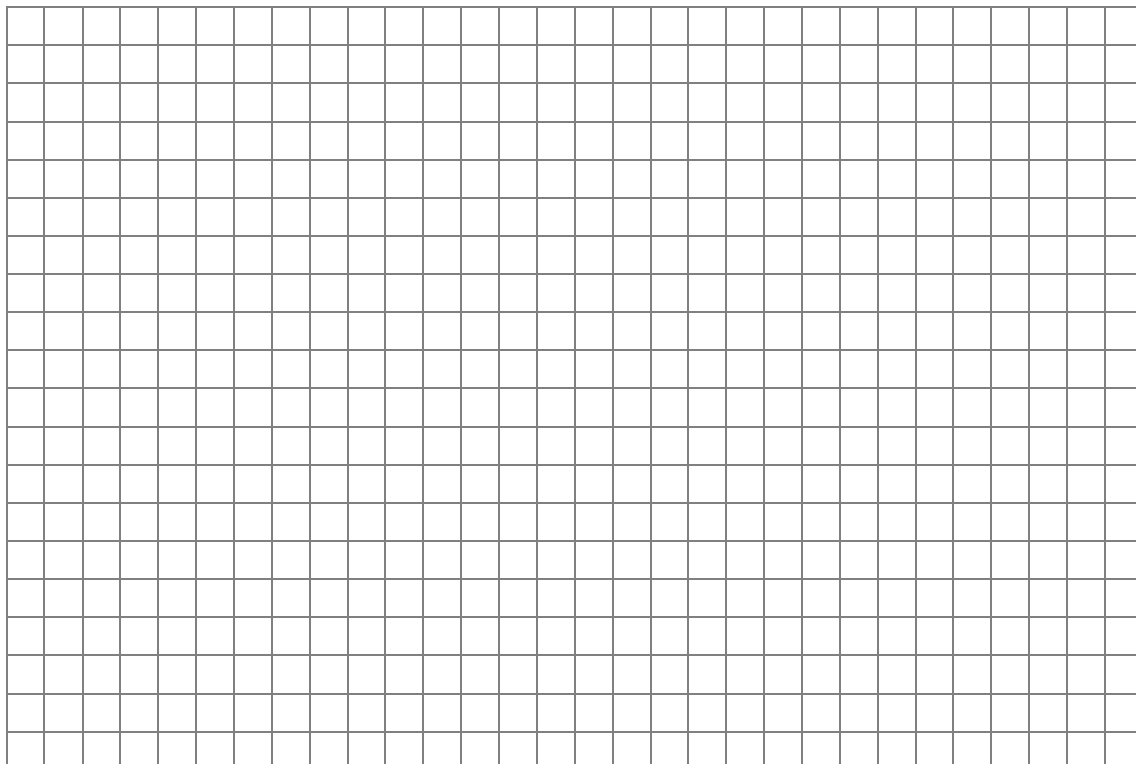
Aprēķina pussabrukšanas laiku pirmās kārtas (monomolekulārai) reakcijai:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\vec{k}} = \frac{\ln\left(\frac{C^o_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}\right)}{\vec{k}} \quad \text{un} \quad \tau_{1/10} = \frac{\ln(10)}{\vec{k}} = \frac{\ln\left(\frac{C^o_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}\right)}{\vec{k}}$$

Kāda ir reakcijas ātruma konstantes \vec{k} fizikālā jēga?

Kāda ir pussabrukšanas laika $\tau_{1/2}$ fizikālā jēga?

Cik ilgā laikā tiosērskābes koncentrācija samazināsies 10 reizes?



Aprēķini un secinājumi:

Katalizatora ietekme uz H₂O₂ sadalīšanās procesa ātrumu

Ūdeņraža peroksīda (H₂O₂) avoti dabā skābekļa un ūdens vidē (O₂ / H₂O):

1. Smago metālu savienojumi: dzelzs(III) Fe³⁺, mangāna(IV) Mn⁴⁺, svina(IV) Pb⁴⁺.
2. Jonizējošais starojums: ultravioletais (UV), rentgena starojums (x-ray), gamma (γ) starojums, beta daļiņu (⁰₁β⁻ un ⁰₁β⁺) starojums, alfa daļiņu ⁴₂α⁺ starojums.
3. Bioķīmisko katalizatoru-enzīmu oksidoreduktāžu darbības blakusprodukts ūdenī skābekļa klātbūtnē (O₂ / H₂O).

Cilvēka (70 kg) ķermenī ik sekundi ķīmisko elementu oglekļa-14 ¹⁴₆C un kālija-40 ⁴⁰₁₉K izotopi izstaro 7000 beta daļiņu ⁰₁β⁻ un ⁰₁β⁺ un absorbējas lielas enerģijas radioaktīvais starojums, veidojot O₂ / H₂O vidē vairāk par 10¹³ peroksīda (H₂O₂) molekulu ik sekundi.

Termodinamiski ūdeņraža peroksīda sadalīšanās reakcija ir patvaļīga, jo eksotermiskajā reakcijā entalpija samazinās – ΔH_r<0, izdalot siltumu Q, bet entropija pieaug – ΔS_r>0. Reakcijā no divām peroksīda (H₂O₂) molekulām rodas trīs produktu molekulas (O₂ + 2H₂O). Termodinamiski patvaļīgā reakcijā brīvā enerģija samazinās un brīvās enerģijas izmaiņa (ΔG_{reakcijas}) ir negatīva.

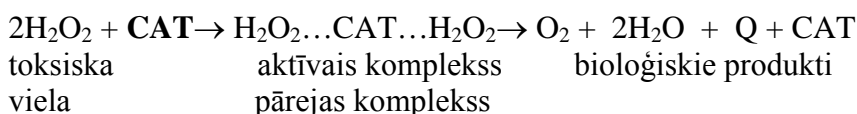
$$\Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = \Delta G_{reakc.} < 0$$

Bez katalizatora ūdeņraža peroksīda aktivācijas enerģija ir liela, E_a=79 kJ/mol. Ģeometriskais faktors A= 0,01 M⁻¹s⁻¹. Areniusa reakcijas ātruma konstantes izteiksmes vērtība un reakcijas ātrums ir niecīgs.

$$\begin{aligned} \vec{k} &= A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot e^{-\frac{79000}{8,314 \cdot 298}} = 0,01 \cdot 1,419 \cdot 10^{-14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ \vec{v} &= \vec{k} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 = 1,419 \cdot 10^{-16} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 = \text{Ms}^{-1} \\ \text{ja } [\text{H}_2\text{O}_2] &= 1 \text{ M} ; \sqrt{\vec{v}} = \sqrt{\vec{k}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = 1,191 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Vienmolārā peroksīda šķīdumā [H₂O₂]=1M ik sekundi no 1,191·10⁸ molekulām produktos pārvēršas tikai 1 viena peroksīda molekula. Lai visas šīs 1,191·10⁸ molekulas sadalītos produktu molekulās (O₂ + 2H₂O) ir jāgaida 1,191·10⁸ sekundes (3,78 gadi). Vienā molā peroksīda ir Avogadro skaits molekulu: N_A = 6,021·10²³ (daļiņas/mol). To pārvēršanai produktos nepieciešams 6,021·10²³/1,191·10⁸ = 5·10¹⁵ reizes ilgāks laiks, t.i., 3,78·5·10¹⁵ = 1,9·10¹⁶ gadi. Visuma vecums ir 13,7·10⁹ gadi, kas ir miljons reižu īsāks laiks.

Katalizators CAT piedalās reakcijā, samazinot aktivācijas enerģiju E_a un uzlabojot ģeometrisko faktoru A no nullei tuva pozitīva skaitļa A ≥ 0 līdz A ≥ 1. Lai katra sadursme būtu aktīva un izejvielas pārvērstos produktos ar 100% efektīvātāti, ģeometriskajam faktoram jābūt 1 (A = 1).



Bioķīmiskais katalizators/enzīms katalāze, pēc Kembridžas Universitātes profesora Alana Fershta datiem, uzrāda katalītisko aktivitāti:

$$\vec{v}_{enz} = \frac{k_{cat}}{K_M} \cdot [\text{CAT}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = 3,6 \cdot 10^7 \cdot [\text{CAT}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Parasti katalāzes koncentrācija ir neliela: [E]=10⁻⁸M un $\vec{v}_{enz} = 0,36 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ s}^{-1}$. Katalāzes aktivitātes rādītāji:

- aktivācijas enerģija E_a = 29 J/mol
- ģeometriskais faktors A = 0,1311
- aktīvo sadursmju daļa ir 0,988 (98,8% no visām molekulu sadursmēm ir aktīvas un pārvēršas produktos)

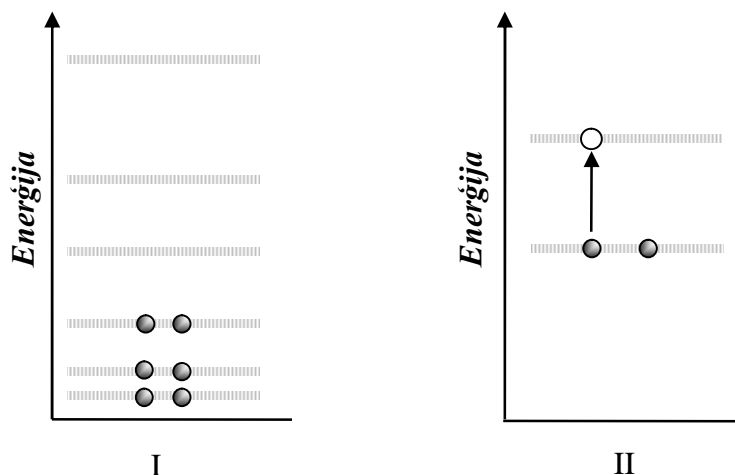
12. Optiskās metodes vielu koncentrācijas noteikšanai. Fotokolorimetrija

Virkne fizikāli ķīmisku metožu vielu identificēšanai, to struktūras noteikšanai un kvantitatīvai analīzei balstās uz gaismas (precīzāk – elektromagnētiskā starojuma) absorbciju vielās.

Visu šo metožu pamatā ir divas atziņas:

- 1) viela nevar absorbēt kvantus ar jebkuru gaismas viļņa garumu, bet tikai pilnīgi noteiktus sev raksturīgus viļņa garumus;
- 2) gaismas absorbcija ir tieši proporcionāla absorbējošās vielas koncentrācijai.

Gaismas absorbcijas cēlonis. Katrai vielai ir raksturīgs savs stingri noteikts elektronu enerģētisko līmeņu izkārtojums (citiem vārdiem, tāpat kā atomos, arī molekulās elektroni nevar kustēties pa jebkurām orbītām, bet tikai pa stingri noteiktām). Līmeņi ar zemākajām enerģijām ir aizņemti, bet ar augstākajām – tukši (sk. 47. att.).



47. attēls. Elektronu enerģētisko līmeņu izkārtojums

Elektroni var pāriet no aizpildīta enerģētiskā līmeņa uz neaizpildītu, taču, lai tas notiktu, tam jāpiešķir precīzi tāds enerģijas daudzums ΔE , kāda ir starpība starp abu līmeņu enerģijām (pāreja nenotiks ne tad, ja “piedāvātais” enerģijas daudzums būs par mazu, ne arī tad, ja tas būs par lielu). Šādu enerģijas daudzumu vielai var piešķirt redzamās gaismas (vai UV starojuma) kvanta veidā, ja izpildās nosacījums, ka gaismas kvanta enerģija precīzi atbilst elektronu līmeņu enerģiju starpībai vielā:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

kur

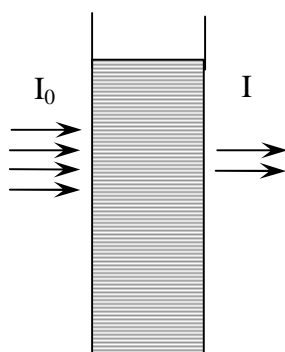
- ΔE – enerģijas līmeņu starpība;
- h – Planka konstante $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s; $p \cdot \lambda = h$; $p = m \cdot c$;
- p – elektrona impulss;
- m – elektrona masa;
- ν – gaismas frekvence;
- c – gaismas ātrums;
- λ – gaismas viļņa garums (elektrona stāvviļņa garums atomā, molekulā).

Tā kā enerģētisko līmeņu starpība vielā ir stingri noteikta (tikai šai vielai raksturīgs lielums), viela absorbēs vienu noteiktu gaismas viļņa garumu. Parasti iespējamās elektronu pārejas ir vairākas: no pēdējā aizpildītā līmeņa uz pirmo neaizpildīto, no pēdējā aizpildītā uz otro neaizpildīto, no priekšpēdējā aizpildītā uz pirmo neaizpildīto līmeni utt. Tādējādi katrai vielai var būt ne tikai viens, bet vairāki raksturīgi viļņa garumi, ko tā absorbē. (Jebkura elektronu pāreja no aizpildīta enerģētiskā līmeņa uz neaizpildītu tomēr nav iespējama. Kura pāreja “atļauta”, kura “aizliegta”, to nosaka kvantu mehānikas principi.)

12.1. Vielas absorbcijas spektrs un tā iegūšana

Vielas raksturošanai vispirms jākonstatē, kādus viļņa garumus viela absorbē. Lai gaismas absorbciju vielā izmantotu kvalitatīvai vai kvantitatīvai analīzei, tiek uzņemts vielas absorbcijas spektrs – absorbcijas atkarība no gaismas viļņa garuma.

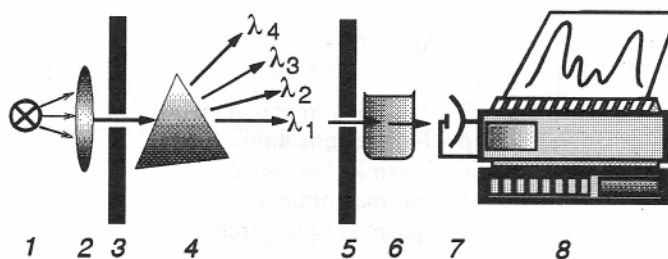
Pašu absorbciju kā kvantitatīvu jēdzienu definē sekojoši: absorbcija ir logaritms no krītošās gaismas intensitātes (I_0) attiecības pret cauri izgājušās gaismas intensitāti (I):



$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

48. attēls. Gaismas absorbcija vielā

Lai eksperimentāli iegūtu gaismas absorbcijas atkarību no viļņa garuma, nepieciešama ierīce, ar kuras palīdzību varētu mainīt gaismas viļņa garumu un pie katra viļņa garuma izmērīt gaismas absorbciju. Par šādu ierīci kalpo spektrofotometrs.



49. attēls. Spektrofotometra shēma

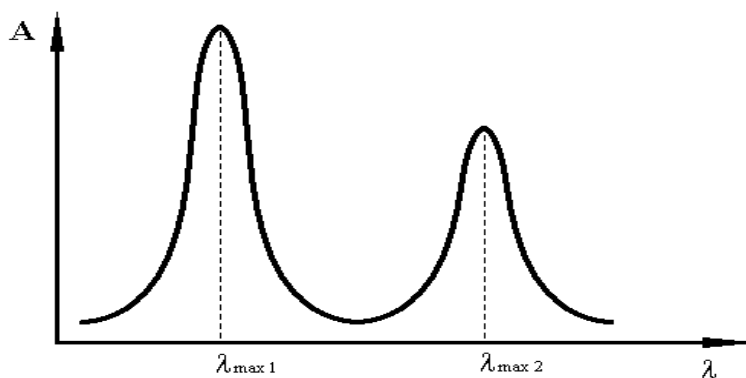
No gaismas avota (1) gaisma nonāk uz lēcu (2), kas to sakopo paralēlā kūlī, tālāk gaisma caur spraugu (3) krīt uz kvarca prizmu (4). Kā zināms, prizma dažādi lauž dažādu viļņa garumu gaismu, tāpēc pēc izešanas caur prizmu katrs viļņa garums tiek noliekts citādā leņķī. Grozot prizmu ap asi, var caur spraugu (5) uz kivetu ar vielu (6) pēc kārtas laist dažādus viļņa garumus. Pēc izešanas caur vielu gaismas stars nonāk uz detektora – fotopretestības (7), kas pieslēgta mērinstrumentam (8).

Uzņemot vielas absorbcijas spektru, tiek mainīts gaismas viļņa garums, pie katra viļņa garuma mērīta absorbcija un rezultāti attēloti grafikā.

Viļņa garumu λ mēra nanometros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), UV un redzamā starojuma apgabals ir 200–700 nm. kā redzams, spektrā novērojamas vairākas absorbcijas joslas. Katra josla ir simetriski izkārtota ap viļņa garumu, pie kura absorbcija šajā joslā ir maksimāla. Šos viļņa garumus tā arī apzīmē – λ_{max} .

Mūsdienu spektrofotometros prizmas vietā bieži ir difrakcijas režģis vai tā hologrāfisks attēls, fotopretestības vietā fotoelektronu pavairotais, mērīšana automatizēta un spektrs tiek pierakstīts uz pašrakstītāja.

Kā tas saskaņojams ar iepriekš apgalvoto, ka katra viela absorbē tikai pilnīgi noteiktus viļņa garumus? Ja spektru būtu iespējams uzņemt absolūtās nulles temperatūrā, tajā tiešām parādītos tikai atsevišķi viļņa garumi (kas vienādi ar λ_{max}), nevis absorbcijas joslas. Temperatūru palielinot, notiek spektrālīniju “siltuma paplašināšanās”, tādēļ viena precīzi noteikta viļņa garuma vietā spektrā parādās absorbcijas josla ar maksimumu pie tā viļņa garuma, pie kura gaismas enerģija precīzi atbilst elektronu enerģijas līmeņu starpībai molekulā. Vielas koncentrācijas palielināšana izsauc spektra intensitātes pieaugumu, nemainot spektra novietojumu (ja vien, mainot šķīdumu koncentrāciju, nenotiek molekulu asociācija vai disociācija, ko dažkārt pavada spektra izmaiņas). Absorbcijas spektrs ir viena no tām raksturīgajām pazīmēm, pēc kurām vielu iespējams identificēt, tādēļ mūsdienās katram jaunsintezētam savienojumam obligāti tiek uzņemts absorbcijas spektrs un ieviests starptautiskajās datu bankās.



50. attēls. Absorbcijas spektrs

Kad uzņemts vielas absorbcijas spektrs, tad ir zināms, kādus gaismas viļņa garumus viela absorbē, kādus nē. Tiem gaismas viļņa garumiem, kurus viela absorbē, ir spēkā Bugēra–Lamberta–Bēra likums:

$$A = a \cdot l \cdot C$$

- A – gaismas absorbcija,
- C – vielas koncentrācija šķīdumā, mol/l,
- l – absorbējošā slāņa biezums, cm,
- a – molārais absorbcijas koeficients, 1/mol·cm.

Molārais absorbcijas koeficients rāda, cik liela būs absorbcija, ja vielas koncentrācija ir 1 mol/l un slāņa biezums – 1 cm.

Bugēra–Lamberta–Bēra likums

Gaismas absorbcija vielā ir proporcionāla absorbējošā slāņa biezumam un vielas molārajai koncentrācijai. Dažādām elektronu pārejām absorbcijas koeficientu vērtības pie λ_{max} mēdz būt robežās no 10^2 līdz $5 \cdot 10^5$, koeficients par 10^6 lielāks nav iespējams. Kā redzams no matemātiskās

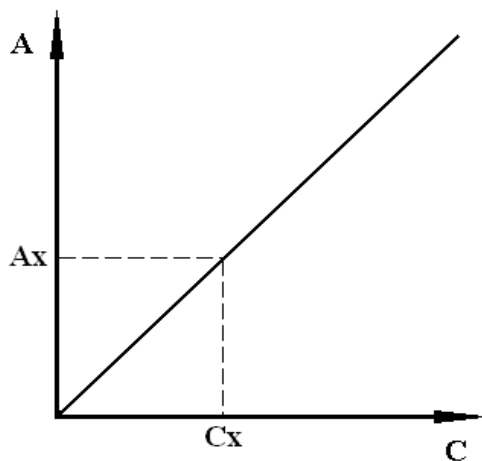
izteiksmes, absorbcija būs jūtīgāka pret vielas koncentrācijas izmaiņu, ja absorbcijas koeficients a būs pēc iespējas liels, tādēļ arī, izstrādājot absorbcijas analīzes konkrētas metodikas, vispirms uzņem vielas spektru un tālāk cenšas strādāt pie viļņa garumiem, kas ir pēc iespējas tuvu λ_{\max} .

12.2. Fotoelektrokolorimetrija

Kad vielas absorbcijas spektrs ir zināms, var “iestādīt” nepieciešamo (tuvu λ_{\max}) viļņa garumu un sākt kvantitatīvus mērījumus ar spektrofotometra palīdzību. Spektrofotometri tomēr ir dārga aparātūra, tādēļ standarta kvantitatīvajām analīzēm cenšas izmantot vienkāršākus aparātus – fotoelektrokolorimetrus.

Atšķirībā no spektrofotometra šeit ļoti dārgās prizmas vai difrakcijas režģa vietā ir filtru komplekts, ar kuru var no gaismas avota baltās gaismas kūļa izdalīt joslu, kurā ietilpst arī nepieciešamais viļņa garums.

Ja vielas absorbcijas spektrs ir iepriekš zināms, tad atliek tikai izvēlēties filtru, kurš laiž cauri tieši tā viļņa garuma gaismu, kuru absorbē pētāmā viela. Parasti izmanto kalibrēšanas grafika metodi.



51. attēls. Absorbcijas atkarība no koncentrācijas

Vispirms pagatavo standartšķīdumu sēriju ar zināmām koncentrācijām, tad izmēra visiem standartšķīdumiem absorbciju un konstruē kalibrēšanas grafiku: $A = f(c)$ (kā redzams no Bēra likuma izteiksmes, grafikam jābūt taisnei, kas iet caur nullpunktu, jo $A = a \cdot l \cdot C$). Taisnes vienādojumā $y = ax$ ar y apzīmē lielumu A , ar a apzīmē $a \cdot l$ reizinājumu, bet ar x apzīmē koncentrāciju C .

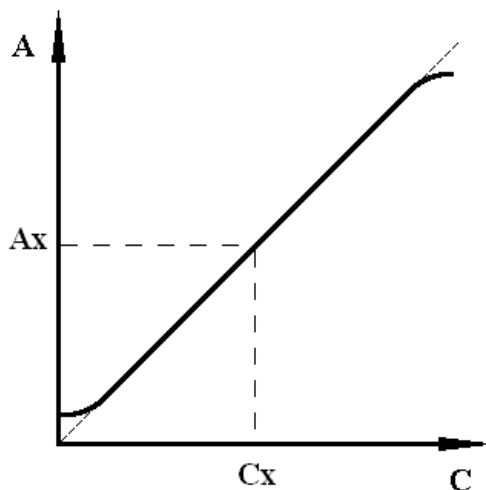
Pēc tam izmēra absorbcijas lielumu pētāmajam (nezināmas koncentrācijas) šķīdumam un no kalibrēšanas grafika pēc sekojošas metodikas atrod tā koncentrāciju: atliek uz A ass pētāmā šķīduma absorbciju A_x , no šī punkta velk taisni paralēli C asij līdz krustpunktam ar grafiku un no krustpunkta perpendikulu C asij.

Vecākos literatūras avotos absorbcija tiek saukta par optisko blīvumu un apzīmēta ar burtu D (latīniski *densitos* – blīvums) vai – par ekstinciju un apzīmēta ar burtu E .

Atkāpes no Bugēra–Lamberta–Bēra likuma

Reāliem šķīdumiem Bēra likums labi darbojas pie vidējām koncentrācijām. Kā likums, pie mazām koncentrācijām iegūst paaugstinātus absorbcijas lielumus, bet pie lielām – pazeminātus (sk. 51. att.). Atkāpju cēloņi parasti ir sekojoši. Pie mazām koncentrācijām vielas labāk disociē jonus, bet jonu spektrs var atšķirties no molekulu spektra, bez tam pie mazām koncentrācijām (maziem A) ļoti liela nozīme ir kivešu virsmas stāvoklim un tīrībai.

Pie lielām koncentrācijām parādās izkliedētas gaismas efekti – cauri spraugai uz detektoru bez iestādītā viļņa garuma nokļūst nelielas intensitātes pilnīgi cita viļņa garuma gaisma, kas tur nokļuvusi nejauši – izkļiedes dēļ. Tā kā fotodetektors “nepazīst” viļņa garumus, šī gaisma tiek “pieskaitīta” kā paraugam cauri izgājusi gaisma. Pie lielām koncentrācijām, kad paraugam faktiski iet cauri ~1% sākotnējās gaismas intensitātes, tas būtiski izmainīs rezultātu. Pie lielām koncentrācijām bez tam var veidoties molekulu asociāti, kas absorbē vājāk nekā brīvas molekulas. Noviržu dēļ ieteicams praktiski izmantot absorbciju intervālu no 0,1 līdz 1,0–1,2. Ja pētāmā šķīduma A izrādās pārāk liela, to var atšķaidīt zināmu reizu skaitu, ja pārāk maza – lietot biežāku kivetu (aparātu komplektos parasti ietilpst kivetes no 0,2 līdz 5 cm biezumā, biežāk lietotās ir 1 cm biezas kivetes).



52. attēls. Atkāpes no Bugēra–Lamberta–Bēra likuma

Zinot, ka mazākā absorbcija, ko var precīzi mērīt, ir 0,1 vienību liela, varam novērtēt mazāko koncentrāciju, ko var izmērīt ar fotoelektrokolorimetrijas metodi. No Bēra likuma varam izteikt:

$$C = \frac{A}{a \cdot l}$$

Tātad, ja $A = 0,1$, slāņa biezumu reāli nevar palielināt virs 10 cm, lielākais iespējamais $A = 5 \cdot 10^5$ l/mol cm, tātad mazākā koncentrācija, ko var izmērīt, ir:

$$C_{\min.} = \frac{A_{\min}}{a_{\max} \cdot l_{\max}} = \frac{0,1}{5 \cdot 10^5 \cdot 10} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Optiskā metode dod ārkārtīgi augstu jutīgumu – parastās metodes nespēj sasniegt koncentrācijas, kas mazākas par 10^{-4} – 10^{-5} mol/l.

Kvantitatīvo analīzi ar optiskās absorbcijas metodi daudzos gadījumos var veikt arī tad, ja pati nosakāmā viela gaismu vispār neabsorbē. Tādā gadījumā tai pieliek reaģentus, kuri ar šo vielu veido krāsainu savienojumu. Tā, piemēram, lai varētu kvantitatīvi noteikt Fe^{3+} jonus, kurš pats gaismu absorbē samērā vāji, tam pieliek NH_4SCN , t. i., $\text{Fe}^{3+} + 6\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow 6\text{NH}_4^+ + [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$

Iegūtais kompleksais jons ir intensīvi krāsains, un pēc tā krāsas nosaka Fe^{3+} daudzumu.

Daudziem joniem ir sintezēti speciāli organiskie reaģenti, ar kuriem šie joni veido krāsainus kompleksus. Iespēja nosakāmo vielu “padarīt krāsainu” ar ķīmiskas reakcijas palīdzību ārkārtīgi paplašina optiskās metodes iespējas, tāpēc šobrīd ir tūkstošiem konkrētu vielu noteikšanas metodiku, kas balstās uz optiskiem mērījumiem.

Pašpārbaudes jautājumi

1. Gaismas absorbcijas cēloņi vielā. Absorbējamās gaismas viļņa garuma sakars ar vielas molekulas uzbūvi.
2. Spektrofotometra principiālā uzbūve.
3. Kas ir vielas absorbcijas spektrs un kā to iegūst?
4. Kā vielas koncentrācijas izmaiņa izmainīs tās absorbcijas spektru?
5. Kas ir absorbcija (A)? Bugēra–Lamberta–Bēra likums – formulējums un matemātiskā izteiksme ar paskaidrojumu.
6. Fotoelektrokolorimetra uzbūve un darbības princips.
7. Kāpēc kvantitatīvus mērījumus cenšas izdarīt spektra joslas absorbcijas maksimuma tuvumā?
8. Kādi cēloņi ir atkāpēm no Bugēra–Lamberta–Bēra likuma?
9. Kā iegūst kalibrēšanas grafiku un kā pēc tā atrod nezināmo koncentrāciju?
10. Kā jūs praktiski rīkotos, ja būtu nepieciešams izdarīt kvantitatīvu analīzi vielai, kuras absorbcijas spektrs:
 - a) ir zināms;
 - b) nav zināms?
11. Kā iespējams veikt tādu vielu fotometrisku noteikšanu, kuras pašas gaismu neabsorbē?

7.laboratorijas darbs

Riboflavīna (B₂ vitamīna) kvantitatīva noteikšana šķīdumā

Izlasī visu darba aprakstu!

Darba uzdevums

1. Riboflavīna kalibrēšanas taisnes konstruēšana gaismas absorbcijas atkarībai no koncentrācijas.
2. Riboflavīna kvantitatīva noteikšana analīzē.

Darba gaita

1. No dotā riboflavīna šķīduma ar koncentrāciju 0,04 mg/ml astoņās mēģenēs pagatavo standartšķīdumu sēriju un konstruē kalibrēšanas taisni.
 - 1.1. Katrā mēģenē ar pipeti iemēra noteiktu tilpumu riboflavīna šķīduma un pievieno destilētu ūdeni līdz kopējam tilpumam 10 ml (sk. tabulu).
 - 1.2. Aprēķina riboflavīna standartšķīdumu koncentrāciju katrā mēģenē mg/ml un rezultātus ieraksta tabulā.
 - 1.3. Ar fotoelektrokolorimetru nosaka pagatavotā riboflavīna standartšķīduma absorbciju A, izmantojot zilo gaismas filtru ($\lambda = 440\text{nm}$) kivetēs, kuru slāņa biezums ir 20mm. Par salīdzināšanas šķīdumu izmanto destilētu ūdeni.
 - 1.4. Pēc iegūtajiem datiem konstruē kalibrēšanas taisni $A = f(C)$.

12. tabula. Eksperimentālo mērījumu un aprēķinu tabula

Mēģenes Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	Analīzes Nr.
V _{riboflavīna} , ml	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	–
V _{ūdens} , ml	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	–
C _{riboflavīna} , mg/ml									
Absorbcija									

2. Ar fotoelektrokolorimetru analogiski nosaka analizējamā šķīduma absorbciju A un pēc kalibrēšanas grafika atrod koncentrāciju (mg/ml).
Rezultātu pārrēķina uz riboflavīna saturu mg%.
3. Riboflavīna rducētās formas (B_2 vitamīnam) molmasa $M_{B_2} = 456,35$ g/mol.
<http://ariskaksis.homeip.net/FlavinMonoNucleoB2vitamPO4.Tgf>

Aprēķiniet molāro koncentrāciju $C_M = C_x / M_{B_2}$ un molāro absorbcijas koeficientu B_2 vitamīnam:

$$a = \frac{A_x}{C_M \cdot l} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$$

13. Kompleksie savienojumi

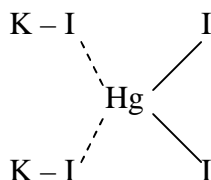
Savienojumu, kas satur kompleksu jonu, sauc par kompleksu savienojumu.

Kompleksie joni veidojas pie konkrētā jona vai atoma piesaistoties citām neitrālām molekulām vai joniem.

Pirmie mēģinājumi izskaidrot kompleksu savienojumu veidošanos un uzbūvi tika izdarīti jau līdz 19.gs. sākumam.

Visveiksmīgāk kompleksu savienojumu īpašības un uzbūvi izskaidro **koordinācijas teorija**, kuru 1893.g. ieteica šveiciešu ķīmiķis A.Verners. Viņš izteica pieņēmumu, ka pat tad, kad saskaņā ar mācību par valenci divu atomu savstarpējās saistīšanas iespēja ir izsmelta (galvenā valence), tomēr šie atomi ir spējīgi piedalīties kompleksu molekulu veidošanā ar blakus valencēm, kuras nosauca par koordinācijas skaitli.

Piemēram, lai gan KI un HgI₂ molekulās galvenā valence ir izmantota, veidojas kompleksais savienojums K₂[HgI₄] ar blakus valenču palīdzību:



13.1. Koordinācijas teorijas galvenās tēzes

Kompleksā savienojuma sastāvā ietilpst centrālais atoms – kompleksa veidotājs ar lielāku vai mazāku efektīvo lādiņu (elektronu pāru akceptori). Parasti tas ir pozitīvi lādēts metāla jons – visbiežāk d-saimes elementa Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Au³⁺, Pb²⁺ u. c. Par centrālo atomu var būt arī B, Si, N, P, S u. c.

Kompleksu veidošanas spēja visiem metāla joniem nav vienāda.

Sārmu metālu joni ir vāji kompleksa veidotāji. To veidotie kompleksie savienojumi ir nestabili. Relatīvi stabilākus kompleksus savienojumus veido II grupas galvenās apakšgrupas elementu Be²⁺, Mg²⁺ un Ca²⁺ joni.

Vislielākā tieksme veidot kompleksus savienojumus ir elementiem, kas atrodas lielo periodu vidusdaļā, kam elektronu skaits priekšpēdējā apakšlīmenī ir 18 vai tuvu tam – Cu, Ag, Au, Hg, Zn, Cd, Cr, Mn. Sevišķi stabilus kompleksus savienojumus veido VIII grupas metālu joni – Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pt²⁺, Pd²⁺.

Ap centrālo atomu tieši grupējas (koordinējas) noteikts skaits pretēji lādētu jonu vai elektroneitrālu molekulu – ligandi (adendi). Visbiežāk sastopamie ligandi ir šādi (**elektronu pāru donori**):

- 1) polāras molekulas (NH₃, H₂O, CO u. c.);
- 2) vienkāršie joni (I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻ u. c.);
- 3) saliktie joni (CN⁻, SCN⁻, OH⁻, S₂O₃²⁻, NO₂⁻ u. c.).

Ligandu skaitu, kas koordinējas ap kompleksa veidotāju, sauc par koordinācijas skaitli. Koordinācijas skaitlis ir atkarīgs no: pirmkārt, kompleksa veidotāja dabas, izmēra un oksidācijas pakāpes, kā arī, otrkārt, liganda izmēra un dabas, ko nosaka tā elektronstruktūra.

Empīriski koordinācijas skaitlis ir tieši 2 reizes lielāks par kompleksa veidotāja oksidācijas pakāpi, bet var būt arī citādi. Raksturīgākos koordinācijas skaitļus (šķīdumā) sk. 13. tab.

13. tabula. Koordinācijas skaitļa atkarība no oksidācijas pakāpes

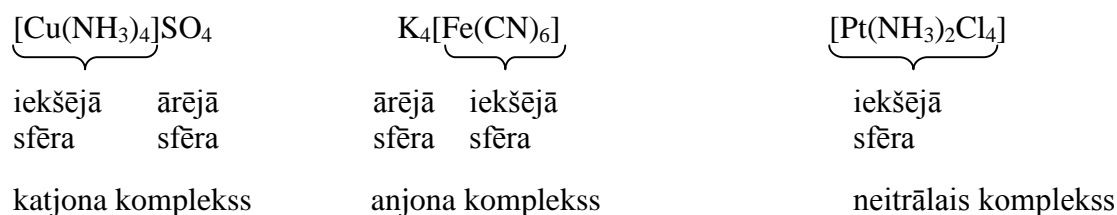
Kompleksa veidotāja oksidācijas pakāpe	Koordinācijas skaitlis	Izņēmumi	Koordinācijas skaitlis
+1	2	Li ⁺	4
+2	4	Fe ²⁺ , Co ²⁺	6
+3	6	Au ³⁺	4
+4	8	Pt ⁴⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺	6

Joniem ar mazāku izmēru un lielāku lādiņu koordinācijas skaitlis ir lielāks nekā lielāka izmēra jonam ar mazāku lādiņu:

Jons	Jona rādiuss	Koordinācijas skaitlis
Pt ²⁺	0,93	4
Pt ⁴⁺	0,63	6

Ligandi kopā ar centrālo atomu izveido kompleksā iekšējo sfēru, t.s. komplekso jonu. Tas var būt katjons – piemēram, [Ag(NH₃)₂]⁺, [Zn(NH₃)₄]²⁺, anjons – piemēram, [Co(NH₃)₃Cl₃]⁻ vai neitrālamolekula [Pt(NH₃)₂Cl₄]. Iekšējās sfēras robežas attēlo ar kvadrātiekvām. Tos sauc par kompleksiem joniem.

Pie kompleksā jona piesaistītie pretēji lādētie joni (katjoni vai anjoni) izveido kompleksā savienojuma ārējo sfēru. Piemēram,



Iekšējā un ārējā sfēra kopā veido komplekso savienojumu. Neitrālajiem kompleksiem nav lādiņa, un tie ir kompleksie savienojumi bez ārējās sfēras.

Kompleksa jona lādiņu aprēķina, algebriski summējot kompleksa veidotāja un ligandu lādiņu lielumus. Piemēram, kompleksa jona [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ lādiņu atrod sekojoši: kompleksa veidotāja lādiņš ir +1, liganda: -2, ligandi ir divi, tādēļ kompleksa jona lādiņš ir +1, +2(-2) = +1 - 4 = -3.

Kompleksā jona [Fe(CN)₆]⁴⁻ lādiņš ir: +2 + 6(-1) = +2 - 6 = -4.

Ja ligandi ir neitrālas molekulas, tad kompleksā jona lādiņu nosaka tikai kompleksa veidotāja lādiņš. Piemēram, [Cu(NH₃)₄]²⁺; [Cr(H₂O)₆]³⁺.

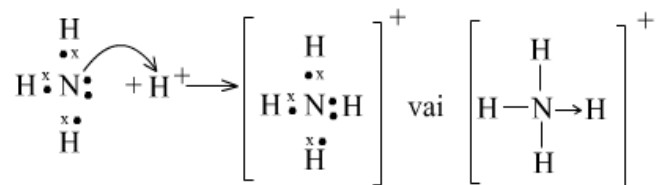
13.2. Saītes daba kompleksajos savienojumos

Tajā laikā, kad A.Verners ieteica koordinācijas teoriju komplekso savienojumu uzbūves izskaidrošanai, vēl nebija pietiekami noteiktu priekšstatu par šīs ķīmiskās mijiedarbības spēku dabu un atomu apvalka uzbūvi. Viņa lietotajiem jēdzieniem “galvenā” un “blakus” valence bija tīri formāls raksturs. Koordinācijas teorija tomēr ir vadoša komplekso savienojumu ķīmijā arī mūsdienās. Laika gaitā mainījušies un precizēti tikai priekšstati par spēkiem, kas darbojas starp centrālo atomu un ligandiem.

No 1915. līdz 1920. gadam tika izstrādāti priekšstati par jonu un kovalento saiti, radās donoru-akceptoru jeb koordinatīvās saītes koncepcija.

Koordinatīvās saites veidošanās mehānisms

Amonjaka NH₃ molekulā triju kovalento saišu veidošanai slāpekļa atoms un katrs no trim ūdeņraža atomiem dod 1 elektronu (pēc Vernera tās ir galvenās valences). Šie elektronu pāri ir kopīgi slāpekļa atomam un ūdeņraža atomiem:

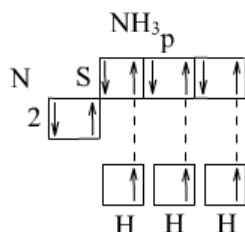
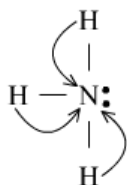


Veidojoties NH₄⁺ jonam, slāpekļa atomu nedalītais elektronu pāris ar ūdeņraža jonu veido koordinatīvo saiti (parādās blakusvalence). Koordinatīvo saiti apzīmē ar bultiņu virzienā no elektronu donora uz elektronu akceptoru. Donors ir slāpekļa atoms, kurš atdod savu nedalīto elektronu pāri saites veidošanai ar akceptoru – protonu, kas šo elektronu pāri pieņem.

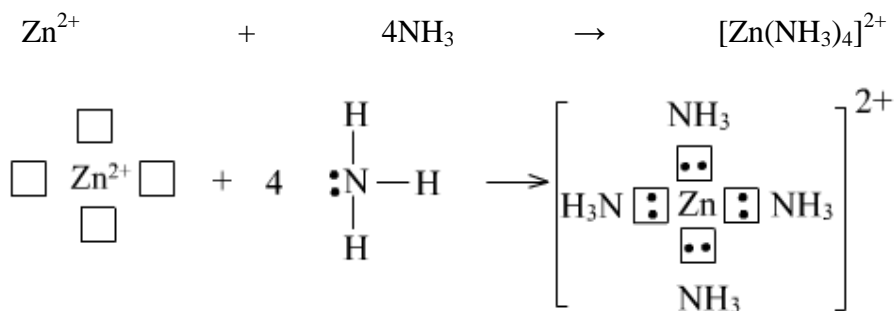
No kvantu mehānikas viedokļa kompleksu savienojumu uzbūvi un rašanos izskaidro valences saišu metode. Pielietojot šo metodi, jāievēro, ka kompleksa veidošanās procesā saites rodas pēc donoru-akceptoru mehānisma. Donori ir ligandi (atomi), kas saites veidošanai ar centrālo atomu atdod savu nedalīto elektronu pāri. Akceptors ir centrālais atoms. Tam ir viena vai vairākas brīvas orbitāles, kurās akceptors pieņem donoru nedalītos elektronu pārus.

Amonjaka molekulā saites ir polāras, elektronu pāri novirzīti uz slāpekļa atomu. Līdz ar to palielinās slāpekļa atoma nedalītā elektronu pāra kustīgums. Slāpekļa atoms atrodas sp³ hibridizācijas stāvoklī, pie kam vienā no hibridizētām orbitālēm atrodas nedalīts elektronu pāris.

Amonjaks ir aktīvs elektronu pāru donors kompleksveidošanās reakcijās.



Kompleksā jona veidošanās starp Zn²⁺ jonu un amonjaku:



Cinka jona ligandu (četrus NH₃ molekulu) elektronu pāriem dod vienu 4s orbitāli un trīs 4p orbitāles. Vienlaikus notiek sp³ hibridizācija. Veidojas 4 hibridizētas sp³ orbitāles. Ligandu elektronu pāru skaits atbilst koordinācijas skaitlim. Šinī gadījumā tas ir 4.

13.3. Komplekso savienojumu nomenklatūra

Kompleksā savienojuma nosaukumu izveido, vadoties no šī savienojuma sastāva. Pirmo vienmēr nosauc katjonu, tad anjonu. Iekšējā sfērā vispirms nosauc liganda jonus, pievienojot to latīņu nosaukumiem galotni -o,

Br – bromo, OH⁻ – hidroksa, CN⁻ – ciāno, S₂O₃²⁻ – tiosulfāto, Cl⁻ – hloro, NO₂⁻ – nitrīto.

Pēc tam seko neitrālās molekulas sekojošā secībā: NH₃ – amīn, H₂O – akva.

Ligandu skaitu norāda ar grieķu valodas skaitļu vārdiem:

2 – di, 3 – tri, 4 – tetra, 5 – penta, 6 – hekso.

Pēdējo nosauc kompleksa veidotāju, uzrādot tā oksidācijas pakāpi.

Kompleksu katjonu gadījumā kompleksa veidotāju nosauc, lietojot attiecīgā elementa nosaukumu latviešu valodā, bet kompleksu anjonu – lietojot šī elementa nosaukumu latīņu valodā un pievienojot galotni -āts. Izņēmums ir Hg veidotie kompleksie anjoni, kurus sauc par merkurātiem.

Kompleksie katjoni:

[Ag (NH ₃) ₂]Cl	– diamīnsudraba (I) hlorīds
[Cu (NH ₃) ₄]SO ₄	– tetramīnvara (II) sulfāts
[Co (H ₂ O)(NH ₃) ₃ Cl ₂]Cl	– dihlortriamīnakvakobalta (III) hlorīds

Kompleksie anjoni:

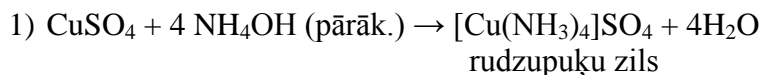
Na ₃ [Ag (S ₂ O ₃) ₂]	– nātrija ditiosulfātoargentāts (I)
K[Ag (CN) ₂]	– kālija dicitānoargentāts (I)
K ₄ [Fe (CN) ₆]	– kālija heksaciānoferāts (II)
(NH ₄) ₂ [Hg (SCN) ₄]	– amonija tetrarodānomerurāts (II)
K ₂ [HgI ₄]	– kālija tetrajodomerurāts (II)
NH ₄ [Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄]	– amonija tetrarodānodiamīnhromāts (III).

Neitrālie kompleksi:

[Pt (NH ₃) ₃ Cl ₄]	– tetrahlorodiamīnplatīns
[Co (H ₂ O) ₄ (NO ₂) ₂]	– dinitrītotetraakvakobalts

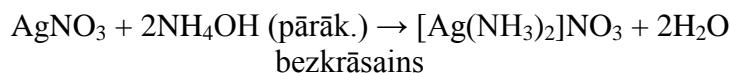
13.4. Komplekso savienojumu veidošanās reakcijas

Reakcijas, kurās noris ar kompleksu jonu vai kompleksu savienojumu veidošanos, sauc par kompleksveidošanās reakcijām. Piemēram,



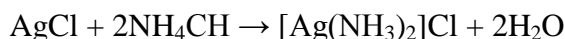
Iegūtajam kompleksa savienojuma šķīdumam pielejot NaOH šķīdumu, vara hidroksīda nogulsnes nerodas, jo vara joni saistīti kompleksajā jonā. Pieliekot BaCl₂ šķīdumu, izgulsnējas BaSO₄, jo sulfāta joni atrodas ārējā sfērā (skat. kompleksu savienojumu stabilitāte šķīdumos).

2) Ja AgNO₃ šķīdumam vispirms pieliek NH₄OH šķīdumu, rodas kompleksais savienojums



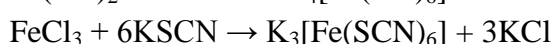
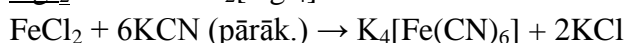
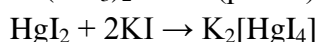
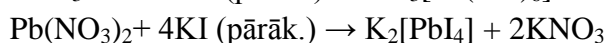
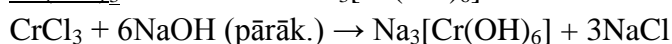
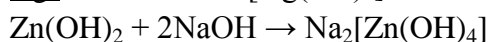
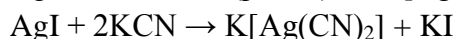
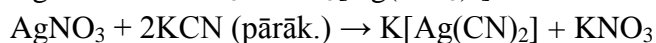
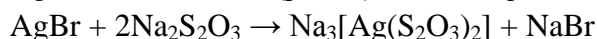
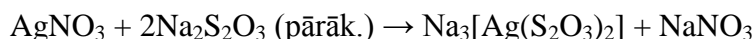
Iegūtajam šķīdumam pēc tam pielejot NaCl šķīdumu, sudraba hlorīda nogulsnes neveidojas, jo sudraba joni saistīti kompleksajā jonā.

3) Sudraba hlorīda nogulsnes šķīst NH₄OH šķīdumā, jo rodas kompleksais savienojums

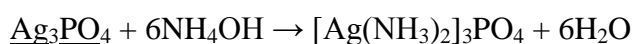


Kompleksveidošanās reakcijas izmanto kvalitatīvajā ķīmiskajā analīzē jonu pierādīšanai, to atdalīšanai, nogulšņu šķīdināšanai, oks/red potenciāla izmainīšanai.

Komplekso savienojumu veidošanās reakciju piemēri:



asinsšķābe

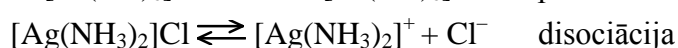
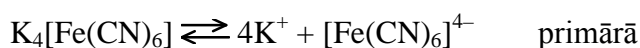


Komplekso savienojumu stabilitāte šķīdumos

Kompleksajam savienojumam izšķir divas dažādas disociācijas.

Primārā disociācija– kompleksais savienojums disociē par komplekso jonu un ārējās sfēras jonu. Tā norisinās pilnīgi – pēc stipro elektrolītu disociācijas tipa, jo starp kompleksā savienojuma iekšējo un ārējo sfēru eksistē jonu saite.

Sekundārā disociācija– kompleksais jons disociē par kompleksa veidotāju un ligandiem. Tie disociē jonos pēc vājo elektrolītu disociācijas tipa:



Sekundārā disociācija ir atgriezenisks process. Balstoties uz aktīvo masu likumu, var uzrakstīt līdzsvara konstanti – kompleksā jona nestabilitātes konstanti K_{nestab} .

$$K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = 5 \cdot 10^{-37} \quad K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Šī konstante raksturo kompleksā jona stabilitāti. Jo lielāka ir K_{nestab} , jo kompleksais jons ir nestabilāks, t. i., jo vairāk tas disociē, un otrādi. Kompleksais dzelzs cianīds ir stabilāks par sudraba amonjakātu.

Dubultsāļi, piemēram, Mora sāls $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, salīdzinot ar kompleksajiem savienojumiem, disociē atšķirīgi. To disociācija nav pakāpeniska, tā noris pēc stipro elektrolītu tipa. Dubultsāļi pilnīgi disociē par joniem, kas ietilpst to sastāvā:



Komplekso savienojumu noārdīšana

Ikviena kompleksā jona disociācija var pastiprināties dažādu faktoru ietekmē un noteiktos apstākļos var panākt tā pilnīgu sadalīšanos (noārdīšanos). Kompleksā jona noārdīšanās notiek ar reaģentiem, kuri spēj saistīt kompleksa veidotāju vai ligandus, veidojot stabilākus kompleksus, mazšķīstošus vai mazdisociētus savienojumus.

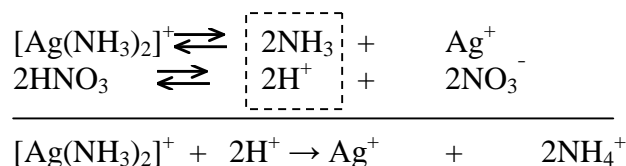
Aptuveni par kompleksā jona noārdīšanās iespējamību var spriest, salīdzinot kompleksā jona K_{nestab} ar sagaidāmo nogulšņu $\check{S}R$. Lai komplekso jonu noārdītu, K_{nestab} ir jābūt ievērojami lielākam par $\check{S}R$, $K_{\text{nestab}} \gg \check{S}R$.

Precīzos aprēķinos jāņem vērā dotā kompleksā savienojuma un reaģenta koncentrācija.

Skābju iedarbībā visi amonjakāti noārdās, jo H^+ joni saistās ar NH_3 , veidojot citu stabilāku kompleksu NH_4^+ .

Piemēram, diamīnsudraba (I) hlorīda $[Ag(NH_3)_2]Cl$ komplekso jonu var noārdīt:

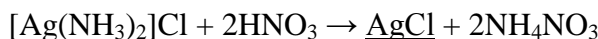
1) saistot ligandus, kompleksā savienojuma šķīdumam pielejot skābi:



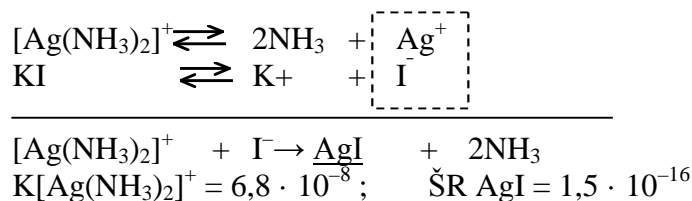
Kompleksā jona $[Ag(NH_3)_2]^+$ disociācijas līdzsvars pārvietojas pa labi. Šķīdumā palielinās Ag^+ jonu koncentrācija, līdz tā kļūst pietiekama, lai pārsniegtu $\check{S}R_{AgCl}$ un veidotos $AgCl$ nogulsnes

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] > \check{S}R_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

Tāpēc skābju iedarbības rezultātā sudraba amonjakāts noārdās



2) saistot kompleksa veidotāju mazšķīstošā savienojumā, pieliekot KI šķīdumu:



$K_{\text{nestab}} > \check{S}R_{AgI}$, tādēļ Ag^+ jonu koncentrācija šķīdumā ir pietiekama, lai pārsniegtu ievērojami mazāku $\check{S}R_{AgI}$. $[Ag^+] \cdot [I^-] > \check{S}R_{AgI}$, veidojas AgI nogulsnes.

Rezultātā kompleksais savienojums noārdās: $[Ag(NH_3)_2]Cl + KI \rightarrow \underline{AgI} + KCl + 2NH_3$

Tā kā šķīšanas līdzsvara konstante praktiski ir vienāda ar jonu koncentrāciju reizinājumu, šo līdzsvara konstanti mēdz saukt arī par "šķīdības reizinājumu" ($\check{S}R$). Jēdzieni "šķīdības reizinājums" un "šķīšanas līdzsvara konstante" nozīmē vienu un to pašu.

13.5. Komplekso savienojumu galvenie tipi

Kompleksos savienojumus klasificē atkarībā no to ligandu dabas.

1. Akvakompleksijeb hidrāti (ligandi – H_2O molekulas) veidojas, hidratējoties attiecīgiem metāla joniem. Parasti tie ir krāsaini.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ jeb $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ – tetraakvavara (II) sulfāts

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ jeb $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ – tetraakvaferum (II) sulfāts

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ jeb $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – heksaakvahroma (III) hlorīds

2. Amonjakāti (ligandi – NH₃ molekulas)

[Ag(NH₃)₂]Cl – diamīnsudraba (I) hlorīds

[Cu(NH₃)₄]SO₄ – tetramīnvara (II) sulfāts

[Zn(NH₃)₄]Cl₂ – tetramīncinka (II) hlorīds

3. Acidokompleksi (ligandi ir negatīvi joni – skābju atlikumi)

Na₃[Ag(S₂O₃)₂] – nātrija ditiosulfātoargentāts (I)

K₄[Fe(CN)₆] – kālija heksaciānoferāts (II)

K₂[HgI₄] – kālija tetrajodomerkurāts (II)

4. Hidroksokompleksi (ligandi – OH⁻ joni) veidojas, reaģējot amfotēriem metālu hidroksīdiem ar sārma pārākumu

K₂[Zn(OH)₄] – kālija tetrahidroksocinkāts (II)

K₃[Al(OH)₆] – kālija heksahidroksalumināts (III)

5. Jaukta tipa kompleksie savienojumi (ligandi ir dažādi)

[Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl – dihlorotetraakvahroma (III) hlorīds

[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]NO₃ – dinitrīttotetramīnkobalta (III) nitrāts

6. Kompleksās skābes (ligandi ir skābju atlikumi, bet katjons ir H⁺)

H₂[PtCl₆] – heksahloroplatīna (IV) skābe

H[AuCl₄] – tetrahlorozelta (III) skābe

7. Kompleksās bāzes – sastāv no kompleksa katjona, bet anjons ir hidroksiljons. Kompleksās bāzes ir stiprākas nekā attiecīgo metālu hidroksīdi.

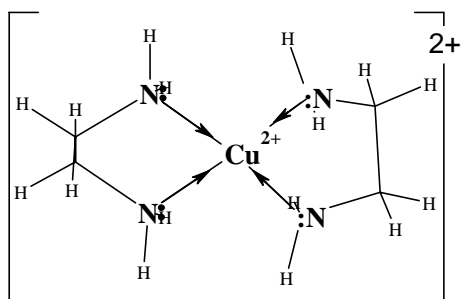
[Ni(NH₃)₆](OH)₂ – heksamīnniķeļa (II) hidroksīds

[Cu(NH₃)₄](OH)₂ – tetramīnvara (II) hidroksīds

8. Cikliskie kompleksie savienojumi jeb helāti

Ligandi pie kompleksa veidotāja parasti saistās ar viena liganda atoma starpniecību (donoru-akceptoru iedarbībā piedalās ar vienu elektronu pāri), t. i., ieņem 1. vietu. Tādi ligandi ir **mondentāti**. Piemēram, :NH₃, :OH⁻.

Ja ar kompleksa veidotāju tieši saistās divi vai vairāki liganda sastāvā ietilpstošie atomi, t. i., ja koordinējas polidentāti ligandi, izveidojas kompleksa veidotāju ietveroši cikliski grupējumi (kompleksā savienojuma iekšējā sfērā ir cikliski atomu grupējumi). Šādus kompleksos savienojumus sauc par **helātiem**. Visvienkāršākais helāts ir vara kompleksais savienojums ar etilēndiamīnu.



Kompleksa iekšējā sfērā ir divi 5-locekļu cikli. Katrs ligands ar centrālo atomu saistīts ar divām koordinatīvām saitēm.

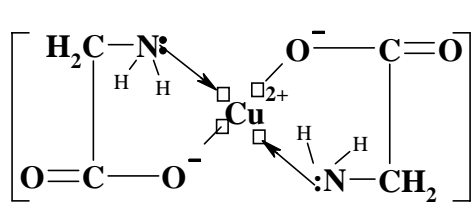
Helāti ir stabilāki nekā kompleksie savienojumi ar monodentātiem ligandiem. Jo vairāk ciklisko grupējumu veidojas, jo kompleksais savienojums ir stabilāks.

Helātus, kuros viens un tas pats ligands ir saistīts ar centrālo atomu gan ar parasto vērtību saiti, gan arī ar koordinatīvo saiti, sauc par

iekšējiem kompleksiem savienojumiem.

Tas iespējams tādā gadījumā, kad liganda molekulā ir kustīgs H atoms (grupa: –OH, –SH, –COOH), kuru var aizvietot metāla atoms – kompleksa veidotājs, kā arī atoms, kas satur nedalītu elektronu pāri un var veidot koordinatīvo saiti ar to pašu kompleksa veidotāju.

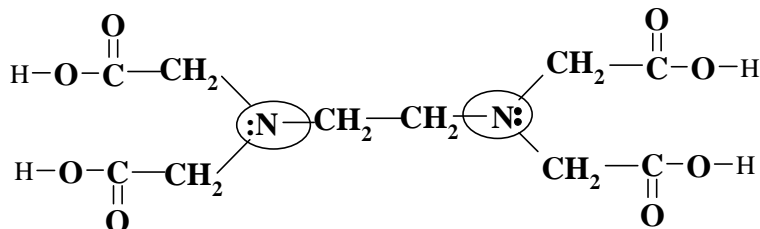
Aminoetiķskābe (glikols) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ir visvienkāršākais ligands, kas spēj dot iekšējo komplekso savienojumu ar Cu^{2+} joniem – vara glikokolātu.



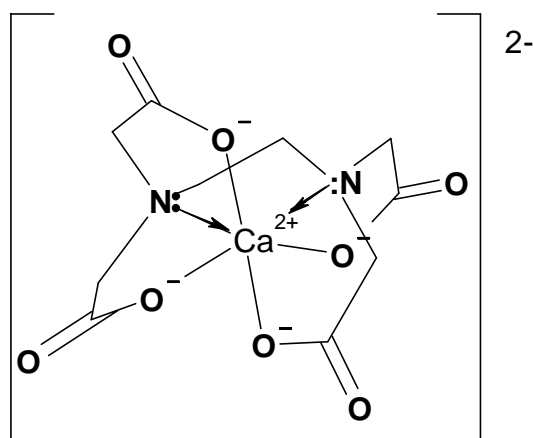
Katrs ligands ar centrālo atomu saistīts ar parasto vērtības saiti un arī ar koordinatīvo saiti.

Iekšējie kompleksie savienojumi ir stabili. Daudzi ir spilgti krāsaini, tāpēc tos plaši lieto analītiskajā ķīmijā kā organiskos reaģentus. To pētījumi saistīti ar padomju ķīmiķa Ļ.Čugajeva vārdu.

Pazīstami arī iekšējie kompleksie savienojumi, kuros ligandi ir sarežģītāka sastāva aminokarbonskābes un to atvasinājumi. Tādus ligandus sauc par kompleksoniem. Visplašāk lieto kompleksonu III jeb triljonu B (etilēndiamīntetraetiķskābes dinātrija sāli):



Tas, reaģējot ar metāla joniem, veido iekšējo komplekso savienojumu, ko sauc par kompleksonātu:



Trilona B šķīdumu kā titrantu izmanto tilpuma analīzes metodē – kompleksometrijā. Nosakāmais metāla jons ar trilonu B veido bezkrāsainu kompleksonātu. Tādēļ ekvivalences punkta noteikšanai pielieto speciālus indikatorus – metālindikatorus, kas ar nosakāmā metāla jonu dod mazāk stabilu krāsainu kompleksu savienojumu. Metālindikator ekvivalences punktā šķeļas no 1 piliena trilona B šķīduma pārākuma, atbrīvojas brīvs metālindikātoru jons, un mainās analizējamā šķīduma krāsa. Kompleksonometriju plaši pielieto Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Zn u. c. jonu kvantitatīvai noteikšanai bioloģiskos šķīdumos un bioloģisku objektu pētījumos.

13.6. Helātu tipa savienojumi organismā

Dzīvie organismi satur ļoti daudz metālu jonu, kas veido kompleksus savienojumus ar organiskās dabas ligandiem. Cilvēka organismā ietilpstošie metālu joni kontrolē dažādu bioloģisko procesu norisi. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ joni ir **makroelementi**. Tie sastāda aptuveni 99% no visa metālu jonu satura organismā. **Mikroelementi** ir d-saimes elementu joni – Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{5+} u. c.

Galvenās funkcijas, ko veic metālu jonus saturošie savienojumi, ir šādas:

- Na^+ , K^+ un Ca^{2+} piedalās fizioloģisku mehānismu kontrolē (nervu impulsi);
- Ca^{2+} un Mg^{2+} ietilpst fermentu sastāvā;

- K^+ , Ca^{2+} un Mg^{2+} ir nepieciešami šūnu membrānu struktūras veidošanā un to darbības nodrošināšanā;
- Ca^{2+} – zobu un kaulu struktūras veidošanā;
- mikroelementi ietilpst hormonu un tādu fermentu sastāvā, kas katalizē oksidēšanās-reducēšanās un hidrolītiskos procesus, kā arī nodrošina dažādu funkcionālo grupu pārnēsī vielmāņas procesos;
- Fe^{2+} , Cu^{2+} piedalās skābekļa transportēšanā.

Kompleksveidošanās reakcijas ieņem nozīmīgu vietu dzīvībai svarīgu ķīmisku procesu norisē. Metālu joni organismā eksistē tikai kompleksu savienojumu veidā ar olbaltumvielām, veidojot sistēmu “metāls-olbaltumviela”. Sakarā ar kompleksu veidošanos pieaug attiecīgā metāla jona katalītiskā aktivitāte. Tas saistīts ar tādu struktūru rašanos, kas spējīgas piedalīties starpproduktu veidošanā un tādējādi samazināt reakcijas aktivācijas enerģiju.

Metālfermenti

Fermenti (enzīmi) ir specifiskas olbaltumvielas, kas izpilda biokatalizatoru lomu organismā. Metālfermenti ir ferменти, kuru sastāvā ietilpst metālu joni – kompleksveidotāji. Fermenta darbību izskaidro ar trīsdimensiju kompleksa veidošanos aktīvajā centrā starp fermentu un substrātu (noteiktu savienojumu), piedaloties aktivatoriem. Fermenta aktīvais centrs – sprauga, kurā ievietojas substrāts, ir aminoskābju atlikumu funkcionālās grupas, kuras uzlabo reakcijas ģeometrisko faktoru un samazina aktivācijas enerģiju.

Metāla jons fermentā izpilda matricas funkciju – nosaka reaģējošo grupu orientāciju, lai notiktu vēlamā reakcija. Metāls saistās ar olbaltumvielu un arī ar substrātu, veidojot kompleksu “enzīms – metāls – substrāts”. Saistība aktīvajā centrā noris galvenokārt ar donora – akceptora, ūdeņraža saites un Van der Vālsa mijiedarbības spēku palīdzību.

Metālu jonu toksiskums un helātu terapija

Ievērojama daudzuma smago metālu jonu (As, Cd, Hg, Pb) nonākšana organismā saistīta ar apkārtējās vides piesārņotību sakarā ar pesticīdu, herbicīdu, fungicīdu u. c. lietošanu, kā arī ar neattīrītu rūpniecības notekūdeņu ieplūšanu ūdenskrātuvēs. Nonākot organismā, smago metālu joni veido ļoti stipras saites ar sēru saturošiem ligandiem un izspiež bioloģiskām norisēm nepieciešamos metālu jonus no metālfermentiem, inhibējot to darbību.

Šādos gadījumos nepieciešams organismā ievadīt efektīvu kompleksu veidojošu aģentu (ligandu), lai no organisma izvadītu nevēlamā metāla jonus. Šim nolūkam perspektīviem preparātiem jāatbilst šādām prasībām:

- pats par sevi ligands nedrīkst būt toksisks;
- ligandam pietiekami stingri jāsaista izvadāmā metāla joni;
- ligandam jābūt lipofobam, tas nedrīkst šķīst taukos, t. i., tam jāsaturs liels skaits jonizēties spējīgu grupu, kuru skaitam jābūt lielākam par evakuējamā metāla jona lādiņu.
- Helātu terapijā visbiežāk lieto etilēndiamīntetraetiķskābes Ca sāli (Ca kompleksonātu), dimerkaprolu un penicilīnu

8. laboratorijas darbs

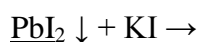
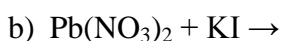
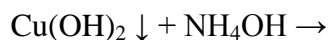
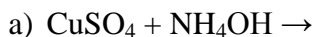
Kompleksie savienojumi

1. darba uzdevums

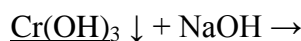
Iepazīties ar komplekso savienojumu veidošanos un sastāvu.

Darba gaita

1. Ielejiet apm. 0,5 ml dotā savienojuma un pievienojiet atbilstošo reaģentu, līdz nogulsnes izšķīst:

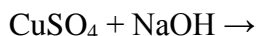


c) Uzrakstiet reakcijas vienādojumu reakcijām:



Novērojiet izmaiņas, aprakstiet novēroto (krāsa, nogulšņu rašanās un izšķīšana)! Uzrakstiet kompleksu veidošanās reakcijas vienādojumus! Raksturojiet katra kompleksa tipu un nosauciet to!

2. Ielejiet apm. 0,5 ml CuSO_4 šķīduma mēģenē un pievienojiet NaOH šķīdumu. Pielejiet aminoetiķskābes $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ šķīdumu pie iegūtajām nogulsnēm, novērojiet krāsas maiņu.



Novērojiet izmaiņas, aprakstiet novēroto (krāsa, nogulšņu rašanās un izšķīšana)!

Uzrakstiet kompleksu veidošanās reakcijas vienādojumus!

Uzrakstiet iegūtā kompleksa formulu. Pie kāda komplekso savienojumu tipa tas pieder?

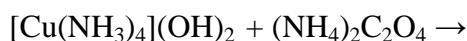
Nosauciet kompleksu!

2. darba uzdevums

Novērot kompleksā savienojuma stabilitāti un noārdīšanās iespējas.

Darba gaita

Atkārtojiet 1a uzdevuma kompleksa veidošanās reakciju. Ielejiet iegūto šķīdumu 3 atsevišķās mēģenēs. Pievienojiet 5–6 pilienus sekojošu šķīdumu:



Novērojiet izmaiņas. Izskaidrojiet rezultātus, zinot, ka:

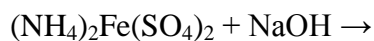
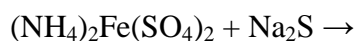
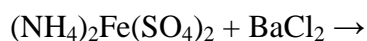
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $K_{\text{nestab.}} = 4,6 \cdot 10^{-14}$
 $\check{S}\text{R}_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-45}$ un $\check{S}\text{R}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = 3,8 \cdot 10^{-8}$
Uzrakstiet kompleksu noārdīšanās reakcijas!

3. darba uzdevums

Novērot atšķirības starp kompleksajiem savienojumiem un dubultsāļiem.

Darba gaita

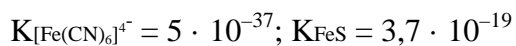
1. Trijās mēģenēs ielej dažus pilienus Mora sāls $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ šķīduma.



Silda un konstatē gāzes izdalīšanos.

Uzrakstiet reakciju vienādojumus.

2. Mēģenē ielej dažus pilienus kālija heksacianoferāta (II) šķīduma un piepilina Na_2S . Kāpēc neveidojas FeS nogulsnes?



Programma medicīniskajā ķīmijā

I kolokvijs

1. Šķīdumu koligatīvās īpašības. Šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena p_o pazeminājums $\Delta p = p_o - p$ un izšķīdinātās vielas mola daļa N_x . Tīras vielas mola daļa $N_{H_2O} = 1$. Pirmais Raula likums.
2. Sāļu, skābju un bāzu disociācijas stehiometrija, disociētā koncentrācija $C_{dis} = \alpha \cdot C$ ar disociācijas pakāpi $\alpha = C_{dis} / C$. Izotoniskais Vant Hofa koeficients $i = 1 + \alpha(m-1)$ kopējai daļiņu $C_{daļiņas} = i \cdot C$ koncentrācijai, tā sakarība ar disociācijas pakāpi α . Osmolārā fizioloģiskā koncentrācija $C_{osm} = \sum i \cdot c_i = 0,305 \text{ M}$ un osmolārās koncentrācijas gradients uz šūnu membrānām ΔC_{osm} . Summārā koncentrācija - jonu spēks $I = \frac{1}{2} \sum \alpha \cdot c_i \cdot z_i^2$.
3. Šķīduma sasaldēšanas un vārīšanās temperatūras izmaiņas proporcionalitāte izšķīdināto vielu molālai koncentrācijai C_m . Otrais Raula likums.
4. Ūdens un skābekļa osmoze cauri šūnu membrānu akvaporīniem. Osmolārā koncentrācijas gradienta spiediens uz šūnu membrānām.
5. Šūna izotoniskā, hipertonskā, hipotonskā šķīdumā, cilvēka homeostāze un pielietošana medicīnā.
6. Oksidēšanās-reducēšanās procesi. Permanganometrijas metode. Koncentrāciju aprēķināšana.
7. Sistēmas entalpija $\Delta H_{reakcija}$ eksotermiskas, atermiskas un endotermiskas reakcijas. Vielas rašanās entalpija un sadegšanas siltumus. Pārtikas produktu raksturošana ar to sadegšanas siltumiem. Entalpijas reakcijas siltumefekta aprēķināšana, izmantojot vielu rašanās entalpijas un sadegšanas siltumus.
8. Enerģijas izkliede $\Delta S_{reakcija}$ reakcijā ir pozitīva patvaļīga, labvēlīga un neatgriezeniska. Prigožina disipatīvo struktūru atraktori dzīvajos organismos. Kopējā entropija $\Delta S_{kopejā}$ enerģijas izkliede uz vienu grādu saistītā enerģija $T \cdot \Delta S_{kopejā}$. Dispersā entropija $\Delta S_{dispersā} = -\Delta H_{reakcija} / T$. Standarta apstākļi $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ kPa}$.
9. Brīvās Gibbsa enerģijas izkliede reakcijā $\Delta G_{reakcija}$ ir negatīva, patvaļīga, labvēlīga un neatgriezeniska. Napatvaļīga, nelabvēlīga, pozitīva brīvā enerģija izmaiņa $\Delta G_{reakcija}$ akumulējas produktos. Viena pati šāda reakcija ir termodinamiski aizliegta. Enzīmu komplekso reakciju organizētā procesu kārtība cilvēka organismā salīdzinot ar haotiskiem procesiem ārpus cilvēka organisma. Prigožina disipatīvo struktūru termodinamika. Kā no haosa rodas kārtība virzoties uz noteiktiem atraktoriem?
10. Procesu neatgriezeniskums pēc I, II termodinamikas likuma dzīvo organismu regulētās enzīmu kompleksās sistēmās ir Brauna molekulāro mašīnu dzinēji, kuri virzās uz noteiktiem Prigožina **atraktoriem** evolūcijai un izdzīvošanai. Skābekļa koncentrācija atmosfērā 20,95%, fizioloģiskais $pH = 7,36$, katalāzes un karbo anhidrāzes reaktivitāte.
11. Līdzsvara konstantes izvedums. Ķīmiskā līdzsvara sasniegšanas atraktors ir brīvās enerģijas izmaiņas minimizēšanās $|\Delta G_{reakcija}| > |\Delta G_{līdzsvara}|$. Prigožina atraktors enerģijas minimumu sasniedz vielu maisījums līdzsvara stāvoklī. Lešateljē princips Prigožina atraktora sasniegšanai iestaāoties līdzsvaram.
12. Elektrolīti, skābes, bāzes. Stiprie, vājie. Šķīdības termodinamika līdzsvara konstante un enerģijas minimums.
13. Līdzsvars heterogēnās sistēmās, tīru vai kristalisku vielu mola daļa $N_{NaCl} = 1$. Šķīdības konstante $K_{šk}$.
14. Reakcijas ātrums. Ātrumu ietekmējošie faktori. Aktīvo masu likums. Ātruma konstante. Reakcijas pakāpe.
15. Temperatūras ietekme uz reakcijas ātrumu. Van Hofa temperatūras koeficients. Aktivācijas teorija.
16. Molekulu sadalījums pa enerģijām. Aktīvo molekulu skaita atrašana. Maksvela–Bolcmaņa vienādojums.

17. Reakcijas enerģētiskā diagramma. Aktivācijas enerģija, Arrēniusa vienādojums.
18. Enzīma un Katalizatora ietekme uz aktivācijas enerģiju. Katalīzes veidi. Homogēnā un Heterogēnā katalīze. Enzīmu aktīvie centri. Autokatalīze. Katalāze dzinēja piemērs enzīmu kompleksu darbībā.
19. Enzīmu kompleksu organizētā procesu kārtība cilvēka organismā salīdzinot ar haotiskiem procesiem ārpus cilvēka organisma. Prigožina disipatīvo struktūru termodinamika kā no haosa rodas kārtība.
20. Enzīmu kompleksu organizēto procesu specifiskums. Enzīmu uzbūve, atslēgas-slēdzenes princips.
21. Fermentatīvās reakcijas ātruma atkarība no substrāta koncentrācijas. Mihaelisa–Mentenā vienādojums.
22. Fermentatīvo reakciju regulācija ar inhibēšanas veidiem. K_M un v_{max} izmaiņas konkurentajā un nekonkurentajā inhibēšanā.

II kolokvijs

23. Ūdens jonizācijas konstante, ūdens konstante K_w un pK_w , pH un pOH. Aprēķināšana stipru skābju un bāzu šķīdumiem.
24. Skābju un bāzu protolītiskā pāra reakciju klasifikācija (ar piemēriem).
25. Vājo skābju protolīzes līdzsvara konstantes enerģijas minimums. Cilvēka organismā ir četras vājās skābes $\text{CO}_{2(aq)}$ bikarbonāta skābes forma, karbonskābes, aminoskābes un fosfāti. Ostvalda atšķaidījuma likums.
26. pH indikatoru krāsas maiņas intervāls.
27. Sāļu protolītiskā hidrolīze (piemēri).
28. Vājas skābes (etišķskābes) titrēšana ar NaOH un amonjaka ūdeņš šķīduma titrēšana ar HCl? Protolītiskas vājas skābes un protolītiskās bāzes bufera sistēmas studijas. pH atkarība no attiecības $n_{bāze}/n_{skābe}$.
29. Bufera šķīdumu sastāvs. pH līdzsvara vienādojums. Bufera šķīduma pH ietekmējošie faktori.
30. Bufera kapacitātes aprēķināšana, ietekmējošie faktori.
31. Pierādījums pH nemainībai, pievienojot stipru skābi vai sārmu acetāta, fosfāta, bikarbonāta un amonija NH_4^+ jonu vāju skābju bufera šķīdumiem.
32. Trīs bufera sistēmas cilvēkā ķermenī: fosfātu, olbaltumvielu (aminoskābju) platjoslas un bikarbonāta.
33. Asins bufera sistēmas un Hemoglobīna O_2 oksi \rightleftharpoons deoksi H^+ , HCO_3^- atspoles un bikarbonāta karboanhidrāzes enzīmu kompleksu bufera sistēmas kopējais fizioloģiskais darbības mehānisms.
34. Asins pH. Hendersona–Haselbalha vienādojums. Asins sārmu rezerve. Acidoze un alkaloze.
35. Elektrodu iedalījums ar brīvo elektronu pārnesei: pirmā, otrā veida un reducēšanās-oksīdēšanās. Potenciāla rašanās, elektroķīmiskā reakcija, aprēķināšana.
36. Ūdeņraža elektrods: uzbūve, elektroķīmiskā reakcija, pielietojums pH un nulles atskaites potenciāls.
37. Oks/red sistēma ar brīvo elektroniem, tās oksidētā un reducētā forma. Oks/red elektroda potenciāla rašanās, un Nernsta vienādojums. Standarta potenciāla pielietošana labvēlīga reakcijas virziena noteikšanai.
38. Membranas jonu elektrodi. Stikla elektroda uzbūve potenciāla veidošanā un izmantošana pH noteikšanai.
39. Potenciometriskās titrēšanas līknes gaita, titrējot stipru un vāju skābi ar sārmu (vai otrādi).
40. Gaismas absorbcijas vielās cēloņi. Vielās absorbcijas spektra atkarība no koncentrācijas. $A \sim C$
41. Gaismas absorbciju lietošana koncentrācijas noteikšana. Bugēra–Lamberta–Bēra likums. $A = C \cdot a \cdot l$
42. Kovalentās saites rašanās pēc apmaiņas un donoru akceptoru mehānisma.
43. Elektronu orbitāļu simetrizācija, sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d piemēri. Simetrizācijas centrālā atoma ģeometrija: lineārā, trigonālā planāra, tetragonāla, heksagonāla.
44. Kompleksie savienojumu uzbūve, struktūra un nomenklatūra. Donoru akceptoru saites un koordinācijas stabilitāte. Koordinatīvo savienojumu stabilitāte šķīdumos. Komplekso savienojumu noārdīšana. Komplekso savienojumu galvenie tipi. Koordinatīvo savienojumu centrālā atoma simetrizācijas ģeometrija.

45. Helāti. Koordinatīvo savienojumu centrālās simetrijas daudzveidība organisma disipatīvās struktūrās.
46. Saites polaritāte. Molekulas dipola moments. Molekulas polarizācija. Starpmolekulārā iedarbība. Orientācijas, indukcijas un dispersijas spēki. Londonas, Vandervālsa spēki lipīdu membrānās.
47. Ūdeņraža saite, tās rašanās, īpašības. Ūdens struktūra un klāsteri, tetramēri (H_2O)₄. Hidrofobā saite.
48. Galvenie septiņi organiskās vielas veidojošie elementi un to: atomu uzbūve, spēja veidot kovalento (donoro akceptoru), jonu, ūdeņraža, hidrofobo vai Vandervālsa saiti.

III kolokvijs

49. Oksiskābes, nomenklatūra, hidroksilgrupas vietas un optiskā izomērija. Oksiskābju heterofunkcionālās īpašības – karboksilgrupas, hidroksilgrupas un specifiskās reakcijas. Pārstāvji – glikolskābe, pienskābe, ābolskābe, vīnskābe, citronskābe.
50. Oksoskābes – aldehīdskābes un ketoskābes. Oksoskābju iedalījums, nomenklatūra, ketoskābju keto-enolā tautomērija. Ketoskābju reaktivitāte – dekarboksilēšana, reducēšana. Oksoskābju pārstāvji – glioksālskābe, pirovīnogskābe, acetetiķskābe, ketoglutārskābe, oksaletiķskābe.
51. Fenolskābes – salicilskābe un acetilsalicilskābe (aspirīns).
52. Ogļhidrātu heterofunkcionālās grupas.
53. Optiskie D un L izomēri. Keto enolātautomērija. Cikliskie hemiacetāli un polikondensētie acetāli. Anomēri.
54. Ogļhidrātu (CH_2O)_n kombinatorika ar atomu grupām CH_2O oglekļa virknēs: aldozes un ketozes.
55. Monosaharīdi C₅: Pentozes: D riboze, D dezoksiriboze, D ribuloze, D ksiluloze, D ksiloze, L ksiluloze.
56. Monosaharīdi C₆: Heksozes: D glikoze, D galaktoze, D fruktoze, D manoze. D-gliceraldehīds C₃.
57. Monosaharīdu reaktivitāte: esterifikācija (fosforilēšana, sulfurēšana), oksidācija (-onskābes un -uronskābes). Pierādīt reducējošās aldozes cukurus. Aldožu, ketožu reducēšana par sorbitolu, ksilitolu. Glikozīdiskās -O- un -N- saites veidošanās polikondensācijas reakcijā, aglikoni. Otrā oglekļa aminosaccharīdi un amino grupas acetilēšana.
58. Monomēru saistības varianti disaharīdu struktūrās. Reducējošie un nereducējošie disaharīdi: maltoze, laktoze, saharoze.
59. Homopolisaharīdi. Ciete – amiloze, amilopektīns. Reducējošie un nereducējošie termināli. Cietes hidrolīze ar amilāzi. Glikogēns. Celulozes šķiedras, pektīns, inulīns.
60. Astoņas heteropolisaharīdu disaharīdu struktūrvienības: hialuronskābe, hondroitīnsulfāti⁴ un -6, dermatānsulfāti⁴ un 6, keratānsulfāts, heparānsulfāts, heparīns. Glikozaminoglikānu nozīme organismā.
61. Zāroto amino oligosaharīdu struktūrkomponenti – glikoze, galaktoze, N-acetilglikozamīns, L-fukoze, siālskābe, N-acetilgalaktozamīns, neiramīnskābe.
62. Lipīdu klasifikācija: vienkāršie lipīdi: acilsteroli, diacilglicerīdi un tauki.
63. Saliktie lipīdi: glicerofosfolipīdi, sfingofosfolipīdi, fosfatidilinozīts, fosfatidilinozītoldifosfāts PIP₂, inozitoltrifosfāts IP₃.
Glicerofosfolipīdi: fosfatidilkolamīns kefalīns, fosfatidilholīns lecitīns, fosfatidilgliceroli.
Sfingolipīdi: sfingomielīni, sfingoglikolipīdi (cerebrozīdi, gangliozīdi). Keramīdi sfingolipīdu pamatkomponents. Salikto lipīdu hidrolīzes produkti.
64. Steroīdi: ergosterols, 7-dehidroholesterols, holesterols.
Taukskābju oglekļa atomu C₄–C₂₄ kombinatorika ar acil pāri C₂ virknē biosintēzes reakcijās pagarinot vai saīsinot virkni.
Piesātināto taukskābju C₄–C₂₄ struktūra un triviālie nosaukumi.
Neaizvietojamās taukskābju C₁₆–C₂₄ struktūra un triviālie nosaukumi, ω (omega) un Δ (delta) nomenklatūra. Cis ω 9, ω 6 un ω 3 saimes nepiesātināto taukskābju piemēri.

65. Pieclocekļu Heterocikli
 ar vienu hetero atomu: furāns, tiofēns, pirols, furfurāls, pirolīns, pirolidīns, indols, skatols tetrapiroli lineārie un porfirīns. Pieclocekļu heterocikli
 ar diviem heteroatomiem: pirazols, imidazols, tiazols.
 Sešlocekļu heterocikli ar diviem heteroatomiem: pirimidīns, uracils, citozīns, timīns.
 Kondensētie heterocikli purīns, adenīns, guanīns, hipoksantīns, ksantīns, urīnskābe, urāti.
66. Slāpekļa savienojumi. Amīni. Anilīns. Paraaminobenzoeskābe (pABS). Sulfanilskābe. Sulfanilamīdi.
67. Proteīni bioorganisko aminoskābju oglekļa-oglekļa ķēdes kombinatorika: lineāra, sazarota, cikliska, aromātiska. Proteīnu polipeptīdu ķēdes kombinatorika no 20 aminoskābēm virknē dzīvajos organismos.
68. Proteinogēno aminoskābju klasifikācija, nomenklatūra un īpašības.
69. Proteīnu pirmējā, otrējā, superotrējā, trešējā un ceturtnējā struktūra. Piecas struktūru stabilizējoši mijiedarbības spēki: ūdeņraža, hidrofobās, jonu sāls tiltiņi, disulfīdu un koordinatīvās saites. Globulāri un fibrilāri proteīni (piemēri). Kolagēna superspirāles ribosomālais sintēzes process šūnā un ārpus tās (pēcsintēzes modifikācija, šķērssaišu veidošanās). Collagenopaty. Elastīns.
70. Proteīnu ūdens šķīduma stabilitātes faktori: lādiņš un hidratācijas apvalks. Izoelektriskais stāvoklis un izoelektriskais punkts pI. Atgriezeniskās un neatgriezeniskās izgulsnēšana. Denaturācija. Denaturējošie aģenti un denaturācijas pazīmes.
71. Proteīnu hidrolīzes veidi. Hidrolīzes procesa dinamika un dziļuma (pakāpes) rādītāji. Hidrolīzes starpprodukti un gala produkti.
72. Asins plazmas proteīni. Albumīnu un globulīnu funkcijas. Imunoglobulīni.
73. Saliktie proteīni (struktūra un klasifikācija).
74. Fosfoproteīni, to struktūra un pārstāvji.
75. Glikoproteīni, to struktūra un pārstāvji: ar zartu aminooglikosaharīdu prostētiskajā grupā, to funkcijas un īpašības. Mucīna struktūra. Proteoglikānu prostētisko grupu lineāro glikozaminoglikānu struktūras raksturojums, izplatība, funkcijas.
76. Hromoproteīni, hemoproteīni: porfīns, protoporfirīns, hēms. Hemoglobīna Hb ceturtnējās struktūras četras starpmolekulārās saites no piecām zināmām. Fizioloģiskie Hb tipi – F, A, A₂. Glikozilētais Hb. Patoloģiskie Hb tipi. Hb mutantu piemēri. Talasēmijas.
 Cilvēka hemoglobīna atspoles - bikarbonāta bufera sistēmas un Krebsa cikla virzīts O₂ ieelpošanas no GAISA un CO₂ izelpošanas fizioloģiskais mehānisms. Hb skābekļa koncentrācijas jūtīgs ar
 2,3 bisfosfoglicerātu allostēriski regulējams tetramērs. R (relaksētais) oksihb ar adsorbētu skābekli,
 T (saspringtais) deoksiHb ir protonēts H⁺ un ar sāls tiltiņā piesaistīts bikarbonāts HCO₃⁻...H₃⁺N⁻.
 Hb patoloģiskās formas – karboksiHb, metHb. Hb gaismas absorbcijas spektri. Mioglobīna struktūra un funkcija.
77. Nukleoproteīnu hidrolīzes produkti. Purīna un pirimidīna bāzes, to tautomērija. Minorās bāzes. Nukleozīdi un mononukleotīdi, struktūra, saistības mijiedarbības spēki, nomenklatūra. DNS un RNS pirmējās struktūras raksturojums. DNS un RNS otrējās struktūras salīdzinājums, saistības mijiedarbības spēki. DNS trešējā struktūra. Nukleosomas. RNS tipi un funkcijas. Nukleīnskābju denaturācija un polimerāzes ķēžu reakciju ierīce.
78. Lipoproteīni un albumīns (asins cirkulācijā), lipokalīni (ekstracelulāri), START (intracelulāri) holesterola olbaltumi, steroīdu, K,E,D,A vitamīnu, taukskābju, diacilglicerīdu, glicerofosfolipīdu, sfingolipīdu: transports un metabolisms cilvēka organisma ūdens vidē. Struktūra, īpašības, nozīme lipīdu transportā un metabolismā. Hilomikroni (Chyl), ļoti zema blīvuma lipoproteīni (LZBL), zema blīvuma lipoproteīni (ZBL), augsta blīvuma lipoproteīni (ABL) – sastāva, uzbūves atšķirības un intravaskulārā transformācija. Lipoproteīnu lipāze. Triacilglicerolu transporta importa un eksporta formas. ZBL ķīmiskās modifikācijas briesmas.

Eksāmena uzdevumu paraugi

1. Aprēķināt pH šķīdumam, ja 700 ml šķīduma satur 2,5 g HCl, $\alpha = 92\%$.

Atbilde: pH = 1,05

2. Aprēķināt šķīduma masas daļu procentos, molāro un normālo koncentrāciju, ja Ba(OH)₂ šķīduma pH ir 13,5; $\alpha = 89\%$; bet $\rho = 1,02$ g/ml.

Atbilde: $C_M = 0,18$ mol/l; $C_N = 0,36$ ekv.mol/l; $w\% = 3,02\%$.

3. Aprēķināt 3% etiķskābes šķīduma pH, ja $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $\rho = 1$ g/ml.

Atbilde: pH = 2,53.

4. Sērskābes šķīduma pH ir 0,7; $\alpha = 0,86$. Aprēķināt šķīduma osmotisko spiedienu 37 °C temperatūrā.

Atbilde: $\pi = 813$ kPa.

5. Jodūdeņraža HI šķīduma osmotiskais spiediens 27°C temperatūrā ir 650 kPa. Aprēķināt šķīduma pH un $w\%$, ja $\alpha = 0,79$; $\rho = 1,02$ g/ml.

Atbilde: pH = 0,94; $w\% = 1,83\%$.

1. Kādā temperatūrā vārās un kādā temperatūrā sasilst 7% NaBr šķīdums, ja $\alpha = 92\%$; $\rho = 1,04$ g/ml; $K_{kr} = 1,86$; $K_{eb} = 0,52$; $C_M = C_m$.

Atbilde: $T_{virš.} = 100,71^\circ\text{C}$; $T_{sas.} = -2,52^\circ\text{C}$.

7. Aprēķināt glikozes šķīduma $w\%$, ja tas sasilst $-1,47$ °C temperatūrā. $K_{kr} = 1,86$; $\rho = 1,05$ g/ml; $C_M = C_m$.

Atbilde: $w\% = 13,5\%$.

8. Cik ml 0,1 N NH₄OH un cik ml 0,2 N NH₄Cl nepieciešams, lai pagatavotu 500 ml buferšķīduma ar pH = 9,5? $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Aprēķināt, kāda buferkapacitāte būs pagatavotajam šķīdumam, ja tam pievienos 10 ml 0,5 N HCl.

Atbilde: $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 388$ ml; $V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 112$ ml; $\beta = 0,067$.

9. Pie 200 ml 0,3 N HCOOH šķīduma pielēja 50 ml 0,5 N NaOH šķīduma. Aprēķināt iegūtā šķīduma pH, ja $K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Atbilde: pH = 3,55

10. Aprēķināt CaCl₂ šķīduma molāro koncentrāciju un CaCl₂ masas daļu procentos, ja šķīdums 37°C temperatūrā ir izotonisks asins serumam ($\pi = 722$ kPa – 763 kPa); $M_{\text{CaCl}_2} = 111$ g/mol; $\rho = 1$ g/ml; $\alpha = 1$.

Atbilde: $w\% = 1,027-1,085\%$.

11. Etiķskābes CH₃COOH šķīduma ūdeņraža potenciāls ir $E_{\text{H}^+/\text{H}} = -0,16$ V. Cik ml šīs skābes šķīduma nepieciešams, lai neutralizētu 10 ml 4% NaOH šķīduma? $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-4,74}$; $\rho_{\text{NaOH}} = 1,02$ g/ml.

Atbilde: $n_{\text{NaOH}} = 0,0102$ mol $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,0482$ L.

12. Aprēķināt stiprā elektrolīta šķīduma pH un ūdeņraža jonu koncentrāciju šķīdumā, ja ūdeņraža elektroda potenciāls ir $E_{\text{H}^+/\text{H}} = -75$ mV.

Atbilde: pH = 1,27, $C_{\text{H}^+} = 5,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

13. Aprēķināt membrānas potenciālu $\frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}$ E_M etiķskābes šķīdumam, kura koncentrācija

$C_M = 0,1$ mol/l, ja membrānas otrā pusē šķīduma pH₂ = 2,1, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Atbilde: Membrānas potenciāls E = 0,045 V.

14. Kālija permanganāta KMnO_4 ($z = 5$) iesvaru 0,852 g izšķīdināja ūdenī 250 ml mērkolbā. 25 ml skābeņskābes $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($z = 2$) standartšķīduma titrēšanai koniskā kolbā no biretes izlietoja 20,2 ml KMnO_4 šķīduma. Standartšķīduma koncentrācija nav zināma. Kāda ir standartšķīduma molārā koncentrācija (C_M)?

Atbilde: $C_{\text{M}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = 0,043 \text{ mol/l}$

15. Cilvēks saelpojies putekļus, kuru koncentrācija plaušās 100 reizes pārsniedz veselībai pieļaujamo koncentrāciju ($C = C^\circ \cdot 100$). Laiks, kas nepieciešams, lai putekļu koncentrācija samazinātos 2 reizes ($\tau^{1/2}$), ir 400 diennaktis. Cik ilgā laikā no plaušām tiks izvadīti ieelpojamie putekļi, ja process notiek pēc 1. pakāpes reakcijas mehānisma?

Atbilde: $t = 2709$ dienas.

Izmantotā literatūra

1. *Mekšs P.* Lekcijas termodinamikā. – [Rīga]: LU Ķīmijas fakultāte, 2003./2004. m.g.
2. *Rauhvargers A.* Vispārīgā ķīmija: Eksperimentāla mācību grāmata. – Rīga: Zinātne, 1996.
3. *Zaula L., Zīlišķe A., Rauhvargers A., Knēta Z., Rozentāle I.* Metodiskie materiāli vispārīgajā ķīmijā. – Rīga: RMI Bioneorganiskās un biofizikālās ķīmijas katedra, 1985.–1990.
4. *Ленский А. С.* Введение в бинеорганическую и биофизическую химию. – Москва: Высшая школа, 1989.
5. *Слесарев В. И.* Химия. Основы химии живого. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2001.
6. *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии. – Москва: Мир, 2002.