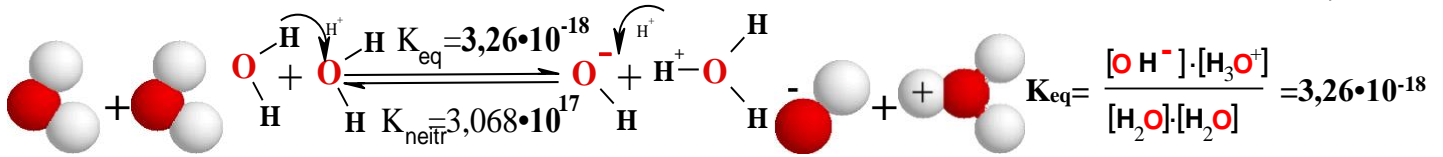


DISOCIĀCIJA un ŪDENS protolīze. **pH** eksponente **ūdenraža** jonam $[H_3O^+]=10^{-pH}$.

Brensteda liela ātruma protolīze **ūdens** 1923 ir tūkstoš reizes ātrāka. Tā kā strauja deprotonēšanas - protonēšanas reakcija: $H_2O+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++OH^-$ atrodas līdzsvara stāvoklī, kamēr citas reakcijas daudz lēnākas turpinās kā ne līdzsvara stāvokļu reakcijas. Protolīzes liela ātruma deprotonēšanas līdzsvara stāvokli kā izejvielas $H_2O+H_2O \rightleftharpoons$ veicina ūdens koncentrācijas $[H_2O]=55.3$ M un homeostāzes stabilizētā atraktora vērtība $pH=7,36$ veicina protolīzi ar niecīga produktu hidroksionija, hidroksīda jonu koncentrāciju $[H_3O^+]=10^{-7,36}$ M, $[OH^-]=10^{-6,64}$ M.

Liela ātruma vājas skābes H_2O protolīze atšķēļ protonu H^+ protonējot otru H_2O molekulu, kura kļūst stipra skābe H_3O^+ un pati par bāzi OH^- . **Ūdens** protolīze ir termodinamiski korekta līdzsvara konstante moldaļās:



Ūdens disociēto jonu koncentrācijas ir niecīgākas $[H_3O^+]=[OH^-]=10^{-7}$ M par H_2O koncentrāciju 55.3 M, kura ir lielā pārākumā temperatūrā $T=298,15$ K. Ko var aprēķināt kā 1 litra masas $m=996.68$ g dalījumu ar $M_{H_2O}=18$ g/mol **ūdens** mola masu. Divu ūdens molekulu sadursmei otrās kārtas reakcijā kāpina pakāpē divi kā koncentrācijas reizinājums: $[H_2O] [H_2O]=[H_2O]^2=3065.96$ M²; $[H_2O]=m/M_{H_2O}=997/18=55.3$ M. Divas reizes pareizinot ar **ūdens** koncentrāciju kvadrātā $K_{eq}*[H_2O]^2$, iegūstam klasisko **ūdens** konstanti K_w :

$$K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-] = 55,37^2 \cdot 3,26\cdot 10^{-18} = 10^{-14} = 0,000000000000001$$

Šai pēdējai izteiksmei ir plašs pielietojums: $pK_w = -\log K_w = 14 = pH + pOH$. Konstante balansē pH un pOH . Tas nozīmē, ka tīrā **ūdenī**, kā arī visos **ūdens** šķīdumos H_3O^+ un OH^- **reizinājuma produkta** koncentrācija ir konstanta un tā ir 10^{-14} un tas nozīmē, ka neviens no šīm divām koncentrācijām nevar tikt mainīta vien pati. Ja, piemēram, kāda skābe ir pievienota un $[H_3O^+]$ palielināts, $[OH^-]$ jāsamazinās uzturot koncentrāciju reizinājumu konstantu $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w = 10^{-14} = 10^{-pK_w}$ un $pK_w = 14 = pH + pOH$.

Kas arī nozīmē, ka tīrā **ūdenī** vai jebkurā citā neitrālā vidē, kura ir vienādi skābe un vienādi bāziska, abas koncentrācijas $[H_3O^+]$ un $[OH^-]$ ir vienādas un katru no tām var izskaitļot kā

$$[H_3O^+]=[OH^-]=\sqrt{K_w}=\sqrt{10^{-14}}=10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ (M)}=0.0000001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ (M)}$$

Ūdens protolīze palielina brīvās enerģijas saturu produktos $H_3O^++OH^-$ no nulles 0 uz $G_{H_3O^++OH^-}=99,8$ kJ/mol:

$$H_2O+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++OH^-; K_{eq}=[H_3O^+]\cdot[OH^-]/[H_2O]^2=3,26\cdot 10^{-18}; \Delta G_{eq}=-R\cdot T\cdot \ln(K_{eq})=99,8 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{H_3O^++OH^-}=-R\cdot T\cdot \ln(K_{H_3O^++OH^-})=-8,3144\cdot 298,15\cdot \ln(3,26\cdot 10^{(-18)})/1000=99,8 \text{ kJ/mol.}$$

$$G_{H_3O^++OH^-}=\Delta G_{H_3O^++OH^-}+\Delta G^{\circ}_{2H_2O}=-R\cdot T\cdot \ln(K_{H_3O^++OH^-})+2\cdot 0=99,8 \text{ kJ/mol.} \text{ [1,8,14]}$$

Piezīme: **Ūdens** koncentrāciju lieto klasiski kā konstanti $[H_2O]=55,3$ M, Tāpēc skābes **klasiskā** konstante K_a ir ūdens koncentrācijas reizinājums ar **termodinamisko** skābes konstanti $K_a=K_{a_{H_2O}}*[H_2O]$;

$$K_a=K_{a_{H_2O}}*[H_2O]=1 / (K_{b_{H_2O}}*[H_2O])=1 / K_b;$$

Deprotonēta skābe **aH** rada

hidroksioniju H_3O^+ pārvēršoties

bāzē: $aH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^++b^-$

$$K_{a_{H_2O}}=\frac{[b^-]\cdot[H_3O^+]}{[aH]\cdot[H_2O]}; K_{b_{H_2O}}=\frac{[aH^+]\cdot[OH^-]}{[b]\cdot[H_2O]}$$

H_2O protonēta bāze rada

skābi aH^+ un hidroksīda OH^-

jonu : $b+H_2O \rightleftharpoons bH^++OH^-$.

Skābe **aH** ir vāja, tad deprotonētā skābe-bāze **b⁻** ir stipra; Bāze **b** ir stipra, tad protonētā bāze-skābe **bH⁺** ir vāja.

Ūdens ir protolītiska H_2O skābe, kura atšķēļ protonu H^+ protonējot otru H_2O molekulu, kura ir bāze. Tā protolīzē veidojass stipra bāze hidroksīda OH^- jons un stipra skābe hidroksionija H_3O^+ jons.

Ūdens vāja skābe un vāja bāze, bet OH^- stipra bāze neitralizējas ar H_3O^+ stipru skābi, veidojot praktiski nedisociētu **ūdens** molekulas. Tā kā protolīzes līdzsvara konstante ir mazs pozitīvs skaitlis $K_{eq}=3.26\cdot 10^{-18}$.

1. [David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics .90th ed. Taylor and Francis Group LLC; 2010](#) .

8. [Alberty RA. Biochemical Thermodynamic's : Applications of Mathematics. John Wiley & Sons, Inc. 1-463, \(2006\).](#)

pH skala ar atbilstošām pOH un [H⁺] vērtībām skābā un bāziskā vidē

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| pOH | 14 | 13 | 12 | 11 | 10 | 9 | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| [H ⁺] | 1 | 0.1 | 10 ⁻² | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁸ | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁻¹¹ | 10 ⁻¹² | 10 ⁻¹³ | 10 ⁻¹⁴ |
| | Skāba | | | | Vāji skāba | | | Neitrāl a | Vāji bāziska | | | Bāziska (sārmaina) | | | |

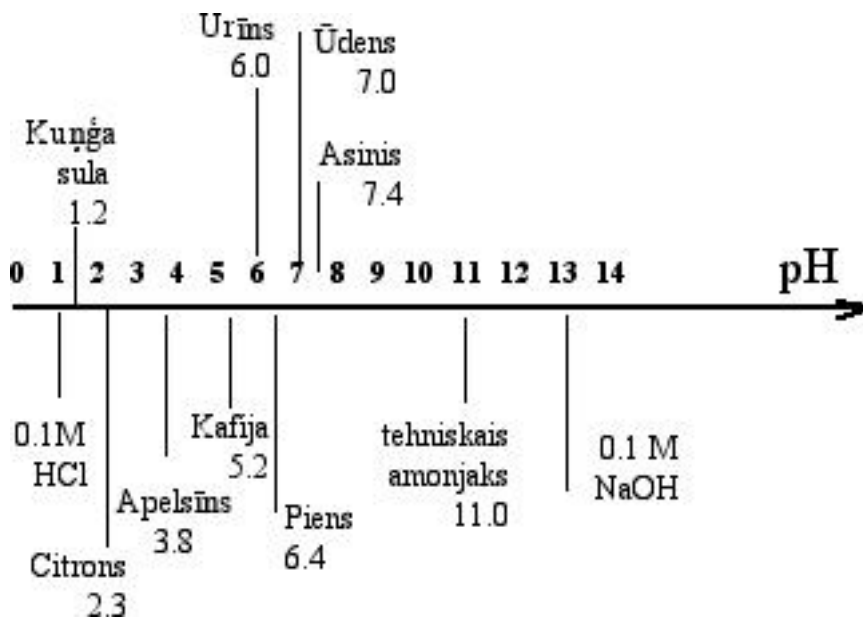
Cilvēka asiņu pH ir 7.36 – vāji bāziska, jo tai ir sārma rezerve cīņai pret metaboliskiem skābes produktiem. Vērtības 0 un 14 pH skalas robežvērtības nozīmē:

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

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

Zīmējumā 4.2.

Dažu labi zināmu šķīdumu pH vērtības

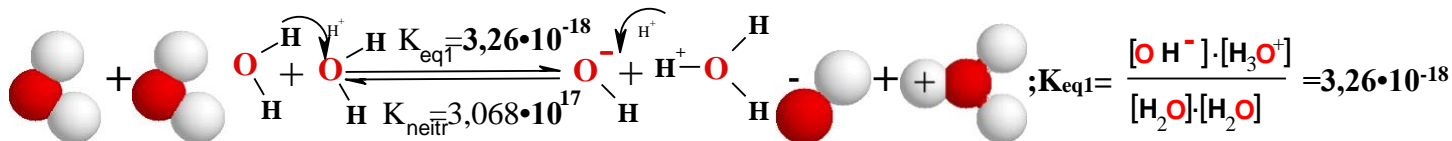


Zīm.4.2. pH vides vērtības dažiem labi zināmiem šķīdumiem.

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

Ūdens protolizes un neutralizācijas inversie atraktori reakcijā

1. reakcijas līdzsvars $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{protolize}} + \Delta G_{\text{protolize}} \Leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$



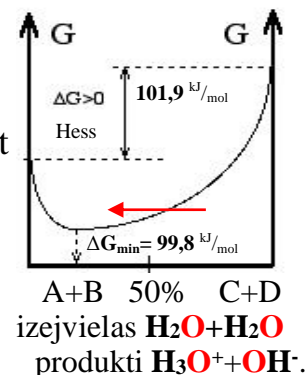
Hesa brīvās enerģijas izmaiņa 1. protolizes reakcijai ir pozitīva, nelabvēlīga, endoerģiska un nepatvaļīga $\Delta G_{\text{protolizeHess}} = \Delta H_{\text{protolizeHess}} - T\Delta S_{\text{protolizeHess}} = +101,9 \text{ kJ/mol}$.

$$\Delta G_{\text{eq1}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq1}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(3,26 \cdot 10^{-18}) = 99,8 \text{ kJ/mol},$$

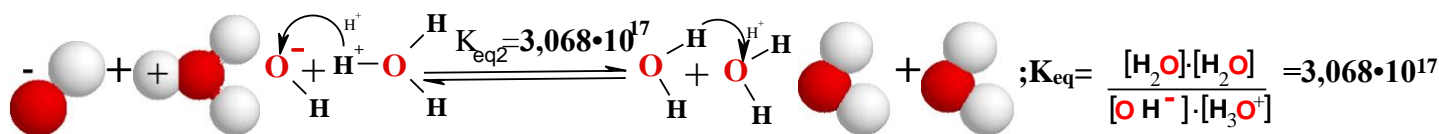
Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} ir lielāka, bet minimizējas sasniedzot līdzsvaru vielu maisījumu $99,8 \text{ kJ/mol} = |\Delta G_{\text{eq1}}| < |\Delta G_{\text{Hess1}}| = 101,9 \text{ kJ/mol}$.

Ūdens protolīzē pieaug brīvās enerģijas saturs ūdenī $2\text{H}_2\text{O}$ no nulles 0 uz

$99,8 \text{ kJ/mol}$ protolīzes produktos $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, ko zaudē neutralizācijas reakcijā.



2. reakcijas līdzsvars $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{neutralizācija}} + \Delta G_{\text{neutralizācija}}$



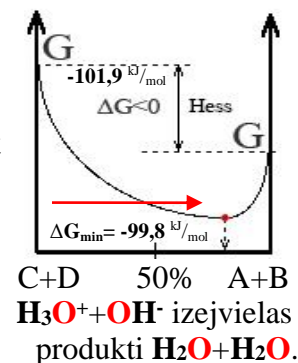
Hesa brīvās enerģijas izmaiņa 2. netralizācijai ir negatīva, labvēlīga, eksoerģiska un patvaļīga.

$$\Delta G_{\text{neutralizācijaHess}} = \Delta H_{\text{neutralizācijaHess}} - T\Delta S_{\text{neutralizācijaHess}} = -101,9 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G_{\text{eq2}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq2}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(3,068 \cdot 10^{17}) = -99,8 \text{ kJ/mol},$$

Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} ir lielāka, bet minimizējas sasniedzot līdzsvaru vielu maisījumu $99,8 \text{ kJ/mol} = |\Delta G_{\text{eq2}}| < |\Delta G_{\text{Hess2}}| = 101,9 \text{ kJ/mol}$

Visas reakcija tiecas uz Prigožina atraktoru brīvās enerģijas izmaiņas minimumu $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}}$ līdzsvara maisījumā ar inversām konstantēm



$$3,26 \cdot 10^{-18} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K_{\text{eq1}} = \frac{1}{K_{\text{eq2}}} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{1}{3,068 \cdot 10^{17}}.$$

Iļja Prigožina 1977. gadā deklarētie atraktori nosaka tieksmi uz perfektu kārtību visumā katram processam virzoties uz enerģijas izmaiņas minimumu reaģējošo vielu maisījumā.

Skatīt 15. [lapas](#) puse

Pareizinot ar ūdens konstanto koncentrācijas kvadrātu $K_{\text{eq1}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,26 \cdot 10^{-18} \cdot 55,33^2 = 10^{-14} = K_w$,

aprēķina ūdens jonu reizinājuma konstanti $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$,

Šķīdības konstante stipro un vajo elektrolītu šķīdības **termodinamika 6. lapas** puse :

Šķīdība $^{36} \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$, blīvums $1,203 \text{ g}/\text{mL}$, $C_{\text{NaCl}} = 5,4434 \text{ mol}/\text{L}$; $w\% = 26,47\%$;

Jonu **kristālu** $\text{Na}^+\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ disociācijas process elektrolītu **ūdens šķīdums** (4.1)

kristāls $\text{Na}^+\text{Cl}^- \Delta H^\circ = -411,12 \text{ kJ}/\text{mol}$; $\Delta S^\circ = 72 \text{ J}/(\text{mol K})$

H₂O $\Delta H^\circ = -286 \text{ kJ}/\text{mol}$; $\Delta S^\circ = 69,956 \text{ J}/(\text{mol K})$ $\Delta G = -286 \text{ kJ}/\text{mol}$

Na⁺_{aqua} $\Delta H^\circ = -240,1 \text{ kJ}/\text{mol}$; $\Delta S^\circ = 59 \text{ J}/(\text{mol K})$ **[Na(H₂O)₆]⁺** kā aqua ūdens šķīdumā

Cl⁻_{aqua} $\Delta H^\circ = -167,2 \text{ kJ}/\text{mol}$; $\Delta S^\circ = 56,5 \text{ J}/(\text{mol K})$ **[Cl(H₂O)₆]⁻** kā aqua ūdens šķīdumā.

1) **kristāla** nātrija hlorīda **Na⁺Cl⁻** sadalīšanās

pozitīvos **Na⁺** katjonus un negatīvos **Cl⁻** anjonus,

2) Tetramēram (**H₂O**)₄ izirstot joni **[Na(H₂O)₆]⁺**, **[Cl(H₂O)₆]⁻** hidratējas ar ūdens molekulām koordinācijā seši.

Kristāls nātrija hlorīds šķīst ūdenī:

$\text{Na}^+\text{Cl}^- + 3(\text{H}_2\text{O})_4 \rightleftharpoons [6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]_{\text{aqua}} + [\text{Cl}^- \Leftarrow 6\text{H}_2\text{O}]_{\text{aqua}}$

Kopējā šķīšanas disociācijas brīva enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} ir:

$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{Hess}}$; **eksoergiska** $\Delta G_{\text{Hess}} = 3,82 - 298,15 \cdot 43,5/1000 = -9,15 \text{ kJ}/\text{mol}$ negatīvs lielums

un disipatīvi sadalot jonus **kristālu** ir patvaļīgs process kā **ūdenī** šķīšana.

Siltums akumulējas produktos **endotermiski** $\Delta H_{\text{HessSum}} = -240,1 - 167,2 + 411,12 = +3,82 \text{ kJ}/\text{mol}$ ar dzesējošu efektu.

$\Delta S_{\text{izkļiede}} = -\Delta H_{\text{Hess}}/T = -1000 \cdot 3,82/298,15 = -12,812 \text{ J}/(\text{mol K})$; $\Delta S_{\text{hidratatācija}} = +59 + 56,5 - (72) = +43,5 \text{ J}/(\text{mol K})$

Kopējā entropijas izmaiņa procesā ir pozitīva disipatīvi sadalot **kristālu** jonus **Na⁺ + Cl⁻**.

$\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{izkļiede}} + \Delta S_{\text{hidratatācija}} = -12,812 + 43,5 = +30,688 \text{ J}/(\text{mol K})$;

Kopējā ΔH izmaiņa divu procesu summā ir **endotermiska**: $\Delta H_{\text{HesSum}} = \Delta H = \Delta H_{\text{sadalīšana}} + \Delta H_{\text{hidratācija}} = 3,82 \text{ kJ}/\text{mol}$.

kur $\Delta H_{\text{sadalīšana}} > 0$ ir pozitīvs siltums, kas ir bijis pievadīts pozitīvo un negatīvo jonu atdalīšanai vienam no otra.

Piesaistītā enerģiju $\Delta H_{\text{sadalīšana}} > 0$ ir pozitīvs lielums, bet $\Delta H_{\text{hidratācija}}$ ir **hidratācijas** procesa izdalītais siltums

eksotermisks $\Delta H_{\text{hidratācija}} < 0$ ir negatīvs lielums.

Sāls reakcija ar **ūdeni** ir **endotermiska** $\Delta H = 3,82 \text{ kJ}/\text{mol}$, jo sāls un kūstoša ledus maisījumā pazemina temperatūru līdz -12°C . Saldēšanu izraisa pozitīvā ΔH vērtība $3,82 \text{ kJ}/\text{mol}$ summā $\Delta H_{\text{sadalīšana}} + \Delta H_{\text{hidratācija}}$.

Hesa vērtība $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{Hess}}$ ir negatīva, jo entalpijas izmaiņa summā ir niecīga $|\Delta H| < |T\Delta S_{\text{Hess}}|$,

$K_{\text{šķ}} = K_{\text{eq}} = [\text{Na}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} / [\text{NaCl}]_{\text{aq}} = 4,0952 \cdot 4,0952 / 1,3482 = 12,44$

$C_{\text{osm}} = [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] + [\text{NaCl}] = i \cdot C_M = (1 + \alpha(m-1)) \cdot C_M = (1 + \alpha(2-1)) \cdot 0,15385 = 0,305 \text{ M}$. Disociācijas pakāpe alfa ir:

$\alpha = (0,305/0,15385 - 1) = 0,98245$ ar disociēto daļu: $[\text{NaCl}] = C_M - C_M \cdot \alpha = 0,15385 - 0,15385 \cdot 0,98245 = 0,0027 \text{ M}$.

Fizioloģiskā $0,9\%$ šķīdības konstante $K_{0,9\%} = [\text{Na}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} / [\text{NaCl}]_{\text{aq}} = 0,151 \cdot 0,151 / 0,0027 = 8,462 = 10^{0,927}$;

ir labvēlīga $\Delta G_{0,9\%} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{0,9\%}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(8,4616) = -5,294 \text{ kJ}/\text{mol}$. Šķīdības

konstante ir mazāk labvēlīga $\Delta G_{\text{šķ}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{šķ}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(12,44) = -6,25 \text{ kJ}/\text{mol}$,

Endotermiskas un eksoergiskas **kristāla** šķīdības Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ir negatīva

$\Delta G_{\text{Hess}} = -9,15 \text{ kJ}/\text{mol}$, bet minimizējas $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{0,9\%} = -5,294 \text{ kJ}/\text{mol}$ maisījumā sasniedzot

līdzsvaru $K_{0,9\%} = [\text{Na}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} / [\text{NaCl}] = 0,1512 \cdot 0,1512 / 0,0027 = 8,462$

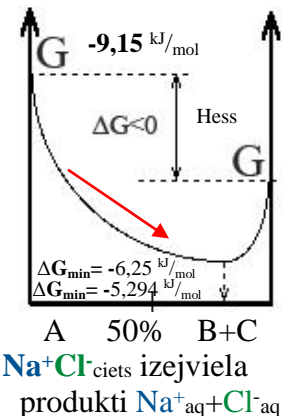
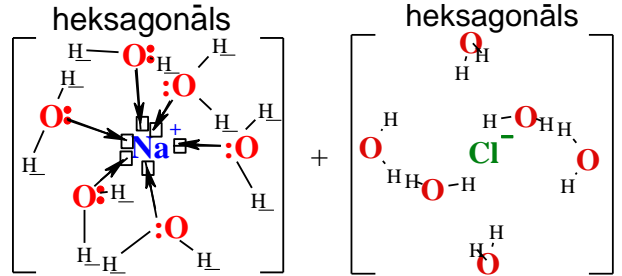
ar produktiem $[\text{NaCl}]_{\text{aq}} = 0,0027 \text{ M}$ $[\text{Na}^+]_{\text{aqua}} = [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}} = 0,151 \text{ M}$.

Disociācijas pakāpe $\alpha = 4,0952/5,4434 = 75,2\%$ **kristaliskam Na⁺Cl⁻** reaktantam :

$K_{\text{šķ}} = [\text{Na}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} / [\text{NaCl}]_{\text{aq}} = 0,151 \cdot 0,151 / 0,0027 = 8,462$; Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana maisījumā.

Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

10. lapas puse



Stiprie elektrolīti ir šķīstošie sāļi, šķīstošās bāzes un stiprās skābes: ar negatīvu $\Delta G < 0$ un $K_{\text{eq}} \gg 1$;

Vājie elektrolīti ar pozitīvu $\Delta G_{\text{eq}} > 0$ un $0 < K_{\text{eq}} < 1$ **endoergiski** ir ūdenī nešķīstošie sāļi un bāzes.

Nātrija acetāta $\text{CH}_3\text{COONa}_s \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ šķīdības termodinamika

Šķīdība 50,4 g/100g H_2O , blīvums 1,26 g/mL, $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 5,1493 \text{ mol/L}$; $w\% = 36,1 \%$

Viena litra šķīduma masa ar blīvumu 1,26 g/mL ir $m_{\text{šķ}} = 1260 \text{ g/L}$.

Cik reizes 150,4 g ietilpst 1260 gramos šķīdumā $1260/150,4 = 8,7766 \dots$ reizes

Nātrija acetāta masa litrā $m_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 8,7766 * 150,4 \text{ g} = 1320,34 \text{ g/L}$

Mola masu aprēķina kā summu no atoma masām: $M_{\text{CH}_3\text{COONa}} = M_{\text{Na}} + M_{\text{CH}_3\text{COO}} = 23 + 24 + 32 + 3 = 82 \text{ g/mol}$.

Sāls molu skaits vienā litrā ir masa sālij dalīta ar tās molmasu:

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = m_{\text{CH}_3\text{COONa}} / M_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 1320,34 / 82 = 16,1017 \text{ mol/L}; C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 16,1017 \text{ mol/L};$$

Ūdens $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{šķ}} - m_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 1260 - 1320,34 = -60,34 \text{ g}$ (nepareizi aprēķināts tekstā, jābūt 1260 - 1320,34 = -60,34, bet tekstā ir 817,76 g, kas ir 1260 - 442,34)

Masas daļu procentos aprēķina masu sālij dalot ar šķīduma masu

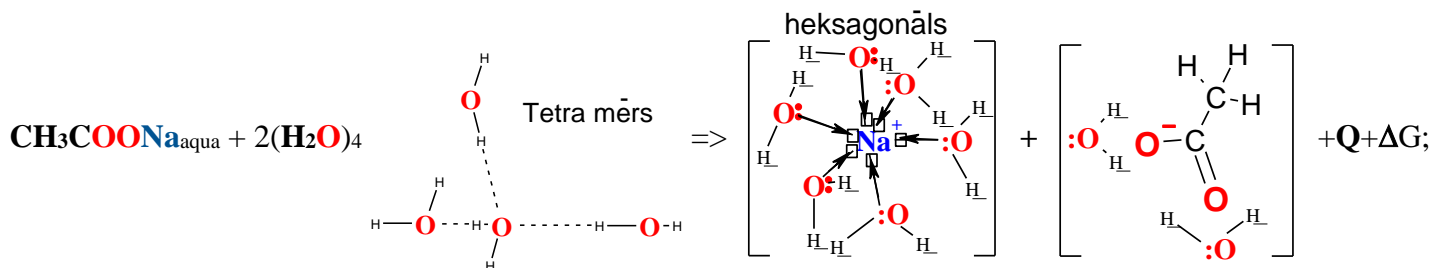
$$m_{\text{CH}_3\text{COONa}} / m_{\text{šķ}} = 442,34 / 1260 * 100\% = w\% = 36,1\%$$

Pilnīgi disociējot jonus ideālā šķīdumā koordinējot 6 H_2O un 2 H_2O nātrija joniem un acetāta joniem kristāliskais $\text{CH}_3\text{COONa}_s \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ cietas tīras vielas mol daļa ir viens $[\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{solid}} = 1$ un šķīdības konstante: $K_{\text{šķ}} = K_{\text{eq}} = [\text{Na}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,1493 * 5,1493 = 26,515$ ir jonu reizinājums sasniedzot Prigožina atraktoru līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņas minimumu negatīvu:

Termodinamiski labvēlīgā šķīdības konstante: termodinamiski labvēlīgam līdzsvaram

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(26,515) = -8,125 \text{ kJ/mol},$$

Piesātināta šķīduma ūdens koordinācijas resursi 8 ir pietiekoši: $n_{\text{H}_2\text{O}} / 8 = 45,431 / 8 = 5,6789 \dots$ moli.

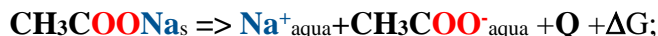


CRC 2010

| Viela | $\Delta H^{\circ}_{\text{Hess}}$, kJ/mol | $\Delta S^{\circ}_{\text{Hess}}$, J/mol/K | $\Delta G^{\circ}_{\text{Hess}}$, kJ/mol |
|---------------------------------------|---|--|---|
| Na^+_{aq} | -240,1 | 59 | - |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ | -486 | 85,3 | -247,83 |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ | -486,836 | -822,3 | -241,663 |
| $\text{CH}_3\text{COONa}_s$ | -708,8 | 123,0- | -607,7- |

Izejvielas

produkti



$$1. \Delta H_{\text{Hess}} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{produkti}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{izejvielas}}$$

$$2. \Delta S_{\text{Hess}} = \Sigma \Delta S^{\circ}_{\text{produkti}} - \Sigma \Delta S^{\circ}_{\text{izejvielas}}; 3. \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$$

$$2. \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hess}} / T = 17,3 / 298,15 = 58,02448 \text{ J/mol/K};$$

$$\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = 58,0245 + 21,3 = 79,32448 \text{ J/mol/K};$$

$$1. \Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^{\circ}_{\text{H}_3\text{CCOO}^-} + \Delta H^{\circ}_{\text{Na}^+} - \Delta H^{\circ}_{\text{H}_3\text{CCOO Na}} = -486 - 240,1 - (-708,8) = -17,3 \text{ kJ/mol}$$

eksotermiska.....

$$2. \Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^{\circ}_{\text{H}_3\text{CCOO}^-} + \Delta S^{\circ}_{\text{Na}^+_{\text{aq}}} - \Delta S^{\circ}_{\text{H}_3\text{CCOO Na}} = 59 + 85,3 - 123 = 144,3 - 123 = 21,3 \dots \text{ J/mol/K}$$

eksoergiska.....

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = -17,3 - 298,15 \cdot 0,0213 = -$$

$$23,65 \dots \text{ kJ/mol}; T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = 79,32448 \cdot 298,15 = 23,65 \dots \text{ kJ/mol};$$

Eksotermiska un eksoergiska $\text{CH}_3\text{COONa}_s$ šķīdības Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ir

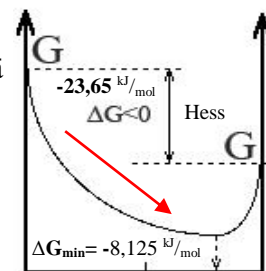
negative $\Delta G_{\text{Hess}} = -23,65 \text{ kJ/mol}$, bet minimizējas līdz $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -8,125 \text{ kJ/mol}$ maisījumā

sasniedzot šķīdības konstanti $K_{\text{sp}} = K_{\text{eq}} = [\text{Na}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{aq}} = 5,1493 * 5,1493 = 26,515$.

Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min}

sasniegšana līdzsvara maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā.

iestājas līdzsvars. Maisījumā izejviela **kristāliska** $\text{CH}_3\text{COONa}_s$ un produkti $\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$



37% Sāls skābes blīvums 1,18 g/mL $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ aqua protolīzes-disociācijas termodinamika
 $\Delta H_{\text{hidratācija HCl}} = \Delta H^\circ_{\text{HCl aqua}} - \Delta H^\circ_{\text{HCl gas}} = -167,2 - (-92,31) = -74,89 \dots \text{kJ/mol}$ eksotermiska

CRC 2010 Eksotermiska, endotermiska vai atermiska un eksoergiska vai endoergiska! $?\text{HCl}_{\text{gas}} \Rightarrow \text{HCl}_{\text{aq}} + \Delta G + Q;$

| Viela | $\Delta H^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$ | $\Delta S^\circ_{\text{H}}, \text{J/mol/K}$ | $\Delta G^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$ |
|------------------------------------|--|---|--|
| Na+Cl- | -411,12 | 72,00 | - |
| Na+aq | -240,10 | 59,00 | - |
| Cl-aqua | -167,2 | 56,50 | -183,955 |
| H₂O_{aq} | -285,85 | 69,956 | -237,191 |
| H₃O⁺ | -285,81 | -3,854 | -213,275 |
| HCl_{gas} | -92,31 | 186,902 | -95,3 |
| HCl_{aqua} | -167,2 | 56,5 | -131,2 |

$$\Delta G_{\text{H}} = \Delta G^\circ_{\text{HCl aqua}} - \Delta G^\circ_{\text{HCl gas}} = -131,2 - (-95,3) = -36,59 \dots \text{kJ/mol}$$

$$1. \Delta H_{\text{Hess}} = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{pHodukti}} - \Sigma \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}; \text{eksoergiska} \dots$$

$$\Delta H_{\text{hydratation HCl}} = \Delta H^\circ_{\text{HCl aqua}} - \Delta H^\circ_{\text{HCl gas}} = -167,2 - (-92,31) = -74,89 \dots \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{Cl-}} = \Delta H_{\text{H}} - T \cdot \Delta S_{\text{H}} = -167,08 - 298,15 \cdot 0,0566 = -183,955 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = 251,182 - 130,4 = 120,78 \dots \text{J/mol/K};$$

$$\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{HCl aqua}} - \Delta S^\circ_{\text{HCl gas}} = 56,5 - 186,902 = -130,402 \dots \text{J/mol/K};$$

$$\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hess}} / T = 74,89 / 298,15 = 251,182 \dots \text{J/mol/K};$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = -74,89 - 298,15 \cdot (-0,130) = -36,01 \dots \text{kJ/mol}$$

Saisītā enerģija $T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = 298,15 \text{ K} \cdot 120,78 \text{ J/mol} = 36,01 \dots \text{kJ/mol};$ eksoergiska

37%, 1,180 g/mL, 436,6 g/36,45=11,978 mol/L, 1180-436,6=743,4; 743,4/18=41,3 mol/L, 41,3-0,25236=41,048 mol/L

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- \text{ aqua} + Q + \Delta G; \text{HCl} \Rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- \text{ aqua}; [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{dis}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{dis}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot 11,978 = 0$

$\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta H^\circ_{\text{Cl-}} - \Delta H^\circ_{\text{HCl aq}} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -285,81 - 167,08 - (-167,2 - 285,85) = 0,16 \dots \text{kJ/mol};$ atermiska

2. $\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hess}} / T = -0,16 / 298,15 = -0,537 \dots \text{J/mol/K}$

$\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta S^\circ_{\text{Cl-}} - \Delta S^\circ_{\text{HCl}} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -3,854 + 56,60 - (69,96 + 56,5) = 52,64 - 126,46 = -73,714 \dots \text{J/mol/K}$

$\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -0,537 - 73,714 = -74,251 \dots \text{J/mol/K};$

$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = 0,16 - 298,15 \cdot (-0,073714) = 22,1378 \dots \text{kJ/mol}$ endoergiska

$T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = -74,251 \text{ J/mol} \cdot 298,15 \text{ K} = -22,14 \dots \text{kJ/mol};$

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1180 - 436,6 = 743,4 \text{ g}; n_{\text{H}_2\text{O}} = 743,4 / 18 = 41,3 \text{ mol/L},$ Pirmais tuvinājums.

$[\text{H}_2\text{O}] = 41,3 - [\text{H}_3\text{O}^+ \text{aq}] = 41,3 - 0,25235 = 41,047664 \text{ mol/L}; C_{\text{HCl}} = [\text{HCl}_{\text{aqua}}] + [\text{Cl}^-] = 11,978 \text{ M};$

$[\text{HCl}_{\text{aqua}}] = (11,978 - [\text{Cl}^-]) = (11,978 - 0,25235) = 11,725664 \text{ mol/L};$

$[\text{H}_2\text{O}] = 41,3 - 0,2578 = 41,0422 \text{ mol/L}; [\text{HCl}_{\text{aqua}}] [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{dis}} = [\text{H}_3\text{O}^+ \text{aq}] \cdot [\text{Cl}^- \text{ aqua}];$

Tā kā $[\text{Cl}^- \text{ aqua}] = [\text{H}_3\text{O}^+ \text{aq}]$ un aizvietojojot $[\text{Cl}^- \text{ aqua}]$ ar $[\text{H}_3\text{O}^+ \text{aq}]$ iegūst kvadrātvienādojumu: $ax^2 + bx + c = 0$.

$(11,978 - [\text{Cl}^-]) [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{dis}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}^- \text{ aqua}]; (11,978 - [\text{H}_3\text{O}^+]) [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{dis}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+];$

$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{dis}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{dis}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot 11,978 = 0$

Kvadrātvienādojuma $ax^2 + bx + c = 0$ reālā sakne no divām matemātiskajām ir $x = \left(\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \right);$

$$[\text{Cl}^- \text{ aq}] = [\text{H}_3\text{O}^+ \text{aq}] = \frac{-K_{\text{dis}} [\text{H}_2\text{O}] + \sqrt{(K_{\text{dis}} [\text{H}_2\text{O}])^2 - 4 \cdot K_{\text{dis}} [\text{H}_2\text{O}] \cdot 11,978}}{2} = 0,25235 \dots \text{M}$$

$$[\text{Cl}^- \text{ aq}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{-1,323 \cdot 10^{-4} \cdot 41,04765 + \sqrt{(1,323 \cdot 10^{-4} \cdot 41,04765)^2 - 4 \cdot -1,323 \cdot 10^{-4} \cdot 41,04765 \cdot 11,978}}{2} \right) = 0,25235 \dots \text{M}$$

Disociācijas pakāpe $\alpha = 0,021 = C_{\text{dis}} / C_{\text{M}} = 0,25236 / 11,978; C_{\text{M}} = C_{\text{dis}} + C_{\text{nedis}} = 0,25235 + 11,7257 = 11,978 \text{ mol/L};$

Līdzsvara konstante $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{HCl}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}} = (0,2523 \cdot 0,2523) / (41,0476 \cdot 11,725664) = 1,323 \cdot 10^{-4};$

$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(0,0001323) = 22,138;$

Protolīze nelabvēlīga Hesa likumā pozitīva 22,14 kJ/mol, bet minimizējas sasniedzot līdzsvaru 22,18 kJ/mol.

Ja sālsskābes koncentrācija ir $C_{\text{HCl}} = [\text{HCl}_{\text{aqua}}] + [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}; [\text{H}_2\text{O}] = 53,23 - [\text{H}_3\text{O}^+ \text{aq}] = 53,33 - 0,1 = 53,23 \text{ mol/L}$

$$[\text{Cl}^- \text{ aq}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{-7,681 \cdot 10^{-4} \cdot 53,2 + \sqrt{(7,681 \cdot 10^{-4} \cdot 53,2)^2 - 4 \cdot -7,681 \cdot 10^{-4} \cdot 53,2 \cdot 0,1}}{2} \right) = 0,04729 \dots \text{M}$$

Līdzsvara konstante $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{HCl}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}} = (0,04729 \cdot 0,04729) / (53,2 \cdot 0,05271) = 7,681 \cdot 10^{-4} \dots$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,04729 \dots \text{M} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,325}; \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+ \text{aq}] = -\log 0,04729 = 1,325 \dots$

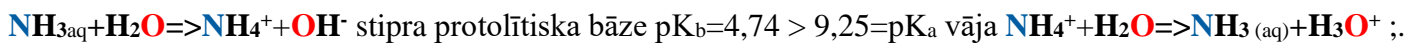
Disociācijas pakāpe $\alpha = C_{\text{dis}} / C_{\text{M}} = 0,04729 / 0,1 = 0,473, \alpha\% = 47,3 \dots \%$

$\Delta G_{\text{Hess}} = 22,14 \dots \text{kJ/mol}$ endoergiska. Prigožina minimums $\Delta G_{\text{eq}, 1\text{HCl}} = 17,8 \dots \text{kJ/mol},$

11. [lapas](#) puses:

Amonija hlorīda $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \Rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-_{\text{aqua}}$ šķīdības termodinamika ūdens

Dati tabulās: Šķīdība 39,5 g/100g H_2O , blīvums 1,3536 g/mL, vājas skābes NH_4^+ $pK_a=9,25$ protolīze.



Viena litra šķīduma masa ar blīvumu 1,3536 g/mL ir $m_{\text{šķ}} = 1353,6 \dots\dots\dots \text{g/L}$.

Cik reizes 139,5 g ietilpst 1353,6 gramos šķīdumā $1353,6/139,5 = 9,7032 \dots\dots\dots$ reizes

Amonija hlorīda masa litrā $m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 9,7032 * 39,5 \text{ g/100g} = 383,2764 \dots\dots\dots \text{g/L}$.

Mola masu aprēķina kā summu no atoma masām: $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = M_{\text{NH}_4} + M_{\text{Cl}} = 16 + 24 + 35,5 = 75,5 \dots\dots\dots \text{g/mol}$.

Sāls molu skaits vienā litrā ir masa sāļi dalīta ar tās molmasu:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = m_{\text{NH}_4\text{Cl}} / M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 383,2764 / 75,5 = 5,07651 \text{ mol/L} ; C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 5,07651 \dots\dots\dots \text{mol/L} ;$$

$$\text{Ūdens } m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{šķ}} - m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1353,6 - 383,2764 = 970,32 \text{ g } n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 970,32 / 18 = 53,907 \dots\dots\dots \text{moli}$$

Masas daļu procentos aprēķina masu sāļi dalot ar šķīduma masu

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} / m_{\text{šķ}} = 383,2764 / 1353,6 * 100\% = w\% = 28,32 \dots\dots\dots \%$$

Termodinamiski labvēlīgs Hesa likums un šķīdības konstante: ir termodinamiski labvēlīga reakcija

| Viela | $\Delta H^\circ_{\text{Hess}}, \text{kJ/mol}$ | $\Delta S^\circ_{\text{Hess}}, \text{J/mol/K}$ | $\Delta G^\circ_{\text{Hess}}, \text{kJ/mol}$ |
|------------------------------|---|--|---|
| $\text{Cl}^-_{\text{aqua}}$ | -167,2 | 56,50 | -183,955 |
| $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ | -132,5 | 113,4 | - |
| $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ | -314,4 | 94,6- | -202,97 |

izejvielas $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} + \text{Q} \Rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-_{\text{aqua}} + \Delta G$ produkti;
 $\Delta G_{\text{Cl}^-} = \Delta H_{\text{H}^-} - T * \Delta S_{\text{H}^-} = -167,08 - 298,15 * 0,0566 = -183,955 \text{ kJ/mol}$;

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

$$\text{CRC 2010 } 3. \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T * \Delta S_{\text{Hess}}$$

$$1. \Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{NH}_4} + \Delta H^\circ_{\text{Cl}^-} - \Delta H^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}} = -132,5 - 167,2 - (-314,4) = -299,7 + 314,4 = 14,7 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$$

endotermiska.....

$$2. \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hess}} / T = -14,7 / 298,15 = -49,3 \dots\dots\dots \text{J/mol/K}$$

$$2. \Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{NH}_4} + \Delta S^\circ_{\text{Cl}^-} - \Delta S^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 113,4 + 56,50 - (94,6) = 169,9 - 94,6 = 75,3 \dots\dots\dots \text{J/mol/K}$$

$$3. \Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -49,3 + 75,3 = 26 \dots\dots\dots \text{J/mol/K}$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T * \Delta S_{\text{Hess}} = 14,7 - 298,15 * 0,0753 = -7,75 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}; \text{eksoergiska} \dots\dots\dots$$

$$T * \Delta S_{\text{kopēja}} = 26 \text{ J/K/mol} * 298,15 \text{ K} = 7,75 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = K_{\text{šķHess}} = \exp(-\Delta G_{\text{Hess}} / R / T) = \exp(7,75 / 8,3144 / 298,15) = 22,8 \dots\dots\dots$$

Termodinamiski labvēlīgs Hesa šķīdība ūdenī .

Pilnīgi disociēta šķīdības konstante ir $K_{\text{dis}} = [\text{NH}_4^+_{\text{aq}}] * [\text{Cl}^-_{\text{aqua}}] = 5,07651 * 5,07651 = 25,771 \dots\dots\dots$

Amonija hlorīda $K_{\text{šķHess}} = 22,8$ nedisociētā koncentrācija ir termodinamiski aprēķināma izteiksmē:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}} = [\text{NH}_4^+_{\text{aq}}] * [\text{Cl}^-_{\text{aqua}}] / K_{\text{šķHess}} = 25,771 / 22,8 = 1,13 \dots\dots\dots \text{mol/L} ,$$

iekļaujot vienādu disociēto jonu koncentrācijas kā starpību šķīdības koncentrācijai mīnus nedisociētās sāls koncentrācija:

$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})] = [\text{Cl}^-_{\text{aqua}}] = 5,07651 - 1,13 = 3,97651 \dots\dots\dots \text{mol/L} ,$$

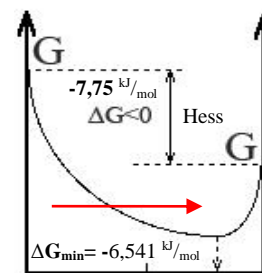
$$\text{Labvēlīgā šķīdības konstantes vērtība ir: } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = 3,97651 * 3,97651 / 1,13 = 13,9935 \dots\dots\dots$$

$\Delta G_{\text{eq}} = -R * T * \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 * 298,15 * \ln(13,783) = -6,541 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$, Endotermiskas un eksoergiskas $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ disociācijas $\Delta G_{\text{disociācijaHess}} = -7,75 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$ Hesa brīvās enerģijas

izmaiņa negatīva, bet minimizējas $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -6,541 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$

$$\text{maisījumā sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = 13,9935 \dots\dots\dots$$

Maisījumā izejviela ir nedisociētais amonija hlorīds $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aqua}}$ – A 50% B+C un produkti – $\text{NH}_4^+_{\text{aqua}} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}}$



Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara

maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars. 13. [lapas](#) puse

Cilvēka organismā vājie elektrolīti ir karbonskābes, aminoskābes un protonēti amīni:

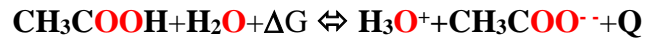
Ja ΔG_r ir pozitīvs, e kāpināts negatīva pakāpē $e^{-\text{negatīvs } K_{\text{dis}}}$ aprēķinos, tā pēc K_{dis} daudz mazāks par 1 ($0 < K_{\text{dis}} \ll 1$) bet nekad nesasniedz nulli 0. Cilvēka organismā ir vienīgi vājas skābes.

Karbonskābes - COOH protolīzes termodinamika

endoergiska!

Izejvielas => produkti

| Viela | $\Delta H^\circ_H, \text{kJ/mol}$ | $\Delta S^\circ_H, \text{J/mol/K}$ | $\Delta G^\circ_{\text{Hess}}, \text{kJ/mol}$ |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|
| H_3O^+ | -285.81 | -3.854 | -213,275 |
| H_3CCOO^- | -486 | 85.3 | 85.3 |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ | -486,836 | -822,3 | -241,663 |
| H_2O | -285.85 | 69.9565 | 69.9565 |
| H_2O | -286,65 | -453,188 | -151,549 |
| $\text{H}_3\text{C-COOH}$ | -484,09 | 159,83 | -531,743 |



$$1. \Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{pHodukti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$$

$$2. \Delta S_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{pHodukt}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}; 3. \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$$

$$1. \Delta H_H = \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{CCOO}^-} + \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = -486 - 285,81 - (-285,85 - 484,09) = -1,87 \text{ kJ/mol}$$

eksotermiska.....

$$2. \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_H / T = 1,87 / 298,15 = 6,272011 \dots \text{J/(mol K)}$$

$$2. \Delta S_H = \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{CCOO}^-} + \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = 85,3 - 3,854 - (69,9565 + 159,83) = -148,3405 \dots \text{J/mol/K}$$

$$3. \Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_H + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -148,3405 + 6,272011 = -142,0685 \dots \text{J/(mol K)}$$

$$\Delta G_H = \Delta H_H - T \cdot \Delta S_H = -1,87 + 298,15 \cdot 0,1483405 = 42,3577 \dots \text{kJ/mol endoergiska} \dots$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = -142,0685 \text{ J/mol} \cdot 298,15 \text{ K} = -42,3577 \dots \text{kJ/mol saistīta } T \Delta S_n \leftarrow \text{akumulētā enerģija} \dots \text{nepatvaļīga}$$

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam izteiksmē:

$$\text{Termodinamiski nelabvēlīgs } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = 1,76 \cdot 10^{-5} / 55,3 = 10^{-6,497}$$

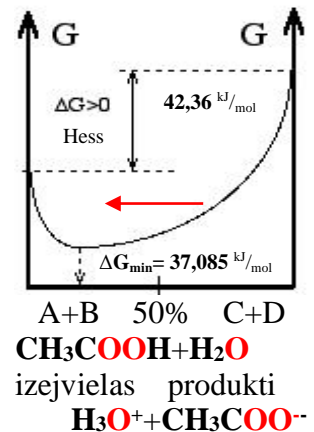
$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10^{-6,497}) = 37,085 \text{ kJ/mol,}$$

Eksotermiskas un endoergiskas etiķskābes protolīzes reakcijas Hesa brīvās

enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{protolīzeHess}} = 42,36 \text{ kJ/mol}$ pozitīva, bet minimizējas līdz

$$\Delta G_{\text{eq}} = 37,085 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{maisījumā sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = 10^{-6,497}$$



$$\text{Etiķskābes disociācijas konstante } K_a = K_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = 10^{-6,497} \cdot 55,3 = 10^{-4,76} = K_a; \text{ ir}$$

termodinamiskas konstantes K_{eq} reizinājums ar ūdens koncentrāciju $[\text{H}_2\text{O}] = 55,3 \text{ M}$ dod $K_a = 10^{-4,76}$ vērtību.

Lešatēlje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara

maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C \cdot \alpha = 0,2 \cdot 0,00931 = 10^{-2,73} \text{ M} = 1,862 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \alpha = 10^{-2,73} / 0,2 = 0,00931 ;$$

14. [lapas](#) puse

Amonjaka ūdens un amonija jona $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + \Delta G + Q \Rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$ protolīzes termodinamika
 $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ stipra protolītiska bāze $pK_b = 4,74 > 9,25 = pK_a$ vāja $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$;

1. Hidratācija; $\text{NH}_3(\text{gas}) + \Delta G \Rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + Q$;

$$\Delta H_{\text{hidratācija}} = \Delta H^\circ_{\text{NH}_3(\text{aq})} - \Delta H^\circ_{\text{NH}_3(\text{gas})} = -132,5608 - (-45,94) = -86,6 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G_{\text{Hydration}} = \Delta G^\circ_{\text{NH}_3(\text{aq})} - \Delta G^\circ_{\text{NH}_3(\text{gas})} = 91,1056 - (-16,4) = 107,5 \text{ kJ/mol};$$

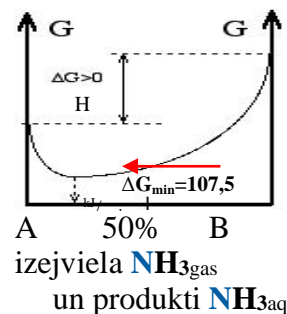
$$\Delta S_{\text{Hydration}} = \Delta S^\circ_{\text{NH}_3(\text{aq})} - \Delta S^\circ_{\text{NH}_3(\text{gas})} = -739,2922 - 192,77 = -932,0622 \text{ J/mol/K};$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = -86,6 - 298,15 \cdot (-0,9320622) = 191,3 \text{ kJ/mol};$$

$$K_{\text{eq}1} = \exp(-\Delta G_{\text{Hess}}/R/T) = \exp(-107500/8,3144/298,15) = 10^{-18,83};$$

Amonjaka $\text{NH}_3(\text{aq})$ protoēšanas reakcija ar ūdeni

2. $K_{\text{eq}2}$; Amonjaka ūdens $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + Q \Rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^- + \Delta G$



$\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{NH}_4^+} + \Delta H^\circ_{\text{OH}^-} - \Delta H^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -132,5608 - 230,015 - (-132,5 - 285,85) = 56,7 \text{ kJ/mol}$ endotermiska

| Viela | $\Delta H^\circ_{\text{H}}$, kJ/mol | $\Delta S^\circ_{\text{H}}$, J/mol/K | $\Delta G^\circ_{\text{H}}$, kJ/mol |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| H_3O^+ | -285,81 | -3,854 | -213,275 |
| H_2O | -285,85 | 69,9565 | -237,191 |
| H_2O | -286,65 | -453,188 | -151,549 |
| $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ | -132,5 | 113,4 | -79,3 |
| $\text{NH}_3(\text{aq})$ | -132,5608 | -739,2922 | 91,1056 |
| $\text{NH}_3(\text{gas})$ | -45,94 | 192,77 | -16,4 |
| OH^- | -230,015 | -10,9 | -157,2 |

1. $\Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{pHodukti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$; 3. $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$
 CRC 2010; 2. $\Delta S_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{pHodukti}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}$

$$\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{H}}/T = -55,77/298,15 \cdot 1000 = -187 \text{ J/(mol K)};$$

$$\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{NH}_4^+} + \Delta S^\circ_{\text{OH}^-} - \Delta S^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 771,8 \text{ J/mol/K};$$

$$= 113,4 - 10,9 - (-739,2922 + 69,9565) = 771,8 \text{ J/mol/K};$$

$$\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -187 + 771,8 = 584,8 \text{ J/(mol K)};$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = 55,77 - 298,15 \cdot 0,7718 = -174,3 \text{ kJ/mol};$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = 0,5848 \cdot 298,15 = 174,4 \text{ kJ/mol}; \text{ saistīta enerģija};$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{NH}_4^+} + \Delta G^\circ_{\text{OH}^-} - \Delta G^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -79,3 - 157,2 - (91,1056 - 237,191) = -90,4146 \text{ kJ/mol}$$
 eksoerģiska.

$$K_{\text{eq}2} = \exp(-\Delta G_{\text{min}}/R/T) = \exp(176056,6/8,3144/298,15) = 10^{15,84};$$
 labvēlīga reakcija stipra bāze.

Hessa izmaiņa negatīva $\Delta G_{\text{Hess}} = -329,4 \text{ kJ/mol}$ minimizējas līdzsvara maisījumā $\Delta G_{\text{min}} = -90,4 \text{ kJ/mol}$;

3. $K_{\text{eq}3}$; protolīze $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + \Delta G + Q \Rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3(\text{aq})$; $pK_a = 9,25$;

$$1. \Delta H_{\text{H}} = \Delta H^\circ_{\text{NH}_3} + \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta H^\circ_{\text{NH}_4^+} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -132,5 - 285,81 - (-132,5608 - 286,65) = 0,901 \text{ kJ/mol}$$
 atermiska

$$2. \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{H}}/T = -0,901/298,15 = -3,02 \text{ J/(mol K)}; \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{NH}_3} + \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^\circ_{\text{NH}_4^+} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 108,7 \text{ kJ/mol}$$

$$2. \Delta S_{\text{H}} = \Delta S^\circ_{\text{NH}_3} + \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta S^\circ_{\text{NH}_4^+} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -739,2922 - 3,854 - (113,4 - 453,188) = -403,4 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T \cdot \Delta S_{\text{H}} = 0,9008 - 298,15 \cdot (-0,4033582) = 121,2 \text{ kJ/mol}$$
 endoerģiska.....

$$\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -3,021 - 403,358 = -406,4 \text{ J/(mol K)} \quad T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = -406,4 \cdot 298,15 = -121,2 \text{ kJ/mol};$$

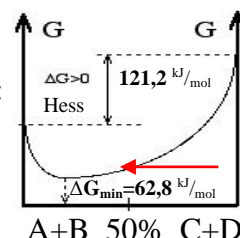
$$K_{\text{eq}2} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_3]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 10^{15,84} \text{ stipra bāze}; \quad K_{\text{eq}3} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,013 \cdot 10^{-11} \text{ vāja skābe};$$

$$\text{Termodinamiskā konstante: } K_{\text{eq}3} = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 55,3 \cdot 1,831 \cdot 10^{-13} = 1,013 \cdot 10^{-11};$$

$$\text{Skābes konstante } K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}}} = [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{eq}3} = 55,3 \cdot 1,013 \cdot 10^{-11} = 5,6025 \cdot 10^{-10} = 10^{-9,25} = 10^{pK_a}; \quad pK_a = 9,25;$$

$\Delta G_{\text{eq}3} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}3}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,013 \cdot 10^{-11}) = 62,76 \text{ kJ/mol}$, Endotermiska un eksoerģiska $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ protolītiskā Hesa brīvās enerģijas $\Delta G_{\text{Hess}3} = \Delta G_{\text{pH}0\text{tolīze}} = 121,2 \text{ kJ/mol}$ izmaiņa ir pozitīva, bet minimizējas līdz $\Delta G_{\text{eq}3} = 62,76 \text{ kJ/mol}$ sasniedzot līdzsvara maisījumu:

$$K_{\text{eq}3} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,013 \cdot 10^{-11}. \text{ Eksotermiskas un eksoerģiskas } \text{NH}_3(\text{aq}) \text{ un } \text{H}_2\text{O}$$



protolīzes brīvā enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{protolīzeHess}}$ negatīva $-174,3 \text{ kJ/mol}$ bet minimizējas līdz $\Delta G_{\text{eq}2} = \Delta G_{\text{min}} = -90,4 \text{ kJ/mol}$ sasniedzot stipras bāzes līdzsvara maisījumu $K_{\text{eq}2} = 10^{15,8}$; izejvielas $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} produkti $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$

sasniegšana līdzsvara maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = C \cdot \alpha = 0,001 \cdot 0,1259 = 10^{-3,9} \text{ M} = 1,259 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad \alpha = 10^{-3,9}/0,001 = 0,1259; \quad 16. \text{ lapas puse}$$

Dihidrogenfosfāta H_2PO_4^- aq protolīzes termodinamika

CRC 2010 ; BioThermodynamic 2006



| Substance | $\Delta H^\circ_{\text{H}}$, kJ/mol | $\Delta S^\circ_{\text{H}}$, J/mol/K | $\Delta G^\circ_{\text{H}}$, kJ/mol |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| H_3O^+ | -285.81 | -3.854 | -213,275 |
| H_2O | -285.85 | 69.9565 | -237,191 |
| H_2O | -286,65 | -453,188 | -151,549 |
| $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ | -1271,7 | 150,8 | -1123,6 |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})$ | -1302,6 | 92,5 | -1137,3 |
| $\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$ | -1292,14 | -33,47 | -1089,28 |
| $\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$ | -1298,89 | -810,792 | -1057,143 |
| $\text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$ | -1277,4 | -220,5 | -1018,7 |

$$1. \Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{products}} - \Delta H^\circ_{\text{reactants}}; 2. \Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{products}} - \Delta S^\circ_{\text{reactants}}$$

$$\text{CRC 2010; } 3. \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} \\ = -1057,143 - 213,275 - (-1137,3 - 151,549) = 18,43 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{BioTherm2006; } \Delta G_{\text{H}} = \Delta G^\circ_{\text{HPO}_4^{2-}} + \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = \\ = -1089,28 - 213,275 - (-1137,3 - 237,191) = 71,936 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{H}} = \Delta H^\circ_{\text{HPO}_4^{2-}} + \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 10,5 \text{ kJ/mol endot}$$

$$= -1292,14 - 285,81 - (-1302,6 - 285,85) = 10,5 \text{ kJ/mol}$$

$$2. \Delta S_{\text{disperse}} = -\Delta H_{\text{H}}/T = -10,52/298,15 = -35,3 \text{ J/(mol K);}$$

$$3. \Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{disperse}} = -199,784 - 35,3 = -234,984 \text{ J/(mol K);}$$

$$2. \Delta S_{\text{H}} = \Delta S^\circ_{\text{HPO}_4^{2-}} + \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -33,47 - 3,854 - (92,5 + 69,96) = -199,784 \text{ J/mol/K;}$$

$$\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T \cdot \Delta S_{\text{H}} = 10,5 - 298,15 \cdot (-0,199784) = 70,0 \text{ kJ/mol; } = 4,55 - 298,15 \cdot (-0,454) = 140 \text{ kJ/mol endoergic...}$$

$$3. T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = -234,984 \text{ J/mol/K} \cdot 298,15 \text{ K} = -70,0 \dots \text{ kJ/mol bound } T \Delta S_{\text{n}} \text{ accumulated energy. non spontaneous}$$

Equilibrium reached by free energy minimum at compounds mixture ratio in expression of Prigogine attractor

$$\text{equilibrium mixture: } \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}2} = K_{\text{a}}/[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-7,199}/55,3 = 1,143 \cdot 10^{-9}; \text{ pK}_{\text{a}2} = 7,199$$

$$\Delta G_{\text{eq}2} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}2}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,143 \cdot 10^{-9}) = 51,04 \text{ kJ/mol;}$$

Dihydrogenphosphate H_2PO_4^- aq weak acid $\text{pK}_{\text{a}} = 7,199$ unfavored $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$.

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{aqua}}} = [\text{H}_2\text{O}] K_{\text{eq}} = 55,3 \cdot 1,144 \cdot 10^{-9} = 10^{-7,199} = 10^{-\text{pK}_{\text{a}}}; \text{ pK}_{\text{a}} = 7,199;$$

$$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{PO}_4^{3-} \text{ aq} + \text{H}_3\text{O}^+ = K_{\text{eq}3} = K_{\text{HPO}_4^{2-}}/[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-12,35}/55,3 = 8,07 \cdot 10^{-15}; \text{ pK}_{\text{a}3} = 12,35$$

$$\Delta G_{\text{H}} = \Delta G^\circ_{\text{PO}_4^{3-}} + \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^\circ_{\text{HPO}_4^{2-}} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 94,5 \text{ kJ/mol; } = -1018,7 - 213,275 - (-1089,28 - 237,191) = 94,5 \text{ kJ/mol;}$$

$$\Delta G_{\text{eq}3} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}3}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(8,07 \cdot 10^{-15}) = 80,44 \text{ kJ/mol,}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ aq} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ aq} + \text{H}_3\text{O}^+; K_{\text{eq}1} = K_{\text{H}_3\text{PO}_4}/[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-2,147975}/55,3 = 7,113 \cdot 10^{-3}; \text{ pK}_{\text{a}1} = 2,148$$

$$\Delta G_{\text{H}} = \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{PO}_4} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 58,24 \text{ kJ/mol; } = -1089,28 - 213,275 - (-1123,6 - 237,191) = 58,24 \text{ kJ/mol;}$$

$$\Delta G_{\text{eq}1} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}1}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,285 \cdot 10^{-4}) = 22,21 \text{ kJ/mol;}$$

Endothermic and endoergic HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 protolytic reaction Hess free energy change $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G_{\text{protolyse}} = 94,5$ and $70,0$ and $58,24 \text{ kJ/mol}$, but minimises up to

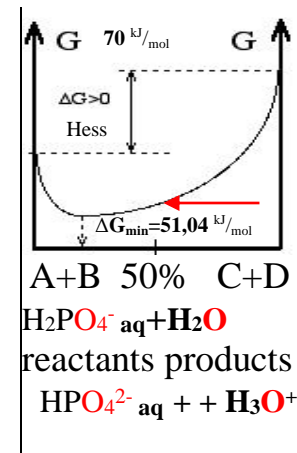
$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 80,44$ and $51,04$ and $22,21 \text{ kJ/mol}$ reaching equilibrium



$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}1} = K_{\text{H}_3\text{PO}_4}/[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-2,148}/55,3 = 0,0001285;$$

$$\Delta G_{\text{eq}3} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}3}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(7,113 \cdot 10^{-3}) = 80,44 \text{ kJ/mol,}$$

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}3} = K_{\text{HPO}_4^{2-}}/[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-12,35}/55,3 = 8,07 \cdot 10^{-15};$$



A+B 50% C+D

$\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ aq} + \text{H}_2\text{O}$

reactants products

$\text{HPO}_4^{2-} \text{ aq} + \text{H}_3\text{O}^+$

Lešatēļe princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara

maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars. 17. [lapas](#) puse

Enzīma CA karboanhidrāzes $\text{CO}_2\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O}$ protolīzes līdzsvara $2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{CA}} \text{CO}_2/\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ termodinamika

$\text{CO}_2\uparrow_{\text{gas}}$ nereaģē ar H_2O tikai šķīst ūdenī. Šķīšana ūdenī $\text{CO}_2\uparrow_{\text{gas}} + \Delta G \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{aq} + Q$ eksotermiska.....

| Viela | $\Delta H^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$ | $\Delta S^\circ_{\text{H}}, \text{J/mol/K}$ | $\Delta G^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$ |
|------------------------------------|--|---|--|
| H_3O^+ | -285.81 | -3.854 | -213,274599 |
| OH^- | -230,015 | -10,9 | -157,2 |
| HCO_3^- | -689.93 | 98.324 | -586,93988 |
| HCO_3^- | -692,4948 | -494,768 | -544,9688 |
| H_2O | -285.85 | 69.9565 | -237,191 |
| H_2O | -286,65 | -453,188 | -151,549 |
| CO_2aq | -413.7976 | 117.5704 | -385,98 |
| $\text{CO}_2\uparrow_{\text{gas}}$ | -393,509 | 213,74 | -394,359 |

$\Delta H_{\text{H}} = \Delta H^\circ_{\text{CO}_2\text{aq}} - \Delta H^\circ_{\text{CO}_2\text{gas}} = -413,7976 + 393,509 = -20,3 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{CO}_2\text{aq}} - \Delta S^\circ_{\text{CO}_2\text{gas}} = 117,57 - 213,74 = -96,17 \text{ J/mol/K}$
 $= 117,57 + 69,9565 - (213,74 + 69,9565) = -96,17 \text{ J/mol/K}$
 $\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T \cdot \Delta S_{\text{H}} = -20,3 + 298,15 \cdot 0,09617 = 8,385 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta G_{\text{sp}} = \Delta G^\circ_{\text{CO}_2\text{aq}} - \Delta G^\circ_{\text{CO}_2\text{gas}} = -385,98 + 394,359 = 8,379 \text{ kJ/mol}$
 $K_{\text{sp}} = \text{EXP}(-\Delta G_{\text{eq}}/R/T) = \text{EXP}(-8379/8,3144/298,15) = 0,034045$
 $K_{\text{sp}} = 0,0341 = \frac{X_{\text{CO}_2\text{aq}}}{[\text{CO}_2\text{gas}]} = \frac{[\text{CO}_2\text{aq}]}{[\text{CO}_2\text{gas}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ 100% mol daļa ir
 $[\text{CO}_2\text{gas}] = 1$; $[\text{CO}_2\text{aq}] = K_{\text{sp}} [\text{H}_2\text{O}] = 0,034 \cdot 55,346 = 1,88 \text{ M}$

Gaiss 0,04% $[\text{CO}_2\text{gas}] = 0,0004$; $[\text{CO}_2\text{aq}] = K_{\text{sp}} \cdot [\text{CO}_2\uparrow_{\text{gas}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 0,034045 \cdot 0,0004 \cdot 55,3457339 = 0,000754 \text{ M}$;

Karbo anhidrāzes hidrolīzes reakcija $\text{CO}_2\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O} + \Delta G + Q \xrightleftharpoons{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ un skābes/bāzes līdzsvars

1. $\Delta H_{\text{H}} = \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta H^\circ_{\text{HCO}_3^-} - 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -285,81 - 689,93 - (2 \cdot -285,85 - 413,7976) = 9,7576 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{H}}/T = -9,7576 / 298,15 = -32,727 \text{ J/mol/K}$; **endotermiska.....**

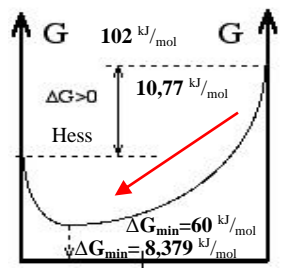
2. $\Delta S_{\text{H}} = \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta S^\circ_{\text{HCO}_3^-} - 2 \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\circ_{\text{CO}_2} = -3,854 + 98,324 - (2 \cdot 69,9565 + 117,5704) = -163,0134 \text{ J/mol/K}$;
 $\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -32,727 - 163,0134 = -195,7404 \text{ J/mol/K}$;

3. $\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T \cdot \Delta S_{\text{H}} = 9,7576 + 298,15 \cdot 0,1630134 = 58,19 \text{ kJ/mol}$;
 $T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = -195,7404 \cdot 298,15 \text{ K} = -58,19 \text{ kJ/mol}$; saistīta $T\Delta S_{\text{H}} \leftarrow$ **uzkrāj brīvo enerģiju endoerģiska** ;

3. $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta G^\circ_{\text{HCO}_3^-} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} = -213,2746 - 544,9688 - (2 \cdot -237,191 - 385,98) = 102 \text{ kJ/mol}$;
 Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas starpības minimums atbilstoši vielu maisījuma sastāvam izteiksmē:

Termodinamiski nelabvēlīgs $\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = K_{\text{eq}} = K_{\text{HCO}_3} / [\text{H}_2\text{O}]^2 = 10^{-7,0512} / 55,3^2 = 2,906 \cdot 10^{-11}$;

$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(2,906 \cdot 10^{-11}) = 60 \text{ kJ/mol}$,
 Endoerģiskas CO_2gas šķīdības un CO_2aq protolīzes Hesa brīvās enerģijas izmaiņa pozitīva
 $\Delta G_{\text{hidratācija}} = 10,77 \text{ kJ/mol}$ un $\Delta G_{\text{protolīzes}} = 102 \text{ kJ/mol}$, bet minimizējas sasniedzot līdzsvara
 maisījumu $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{šķ}} = 8,379 \text{ kJ/mol}$ un protolīzē $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 60 \text{ kJ/mol}$.
 Pareiznot ar ūdens konstantes kvadrātu $[\text{H}_2\text{O}]^2 = 55,3^2 \text{ mol/litrā}$;



$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 2,906 \cdot 10^{-11}$; $K_{\text{CA}} = K_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}} = 10^{-7,0512}$

$pK_{\text{CA}} = 7,0512$ kļūst draudzīga fizioloģiskai $\text{pH} = 7,36$ vērtībai. Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

A+2B 50% C+D
 $\text{CO}_2\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O}$
 izejvielas produkti
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Reakcija ar hidroksīda anjonu $\text{CO}_2\text{aq} + \text{OH}^- + \Delta G + Q \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ ir
 $\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{HCO}_3^-} - \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta H^\circ_{\text{OH}^-} = -689,93 - (-413,7976 - 230,015) = -46,1174 \text{ kJ/mol}$; **eksotermiska.....**

$\Delta S_{\text{dispersed}} = -\Delta H_{\text{Hess}}/T = 46,1174 / 298,15 = 154,68 \text{ J/mol/K}$; $\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{dispersed}} = 154,68 - 8,3464 = 146,3336 \text{ J/mol/K}$;

2. $\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{HCO}_3^-} - \Delta S^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta S^\circ_{\text{OH}^-} = 98,324 - (117,5704 - 10,9) = -8,3464 \text{ J/mol/K}$;

3. $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = -46,1174 - 298,15 \cdot (-0,0083464) = -43,63 \text{ kJ/mol}$;
 $T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}} = 146,3336 \cdot 298,15 \text{ K} = 43,63 \text{ kJ/mol}$; saistītā $T\Delta S_{\text{H}} \leftarrow$ **akumulētā brīvā enerģija endoerģiska.....**

3. $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{HCO}_3^-} - \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta G^\circ_{\text{OH}^-} = -544,9688 - (-385,98 - 157,2) = -1,7888 \text{ kJ/mol}$; $\text{pH} = 7,36$
 $K_{\text{OH}} = \text{EXP}(-\Delta G_{\text{H}}/R/T) = \text{EXP}(1788,8/8,3144/298,15) = \text{EXP}(0,7216) = 2,058$; $\text{pH} = 7,36$; $\text{pOH} = 6,64$

$K_{\text{eqOH}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}} \cdot [\text{OH}^-]} = K_{\text{eq}}/K_{\text{H}_2\text{O}} = 8914110,43$; $K_{\text{eqOH}} [\text{OH}^-] = 8914110,43 \cdot 10^{-6,64} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}} = 2,042105$;

$[\text{HCO}_3^-] = K_{\text{eq}} [\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_2\text{aq}] = 2,042105 \cdot 0,00075125 = 0,0015341 \text{ M}$;

Sum is $[\text{CO}_2\text{aq}] + [\text{HCO}_3^-] = 0,00075125 + 0,0015341 = 0,0022854 \text{ M}$ 4., 45., 46. [lapas](#) puses

Piezīme: $\text{pH} = 7,36$ ir Prigožina atraktors uz ko tiecas organismi homeostāzē.

Nātrija hidroksīda šķīšanas reakcija ar ūdeni $\text{NaOH} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Na}(\text{OH})_6] + \text{OH}^- + \text{Q} + \Delta G$;

100 g/100g šķīdība 200 g ūdens šķīduma blīvums 1,5217 g/mL ; w%=50 %

$M_{\text{NaOH}} = \text{Na} + \text{O} + \text{H} = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$; $n_{\text{NaOH}} = m_{\text{NaOH}} / M_{\text{NaOH}} = 760,85 / 40 = 19,02 \text{ mol}$;

$n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 760,85 / 18 = 42,27 \text{ mol}$; $n_c = 42,27 / 2 = 21,135 \text{ M}$; Ūdens molu divkārtšais skaits ir pietiekams nātrija jonu koordinācijai . Hidroksīda joni atgrūžas no ūdens molekulām un nestrukturējas.

| Viela | $\Delta H^\circ_{\text{H}}$, kJ/mol | $\Delta S^\circ_{\text{H}}$, J/mol/K | $\Delta G^\circ_{\text{H}}$, kJ/mol |
|--|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| NaOH_{aq} | -44,51 | solution- | - |
| $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | -21,41 | solution | - |
| $\text{NaOH}_{\text{lattic}}$ | - | lattice | -887 |
| $\text{NaOH}_{\text{Cryst}}$ | -425,8 | 64,4 | -379,7 |
| H_2O | -285,85 | 69,9565 | -237,191 |
| H_2O | -286,65 | -453,188 | -151,549 |
| H_3O^+ | -285,81 | -3,854 | - |
| $\text{Na}^+_{\text{aqua}}$ | -240,10 | 59,00 | -261,9 |
| OH^- | -230,00 | -10,539 | -157,2 |

$$\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{Na}} + \Delta H^\circ_{\text{OH}} - \Delta H^\circ_{\text{NaOH}} - 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 527,4 \text{ kJ/mol};$$

$$= -240,1 - 230 - (-425,8 - 2 \cdot 285,85) = 527,4 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta S_{\text{dispersed}} = -\Delta H_{\text{H}} / T = -527,4 / 298,15 = -1768,908 \text{ J/(mol K)}$$

$$\Delta S_{\text{H}} = \Delta S^\circ_{\text{Na}} + \Delta S^\circ_{\text{OH}} - \Delta S^\circ_{\text{NaOH}} - 2 \cdot \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 59 - 10,539 - 64,4 - 2 \cdot 69,9565 = -155,852 \text{ J/mol/K};$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{dispersed}} = -155,852 - 1768,908 = -1924,76 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = 527,4 - 298,15 \cdot (-0,155852) = 573,867 \text{ kJ/mol};$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{total}} = -1,92476 \cdot 298,15 = -573,867 \text{ kJ/mol bound free energy}$$

$$\Delta G_{\text{H}} = \Delta G^\circ_{\text{Na}} + \Delta G^\circ_{\text{OH}} - \Delta G^\circ_{\text{NaOH}} = 467,9 \text{ kJ/mol. eksoergiska.}$$

$$= -261,9 - 157,2 - (-887) = 467,9 \text{ kJ/mol}$$

Nedisociēts hidroksīds neitrālas molekulas neveidojas:

Kristālisks nātrija hidroksīds $\text{Na}^+ \text{OH}^-$ pilnīgi disociē jonus koordinējot divas ūdens molekulas H_2O w%=50 %.

$2\text{Na}^+ \text{OH}^- + (\text{H}_2\text{O})_4 \rightleftharpoons 2[2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]_{\text{aqua}} + 2\text{OH}^-$; šķīdības konstante ir jonu reizinājums šķīdības līdzsvaram: **kristālisks** nātrija hidroksīda šķīdība $\text{Na}^+ \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [1,0469\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]_{\text{aqua}} + \text{OH}^-$; w%=50 %.

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{Na}} + \Delta G^\circ_{\text{OH}} - \Delta G^\circ_{\text{NaOH}} - 2 \cdot \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -261,9 - 157,2 - (-379,7 - 2 \cdot 237,191) = 435 \text{ kJ/mol};$$

$$\text{Kopējā koncentrācija } n_{\text{kopā}} = [\text{H}_2\text{O}] + [2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]_{\text{aqua}} + [\text{OH}^-] = 4,23 + 19,02 + 19,02 = 42,27 \text{ M};$$

$$\text{Šķīdība mola daļās } K_{\text{šk}} = [\text{Na}^+_{\text{aqua}}] \cdot [\text{OH}^-]_{\text{aqua}} / [\text{Na}^+ \text{OH}^-] / n_{\text{kopā}}^2 = 19,02 \cdot 19,02 / 42,27^2 = 0,2025.$$

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{sp}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{šk}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(0,2025) = 3,959 \text{ kJ/mol};$$

Šķīdība 100 g/100g ūdens blīvums 1,5217 g/mL ; w%=50 %; Viens litrs šķīduma satur

$$n_{\text{NaOH}} = m_{\text{NaOH}} / M_{\text{NaOH}} = 760,85 / 40 = 19,02 \text{ mol}; n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 760,85 / 18 = 42,27 \text{ mol}.$$

Divas 2 ūdens molekulas koordinējas lineāri pie Na^+ jona, bet OH^- jons atgrūž ūdeni.

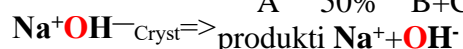
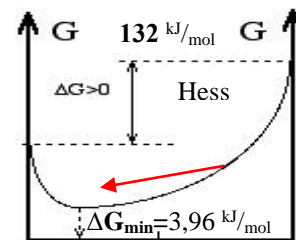
Hesa izmaiņa pozitīva $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G_{\text{NaOH}} + \Delta G_{(\text{H}_2\text{O})_4/2} + 2 \cdot \Delta G_{[2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]} = 887 + 45 - 800 = 132 \text{ kJ/mol}$ endoergiski, bet minizējas maisījumā sasniedzot šķīdības līdzsvaru: $\Delta G_{\text{eq}} = \Delta G_{\text{šk}} = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(0,1984) = 4,01 \text{ kJ/mol}$.

Līdzsvars ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas izmaiņas minimums ΔG_{min} . Brīvās enerģijas izmaiņas minimumā iestājas **kristālisks** nātrija hidroksīda $\text{Na}^+ \text{OH}^-$ līdzsvars .

1. jonu kristāla noārdīšanas: $\text{NaOH} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ enerģija: $\Delta G_{\text{NaOH}} = 887 \text{ kJ/mol}$.

2. Tetramēra noārdīšanas: $(\text{H}_2\text{O})_4 \Rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$ enerģija $\Delta G_{(\text{H}_2\text{O})_4} = 90 \text{ kJ/mol}$. 3.a w%=50 %;

3.a Divu H_2O koordinēšanas katjonā enerģija $2 \cdot \Delta G_{[2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]} = 2 \cdot -400 = -800 \text{ kJ/mol}$:



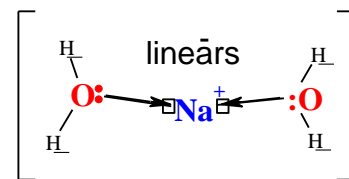
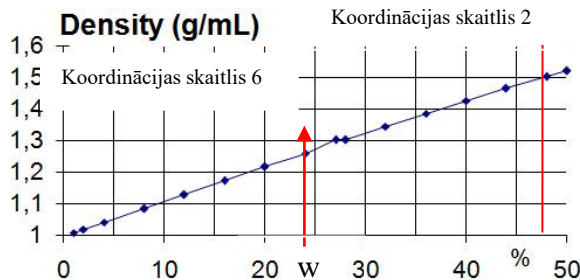
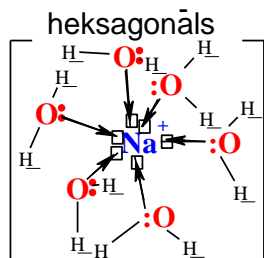
Piezīme: **Stipri elektrolīti** ir šķīstoši **eksoergiski** ar negatīvu $\Delta G_{\text{šk}} < 0$ un konstanti lielāku par vienu $K_{\text{šk}} \gg 1$;

Vāji elektrolīti ar pozitīvu $\Delta G_{\text{šk}} > 0$ and $0 < K_{\text{eq}} < 1$ ir **ūdenī nešķīstoši endoergiski**.

Pie 0% < w% < 27 % $\text{NaOH}_{\text{Cryst}}$ šķīduma blīvums 1,301 g/mL $2\text{Na}^+ \text{OH}^- + 3(\text{H}_2\text{O})_4 \rightleftharpoons 2[6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]_{\text{aqua}} + 2\text{OH}^-$;

3.b Sešas H_2O molekulas koordinējas simetriski heksagonāli ap katjonu $6 \cdot \Delta G_{[2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]} = 6 \cdot -400 = -2400 \text{ kJ/mol}$:

$$\Delta G_{\text{reactions}} = \Delta G_{\text{NaOH}} + 3/2 \cdot \Delta G_{(\text{H}_2\text{O})_4} + 6 \cdot \Delta G_{[2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]} = 887 + 270/2 - 2400 = -1378 \text{ kJ/mol}.$$



Stipru SKĀBJU UN BĀZU ŠĶĪDUMU pH APRĒĶINI

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

Vājām un stiprām skābēm un bāzēm.

pH STIPRU SKĀBJU ŠĶĪDUMOS.

Koncentrācija H_3O^+ joniem stipru skābju šķīdumos var aprēķināt kā $[\text{H}^+] = zC_{\text{dis}}$, kur z ir H^+ jonu skaits vienā skābes molekulā, C_{dis} ir *disociēto* molekulu koncentrācija.

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

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

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

Hidroksīdu šķīdumos $[\text{OH}^-]$ izteiksmei ir tā pati forma, kā $[\text{H}^+]$ izteiksmei stiprām skābēm:

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

Klasiskā VĀJO SKĀBJU konstante K_a Ostvalda atšķaidījuma likums

Divi raksturīgi lielumi apraksta protolītisko līdzsvaru: klasiskā konstante K_a un disociācijas pakāpe α :

$$\alpha = n_{\text{dis}} / n_{\text{kopējā}} = C_{\text{dis}} / C_{\text{kopējā}}; \text{HB} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}^-; K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-] / [\text{HB}]. \quad (4.2).$$

Protolīzes produktu koncentrācijas aprēķinos piemērotāka ir disociācijas pakāpe α nekā K_a jo produktu koncentrācija vienmēr atrodama kā α un no kopējās skābes+bāzes koncentrācijas $C = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$. Saprotams, α nav konstants lielums, jo atšķaidītos šķīdumos ar mazāku koncentrāciju daudz vieglāk protonam izvairīties no bāzes un niecīgāka ir varbūtība veidojot atpakaļ skābi. Tā pēc jo zemāka koncentrācija, jo lielāka ir α . Disociācijas konstantes vājām skābēm atrodamas tabulās un α jāaprēķina dotajai koncentrācijai C .

Disociācijas konstante, kā visas līdzsvara konstantes nav atkarīgas no koncentrācijām, jo spēkā ir viens lielums disociācijas konstantei dotajā temperatūrā Ostvalda atšķaidīšanas likums saista K_a un α , izteicot: protolīzes produktu koncentrāciju C_{dis} aprēķina kā α un kopējo skābes+bāzes koncentrāciju C . Ar rezultātiem aizvieto (4.2). Abu produktu koncentrācijas ir vienādas un sakrīt ar disociēto molekulu koncentrāciju. Tā pēc kopējā koncentrācija skābes+bāzes ir: $C = [\text{HB}] + \alpha C$ kā **disociētiem** protolīzes produktiem $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-] = C_{\text{dis}} = \alpha C$.

Koncentrācija nedisociētām vājām skābēm ir vienāda ar kopējās koncentrācijas $C = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$ un protolīzes produkta koncentrāciju starpību: $[\text{HB}] = C - C_{\text{dis}} = C - \alpha C$.

$$\text{Ievietojot visus šos rezultātus izteiksmē (4.2) ir: } K_a = \frac{\alpha^2 C^2}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \text{ Ostvalda atšķaidīšanas likums (4.4)}$$

Izteiksme (4.4) atļauj izskaitļot K_a , ja α ir zināms. Pretēji izskaitļo α no zināma K_a lieluma.

Tā pēc izteiksim α no K_a vienādojuma.

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

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

(4.4a) matemātiski parāda, ka atšķaidot vājas skābes šķīdumu α palielinās otrādi izskaitļojama koncentrācija protolīzes produktiem, kur: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-] = C_{\text{dis}} = \alpha C = C \cdot \sqrt{K_a / C} = \sqrt{K_a \cdot C}$

Vājas skābes ūdeņraža jonu, hidroksonija koncentrācija: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = 10^{-\text{pH}}$ Molaritāte.

Vāju skābju liela ātruma protolīzes radīts atraktors $\text{pH}=7,36$ uztur neatgriezenisku Homeostāzi. Tās ir CA karbo anhidrāzes bikarbonāta skābes forma $\text{CO}_{2\text{aqua}}$, karbonskābes, aminoskābes, protonēti amīni, fosfāti: [1]

$$\text{Fosfāti: } \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}; K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad K_a = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ M} = 10^{-7,199};$$

$$\text{Etiķskābe: } \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-; K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} \quad K_a = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 10^{-4,76};$$

$$\text{Amonija jons } \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3_{\text{aqua}}; K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}}} \quad K_a = [\text{H}_2\text{O}]^2 \frac{3,26 \cdot 10^{-18}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 10^{-9,25} \text{ M}$$

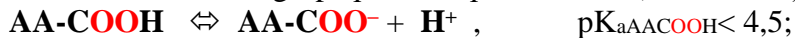
Olbaltumvielas molekulā darbojas paralēli protolītiskie līdzsvāri. Paralēlo līdzsvaru vidējo pK_a konstantes vērtību aprēķina saskaitot doto N -termināla $pK_{a-NH_3^+}$ vērtību, pieskaitot C -termināla pK_{a-COOH^-} vērtību un sasummējot aminoskābju sānzaru $\Sigma pK_{aRgrupa}$ vērtības kopējā summā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

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

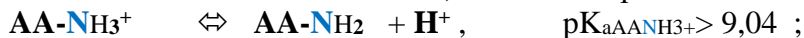
pK_a vidējā molekulai ir olbaltumvielas izoelektriskais punkts IEP vides pH ar molekulas nulles lādiņu.

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

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



acidum **a** \Leftrightarrow bāze **b** + H^+ ; atraktors $pH=7.36$ intervālā no $4,5 < 7.36 < 9,04$



Protolīta pāra skābe **a** ($AA-NH_3^+$) ar protonētu **N** un saistītā deprotonētā **N** bāze **b** $AA-NH_2$ 14. [lapas](#) puse:

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

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

| Amino Acid | pK_{aCOOH} | $pK_{aNH_3^+}$ | $pK_{aRgrupa}$ | |
|--------------|--------------|----------------|----------------|---|
| Izoleicīns | 2,36 | 9,68 | | -COO⁻ deprotonēta karbonskābes negatīva anjona sāls grupas, protonēta pozitīvi lādētas amonija grupas -NH₃⁺ , neitrālas fenola skābes -OH un -SH neitrālas sulfhidrila grupas. |
| Valīns | 2,32 | 9,62 | | |
| Leicīns | 2,36 | 9,60 | | |
| Fenilalanīns | 1,83 | 9,13 | | |
| Cisteīns | 1,96 | 10,28 | 8,18 | Fizioloģiskajā vidē $pH=7,36 \pm 0.01$ |
| Metionīns | 2,28 | 9,21 | | karbonskābes grupas deprotonētas negatīvi lādētas -COO⁻ un amino grupas R-NH₃⁺ protonētas pozitīvi lādētas. |
| Alanīns | 2,34 | 9,69 | | Tabulā dotā maksimālā pK_{a-COOH^-} vērtība ir mazāka par 7,36: |
| Prolīns | 1,99 | 10,96 | | $pK_{a-COOH^-} = 4.25 < 7,36$ un |
| Glicīns | 2,34 | 9,60 | | dotā mazākā $pK_{a-NH_3^+}$ vērtība ir lielāka par $7,36 < 9,04 = pK_{a-NH_3^+}$ |
| Treonīns | 2,11 | 9,62 | | 20 aminoskābēm ir četri protolītiskie pK_a līdzsvāri 47 grupās: |
| Serīns | 2,21 | 9,15 | | skābe \Leftrightarrow bāze + H^+ |
| Triptofāns | 2,38 | 9,39 | | 1. R-COOH \Leftrightarrow R-COO⁻ + H^+ , 22 grupas no 47 |
| Tirozīns | 2,20 | 9,11 | 10,07 | 2. R-NH₃⁺ \Leftrightarrow R-NH₂ + H^+ 22+1 grupa no 47 |
| Histidīns | 1,82 | 9,17 | 6,00 | 3. Tirozīna-fenols-OH \Leftrightarrow Tirozīna-fenols-O⁻ + H^+ viena grupa, |
| Aspartāts | 1,88 | 9,60 | 3,65 | 4. Cisteīns-SH \Leftrightarrow Cisteīns-S⁻ + H^+ viena grupa. |
| Glutamāts | 2,19 | 9,67 | 4,25 | |
| Aspargīns | 2,02 | 8,80 | | |
| Glutamīns | 2,17 | 9,13 | | Ostvalda atšķaidīšanas likumā aprēķina pH |
| Lizīns | 2,18 | 8,95 | 10,53 | šķīduma koncentrācijas C logaritmā: $pH = \frac{pK_a - \log C}{2}$ |
| Arginīns | 2,17 | 9,04 | 12,48 | |

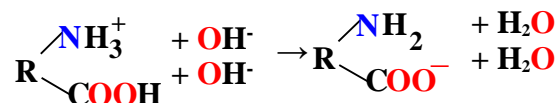
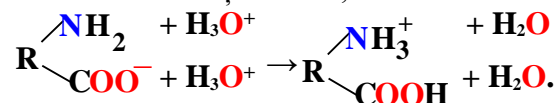
Histidīns $pK_{aNH_3^+} = 6$ protolīzi fizioloģiskajā vidē ar $pH=7,36$ neietekmē.

Ja stipru skābes šķīdumu pievieno hemoglobīnam Hb līdzīgam olbaltumvielas šķīdumam, tad ūdeņraža H_3O^+ joni reaģēs ar deprotonēto amino grupu un deprotonēto negatīvi lādēto karboksilāta anjona grupu.

Stiprā skābe H_3O^+ transformēsies par ūdeni, neitralizējas H_2O .

Ja stipru bāzi pievieno olbaltumvielu šķīdumam, tad hidroksila OH^- joni reaģē ar vājas skābes amonija grupu un karboksila grupu.

Stiprā bāze OH^- transformējas par ūdeni, neitralizējas H_2O .



Molekulās ar vairākām skābes grupām pastāv noteikts skaits n paralēli līdzsvāri. Lietojot vidējo vērtību $pK_{vid} = (pK_1 + pK_2 + \dots + pK_n) / n$ ir iespējams aprēķināt vides pH vērtību molekulas šķīduma koncentrācijā C .

$$pH = \frac{pK_{vid} - \log C}{2} \text{ un iespējams noteikt molekulas izoelektriskā punkta vērtību } pI = pK_{vid}.$$

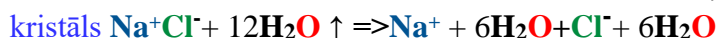
Piemēram: Vidējā konstante pK_{vid} glicīnam un šķīduma pH ar koncentrāciju $C=0,100$ mol/L!

$$\text{Glicīna vidējā vērtība } pK_{vid} = (2,34 + 9,6 + 0) / 2 = 5,97; \quad pH = \frac{pK_{vid} - \log C}{2} = \frac{5,97 + 1}{2} = 3,485!$$

Kopējā summārā jonu koncentrācija - jonu spēks μ vai I

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

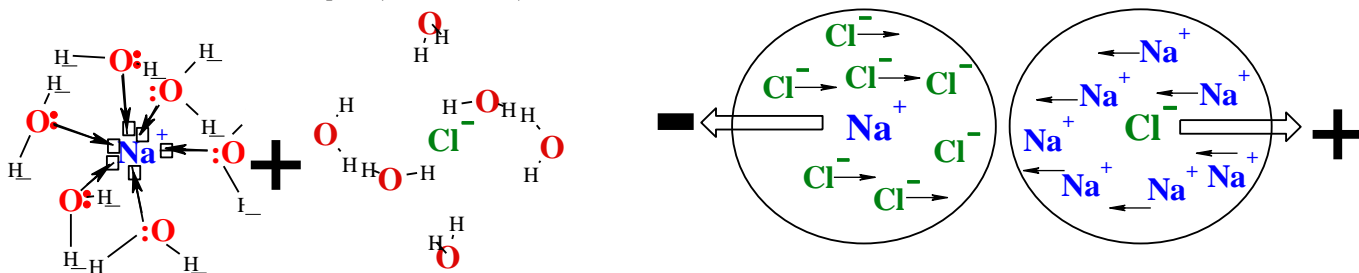
Stiprie elektrolīti (piemēram, ūdenī šķīstošās sāļi) pastāv jonu formā kristālā pirms šķīdināšanas. Kad tos izšķīdina **ūdenī**, nav nepieciešama disociācija - jo joni tiek pārnesti no cietās fāzes kristāla šķīdumā. No šejienes ir skaidrs, ka disociācijas pakāpe $\alpha = 1$ stipra elektrolīta šķīdumā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



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

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

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



Zīmējums. Jonu atmosfēra iekļautie joni.

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

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

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

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

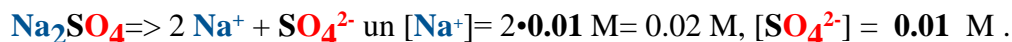
$$\mu = 1/2 \sum C_i z_i^2,$$

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

Aktivitātes koeficienta vērtības dotas ķīmisko datu tabulās katrai dotai jonu spēka vērtībai μ .

Dotā jona aktivitātes koeficients atkarīgs no tā lādiņa kvadrāta. No zīmējuma, viegli saprotams, jo lielāks ir jona lādiņš, jo lielāks būs pievilkšanās spēks ar jonu atmosfēru. Piemēram, **0.01 M Na_2SO_4** šķīdumā aktivitātes koeficients ir $\gamma_{\text{Na}^+} = 0.85$ Na^+ jonam un $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.45$ SO_4^{2-} jonam.

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

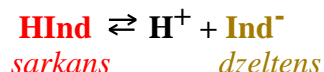


Elektrolīta Na_2SO_4 jonu spēks kā kopējā – summārā jonu koncentrācija ir:

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

pH INDIKATORU TEORIJA

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



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

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

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

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

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

Izsakot koncentrāciju ūdeņraža jonam no iepriekšējās izteiksmes, mēs iegūstam:

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

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

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

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

$$pH = pK_{Ind} + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Ja indikatora abu formu koncentrācijas šķīdumā ir vienādas, tad

$$pH = pK_{Ind} + \log 1 = pK_{Ind} + 0 = pK_{Ind}$$

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

Vizuāli indikatora šķīdumam pie **pH = pK_{Ind}** ir pārejas krāsa (mūsu piemērā - **oranža krāsa**).

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

Tātad, mēs redzēsīm jonu formas **dzeltenu krāsu**, ja attiecība _____

un molekulārās formas **sarkano krāsu**, ja _____

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

$$pH = pK_{Ind} \pm 1$$

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

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

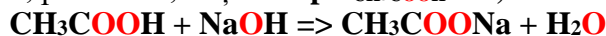
INDIKATORA IZVĒLE SKĀBJU-BĀZU TITRĒŠANAI

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

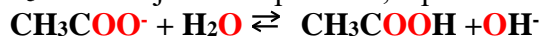
Skābju-bāzu titrēšanā **pH** indikatori tiek lietoti ekvivalences punkta noteikšanai. Ja stipra skābe tiek titrēta ar a stipru bāzi (vai otrādi), piemēram, **HCl** titrē ar **NaOH**: $\text{HCl} + \text{NaOH} \Rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

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

Kad vāju skābi titrē ar stipru bāzi, piemēram, etiķskābi **pK_{CH₃COOH}** = 4,76 titrē ar **NaOH**:



Nātrija acetāts ir vājas skābes sāls, **CH₃COO⁻** anjons ir stipra bāze, tāpēc tas hidrolizējas **pK_{CH₃COOH}** = 4,76:



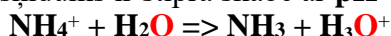
Tā kā **OH⁻** joni veidojas šinī līdzsvara reakcijā, vide kļūst bāziska un nepieciešams indikators ar **pK_{Ind}** vērtību lielāku par 7 aptuveni 10, jo **pOH_{hidrolīze}** = (14 - 4,76 - log C_{CH₃COONa})/2 = 4, ja C_{CH₃COONa} = 0,056 M

Kad vāju bāzi titrē ar stipru skābi, piemēram, **NH₃** titrē ar **HCl**:



Vājas skābe **NH₄⁺** reaģē ar vāju bāzi **H₂O** veidojot **NH₃** amonjaku un ūdeņraža jonu **H₃O⁺**

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. Amonija hlorīds labi šķīst ūdenī veidojot līdz 4,92 mol/L lielu jonu **NH₄⁺** koncentrāciju un **H₃O⁺** jonu vides dēļ sāls šķīdums ir stipra skābe ar **pH** < 7. (tas ir hidrolizējas):



H₃O⁺ joni veidojas produktos līdzsvarā, tāpēc vide ir skāba un nepieciešams indikators ar **pK_{Ind}** vērtību mazāku par 7 aptuveni 4, jo Ostvalda atšķaidīšanas likumā **pH_{hidrolīze}** = (9,25 + log C_{NH₄})/2 = 4, ja C_{NH₄} = 0,056 M.

VIII. SĀĻU HIDROLĪZE

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

1) STIPRU SKĀBJU UN SĀĻU SĀLIS

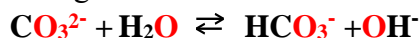
Sāļi no šīs grupas nehidrolizējas, jo stipru skābju anjoni ir ļoti vājas bāzes un stipru bāzu metālu joni ir ļoti vājas skābes.

Piemēram, **Na₂SO₄** nehidrolizējas, jo **SO₄²⁻** jons ir ļoti vāja bāze un **Na⁺** joni ir ļoti vāja skābe.

2) VĀJU SKĀBJU UN STIPRU BĀZU SĀLIS.

Ņemam **Na₂CO₃** par piemēru. Šinī gadījumā **Na⁺** joni nehidrolizējas, jo tie ir ļoti vāja skābe, bet **CO₃²⁻** joni (kā vājas skābes anjoni) ir stipra bāze un tāpēc tie reaģē ar **ūdeni**. Jonu **CO₃²⁻** hidrolīze notiek 2 kārtās:

kārta I:

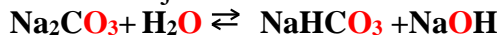


Tā kā **OH⁻** joni ir līdzsvara reakcijas produkti, vājas skābes un stipras bāzes sāls šķīduma vide ir bāziska, kamdēļ tās **pH** > 7. kārta II: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

Bikarbonāta vājā bāze var hidrolizēties tālāk tikai ar stipru skābi, tā kā tas var saistīt vēl vienu **H⁺** jonu, tāpēc hidrolīzes kārta II ne var turpināties ar ūdeni nereaģē: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

Otrā hidrolīzes kārta, tomēr, notiek ļoti mazā mērā. To var izskaidrot ar sekojošo: **HCO₃⁻** joni, kuri ir hidrolīzes I kārtas reakcijas produkti, ir izejvielas II kārtas reakcijai. Tas nozīmē, ka 2. kārtā sākas, kur arī veidojas **OH⁻** joni kā 1. kārtas šķīdumos. Ja mēs pārdomājam papildus **OH⁻** jonu ietekmi (no kārtas I) uz II kārtas līdzsvaru, tas ir skaidrs, ka tas novirza līdzsvaru pa kreisi.

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



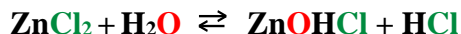
Šāda tipa sāļš hidrolīze pastiprinās pievienojot skābi šķīdumam (iedomājamies **H⁺** ietekmi uz līdzsvaru) un pavājinās pievienojot bāzi.

3) STIPRAS SKĀBES UN VĀJAS BĀZES SĀĻI, PIEMĒRAM **ZnCl₂**.

Šinī gadījumā anjoni nehidrolizējas, tā kā tie nāk no stiprām skābēm un, tamdēļ ir ļoti vājas bāzes. Katjoni nāk no vājām bāzēm un tāpēc tie ir stipras skābes. Tie reaģē ar **ūdeni** (šinī gadījumā Zn^{2+} ir divvērtīgs jons) hidrolīzes reakcijā atkal notiek 2 kārtas: *kārta I*: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$

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

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



TRĪSVĒRTĪGO JONU SĀĻU SPECIĀLĀS ĪPAŠĪBAS

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



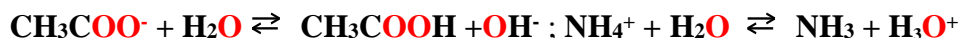
un H_2O molekula izdalās no *kārtas II* produkta: $\text{Bi(OH)}_2^+ \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Molekulārai reakcijai veidojama šādā formā: $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} + \text{HCl}$

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

4) *vājas skābes un vājas bāzes sāls*, piemēram $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ vai $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$.

Šinī gadījumā abi joni hidrolizējas, jo vājas skābes saistītais protolītiskais pāris ir stipra bāze. Piemēram, amonija acetātam mums jāraksta hidrolīzes līdzsvāri abiem joniem:



Šinī gadījumā hidrolīze notiek lielā pārsvarā, jo H^+ un OH^- joni, kuri veidojas vienlaicīgi, kombinējās kopā veidojot **ūdeni**: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

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

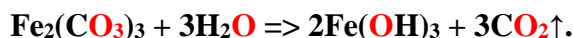
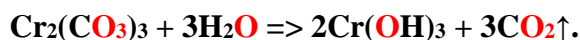
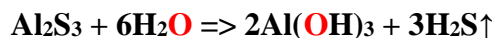
Apsverot šķīduma pH salīdzināma stipruma skābei un bāzei, kuras ir veido sāli. Piemēram, amonija acetātam, stiprums etiķskābei ir vienāds stiprumam amonija hidroksīdam ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$)

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

Cinka acetātam ir atšķirīga situācija:

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

Kā bija parādīts nedaudz iepriekš vājākas bāzes sāls salīdzinot ar vājas skābes sāli hidrolizējas lielākā apjomā. Ja tas notiek tā, ka sāls ir veidots no vājas skābes un vājas bāzes un gala produkts hidrolīzē ir gāze, tad sāls pilnīgi sadalās ar **ūdeni**. Šādi gadījumi ir: Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ un $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$,



Atsauces.

1. [David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics .90th ed. Taylor and Francis Group LLC; 2010 .](#)
2. Prigogine I, Defey R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green & co ©; 1954.
3. Prigogine I, Nicolis G. Self-Organization in Non-Equilibrium Systems. Wiley, 1977.
4. [Prigogine I. Time, Structure and Fluctuations. Lecture, The Nobel Praise in Chemistry; 1977.](#)
5. [Kuman M. New light on the attractors creating order out of the chaos. *Int J Complement Alt Med.* **11**\(6\), 337, \(2018\) ;](#)
6. [Nelson DL, Cox MM. Lehninger Principles of Biochemistry. 5th ed. New York: W.H. Freeman and company; 2008.](#)
7. [Xing W, Yin G, Zhang J. Rotating Electrode Method and Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Elsevier*; 6 \(2014\) .](#)
8. [Alberty RA. Biochemical Thermodynamic's : Applications of Mathematics. John Wiley & Sons, Inc. 1-463, \(2006\).](#)
9. [Pinard MA, Mahon B, McKenna R. Probing the Surface of Human Carbonic Anhydrase for Clues towards the Design of Isoform Specific Inhibitors. *BioMed Research International*; **2015**, 3 \(2015\).](#)
10. Kotz JC, Purcell KF. Chemistry and chemical reactivity. Saunders College Publishing; 1991.
11. [White VM. THE CARBON CYCLE, ISOTOPES, AND CLIMATE I and II. Lectures 37, 38; 2003 .](#)
12. [Hanania J, Pomerantz C, Stenhouse K, Toor J, Donev J. Carbon cycle. University of Calgary's 2020 .](#)
13. [Der wohltemperierte Planet. *Der Spiegel.* 2007 Nr.19:148-154. German .](#)
14. [Kaksis A. The Biosphere Self-Organization Attractors drive perfect order homeostasis reactions to link bioenergetic with functionally activate oxygen and carbon dioxide molecules. 7th International Conference on New Trends in Chemistry September 25-26, 2021.27-32.](#)
15. [Kaksis A. HIGH RATE PROTOLYSIS ATTRACTORS ACTIVATE energy over zero \$\Delta G_{H_2O=CO_2\(gas\)}=0\$ kJ/mol of water and carbon dioxide. FREE ENERGY CONTENT as BIOSPHERE Self-ORGANIZATION creates PERFECT ORDER IRREVERSIBLE HOMEOSTASIS PROGRESS. 9th International Conference on New Trends in Chemistry 19-21 May, 2023. 14-19.](#)