

Medicīniskā ķīmija parāda funkcionāli aktīvu molekulu veidošanās nosacījumus kā atraktorus.

Šūnu membrānu nodalījumos **šķīdumi** ir neatgriezeniski produkti. Dissipatīvās struktūras saturošas molekulas ir liela ātruma funkcionāli aktivēti neatgriezenisko komplekso reakciju enzīmu klāsteri, kuri virza kā Brauna molekulārie dzinēji evolūciju, izdzīvošanu un homeostāzi, kamēr liela ātruma protolīzes atraktori gaisa skābeklis $[O_2]=20,95\%$, $pH=7.36\pm 0,01$, CA, H_2O atrodas līdzsvara stāvoklī. 1977. gada Nobeļa prēmija ķīmijā.

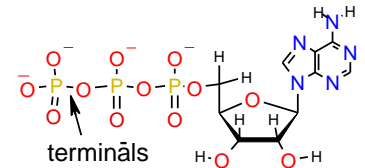
Šķīdumi veidojas labvēlīgās un nelabvēlīgās reakcijās ar ūdeni sasniedzot Prigožina atraktorus šķīdības konstanti K_{sk} , brīvās enerģijas izmaiņas minimumu ΔG_{min} , līdzsvara stāvokli.

Ūdenī šķīst gāzveida skābeklis O_2 , ogļskābā gāze CO_2 , hlorūdeņradis HCl , amonjaks (amīni) NH_3 . Ūdenī šķīst cietas kristāliska sāls nātrija hlorīds $NaCl_{(s)}$, nātrija acetāts $CH_3COONa_{(s)}$,

amonija hlorīda $NH_4Cl_{(s)}$, nātrija dihidrogen fosfāts NaH_2PO_4 , nātrija hidrogen fosfāts Na_2HPO_4 ,

Ūdenī šķīst karbonskābes, aminoskābes un amīni kā vājas skābes pK_a intervālā no $pH=2$ līdz 10.

Vājas skābes iesaistās reakcijā ar ūdeni. Amonija katjons $NH_4^+_{aq}$ atrodas protonētā stāvoklī pie $pH=7,36$ atraktora, kurā deprotonē visas karbonskābes un fosfātus par karboksilātiem $-COO^-$, hidrogen fosfātiem HPO_4^{2-} un deprotonētiem poli fosfātu termināliem $-PO_4^{2-}$ par adenoziņa trifosfāta ATP^4 joniem.



Protolītiskie līdzsvāri tiecas uz bioķīmiskiem atraktoriem $C_{osm}=0,305$ M, $I=0,25$ M un $pH=7,36$: Skābes ir karbonskābes, aminoskābes, protonētie amīni, olbaltumvielas, dihidrogen fosfāti, poli fosfātu termināli.

Klasisks piemērs etiķskābes CH_3COOH un amonija jona $NH_4^+_{aq}$ protolītze ūdenī un Ostvalda atšķaidīšanas likums disociācijas pakāpei: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ vājai etiķskābei: $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = 10^{-pH}$ **Molaritāte.**

Skābeklis ar ūdeni nereaģē, jo ir neaktīvs un atrodas tripleta stāvoklī. **Tripleta** skābekļa molekulā atomi saistīti ar trim kovalentām saitēm $:\text{O}=\text{O}:$, lai gan viens elektronu pāris ir deģenerētā, irdinošā orbitālē kā radikālis, tā pēc summā **tripletā** uzrāda divkārsšo saiti $:\text{O}=\text{O}:$.

O_{2aqua} šķīdums osmozes reakcijā cauri akvaporīnu kanāliem veido ūdens šķīdumu asins plazmā O_{2aqua} -Asins

Dzīvos organismos izšķīdušais skābeklis osmozē cauri E7 klases transporta enzīmiem membrānu akvaporīniem pretēji koncentrācijas gradientam veido koncentrācijas normu O_{2aqua} -Asins izooskiju.

Tīra 100% skābekļa gāzes mola daļa ir $[O_{2gas}]=1$. Atmosfēras skābeklis 20,95% mola daļa ir 0,2095.

Gaisa 20,95% šķīdība ir $[O_{2aqua}]=K_{O_2} \cdot [O_{2air}]=1,22 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2095=2,556 \cdot 10^{-4}$ M. Asins plazmā šķīst

$[O_{2aqua}]=9,768 \cdot 10^{-5}$ M, ja osmolārās un jonu spēka koncentrācijas ir $C_{osm}=0,305$ M, $I=0,25$ M,

bet nulles osmolārās un jonu spēka koncentrācijās $C_{osm}=0$ un $I=0$ M tīrā destilētā ūdenī $[O_{2aqua}]=2,556 \cdot 10^{-4}$ M.

Osmolārās, jonu spēka, skābekļa gaisa koncentrācija ir $C_{osm}=0,305$ M, $I=0,25$ M, 20,95% fizioloģiskā saskarē ar gaisu konstante ir $K_{O_2Asins}=[O_{2aqua}]/[O_{2gaiss}]=9,768 \cdot 10^{-5}/0,2095=4,663 \cdot 10^{-4}=10^{-3,3314}=10^{pK_{O_2Asins}}$. Homeostāzes arteriālā $[O_{2aqua}]=6 \cdot 10^{-5}$ M un venozā koncentrācija ir $[O_{2aqua}]=0,426 \cdot 10^{-5}$ M. [Lehningers](#).

Hiperoksija O_2 pārākums izsauc oksidatīvo stresu, jo neenzimātiska oksidēšanās sagrauj organismu.

NASA Apollo projektu slēdza 1972. gadā hiperoksijas dēļ, jo astronautiem bija jāstrādā tīra 100% skābekļa atmosfērā, kas ir piecas reizes lielāka kā Zemes atmosfērā 20,95% skābekļa. Šāda Hiperoksija ir bīstama gan astronautu veselībai gan NASA tehnoloģijām Apollo ierīcēs.

Hipoksija inducē HIF hipoksijas inducēšanas faktorus, kuri nukleārajos receptoros iedarbina šūnas procesus ar pazeminātu skābekļa pieejamību organismā - deficītu. Nobeļa prēmija Medicīnā 2019. gadā.

ELSEVIER, Rotating Electrode Method and Oxygen reduction Electrocatalysts, 2014, p.1-31, Wei Xinga Min Yinb Qing Lv Yang Hub Changpeng Liub Jiujun Zhangc: noteica skābekļa šķīdību .

Šķīdība 25° C 298,15 K [$O_{2\text{aqua}}$]= K_{O_2} = $1,22 \cdot 10^{-3}$ M, ja 100% skābekļa gāzes mol daļa ir [$O_{2\text{air}}$]=1.

$$\text{Šķīdības konstante } K_{eq} = \frac{[O_{2\text{aqua}}]}{[O_{2\text{air}}] \cdot [H_2O]} = K_{O_2}/[H_2O] = 1,22 \cdot 10^{-3}/55,3 = 2,205 \cdot 10^{-5};$$

Tīra 100% skābekļa gāzes mol daļa ir [$O_{2\text{gas}}$]=1 . Atmosfērā skābekļa 20,95% mol daļa ir 0,2095.

$$\text{Šķīdība } [O_{2\text{aqua}}]=K_{O_2}=1,22 \cdot 10^{-3} \text{ M} / 1 = \frac{[O_{2\text{aqua}}]}{[O_{2\text{gas}}]} \text{ ir ūdenī molos litrā } \text{mol/L} \text{ pret gāzes mol daļu } 1.$$

$$\text{Šķīdība no gaisa } 20,95\% [O_{2\text{aqua}}] = 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2095 = 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2095 = 2,556 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$\text{Molu daļa ūdens šķīdumā ir attiecība : } [O_{2\text{aqua}}]/[H_2O] = K_{O_2}/[H_2O] .$$

$$\text{Šķīdības līdzsvara konstante } K_{eq} = \frac{[O_{2\text{aqua}}]}{[O_{2\text{gas}}] \cdot [H_2O]} = K_{O_2}/[H_2O] = 1,22 \cdot 10^{-3}/55,3 = 2,205 \cdot 10^{-5} \dots\dots\dots$$

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

Brīvās enerģijas endoergiskas izmaiņas minimāla vērtība 26,58.....kJ/mol;!

Viela	$\Delta H^\circ_{\text{Hess}}$, kJ/mol	$\Delta S^\circ_{\text{Hess}}$, J/mol/K	$\Delta G^\circ_{\text{Hess}}$, kJ/mol
$O_{2\text{aqua}}$	-11,70	-94,2	16,40
$O_{2\text{aqua}}$	-11,715	110,876	16,4
$O_2 \uparrow_{\text{gas}}$	0	205,152	0
H_3O^+	-285,81	-3,854	-213,275
$CO_{2\text{gas}}$	-393,5	2,9	-394,36
			$G_{gr} = \mathbf{-91,26}$
			$G_{O_{2\text{gas}}} = \mathbf{303,1}$
$H_2\text{gas}$	-0,82	-283,82	85,64
H_2O	-285,85	69,9565	-237,191
H_2O	-286,65	-453,188	-151,549



Alberty R.A. Biothermodynamic 2006; 1. $\Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$
 2. $\Delta S_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}$; 3. $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$
 $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{H_2O} + \Delta G^\circ_{O_{2\text{aqua-Asins}}} - \Delta G^\circ_{H_2O} - \Delta G^\circ_{O_{2\text{gas-GAISA}}} = \mathbf{16,4} \dots\dots \text{kJ/mol}$;
 CRC 2010; $= \mathbf{16,4 - 151,549 - (0 + (-151,549))} = \mathbf{16,4} \text{ kJ/mol}$ **endoergiska**
 $\Delta G_{\text{Hess } CO_{2\text{gas}}} = G^\circ_{CO_{2\text{gas } O_2}} - (G_{gr} + G_{O_2}) = \mathbf{0 - (91,26 + 303,1)} = \mathbf{-394,36}$
 $G_{gr} = -\Delta G_{\text{Hess } CO_{2\text{gas}}} - G_{O_{2\text{gas}}} = \mathbf{394,36 - 303,1} = \mathbf{91,26} \text{ kJ/mol}$.
 $G_{O_{2\text{gas}}} = (-G^\circ_{H_2O} - G^\circ_{H_2\text{gas}}) \cdot 2 = (237,19 - \mathbf{85,64}) \cdot 2 = \mathbf{303,1} \text{ kJ/mol}$;
 $G^\circ_{H_2\text{gas}} = \mathbf{85,64} \text{ kJ/mol}$; Alberty R.A. Biochem. Thermodynamic's 463, 2006
 $\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{H_2O} + \Delta H^\circ_{O_{2\text{aqua-Blood}}} - \Delta H^\circ_{H_2O} - \Delta H^\circ_{O_{2\text{gas-GAISA}}} = \mathbf{-11,7} \dots\dots \text{kJ/mol}$;
 $= \mathbf{-11,7 - 286,65 - (0 + (-286,65))} = \mathbf{-11,7} \dots\dots \text{kJ/mol}$ **eksotermiska**.....

$$\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hess}}/T = \mathbf{11,7/298,15} = \mathbf{39,24} \text{ J/mol/K} ;$$

$$\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{H_2O} + \Delta S^\circ_{O_{2\text{aqua-Blood}}} - \Delta S^\circ_{H_2O} - \Delta S^\circ_{O_{2\text{gas-AIH}}} = \mathbf{-94,2 - 453,188 - (205,152 - 453,188)} = \mathbf{-299,352} \text{ J/mol/K};$$

$$\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{dispehsed}} = \mathbf{-299,352 + 39,24} = \mathbf{-260,112} \text{ J/mol/K} ;$$

$$3. \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = \mathbf{-11,7 - 298,15 \cdot (-0,299352)} = \mathbf{77,55} \text{ kJ/mol}$$
 1 **endoergiska**.....

$$T \cdot \Delta S_{\text{total}} = \mathbf{-0,260112} \text{ kJ/K/mol} \cdot 298,15 \text{ K} = \mathbf{-77,55} \text{ kJ/mol}$$
; saistīta TΔSn uzkrātā enerģija. ne-patvaļīga ;

Hesa likuma aprēķinu kārtībā ir eksotermiska un endoergiska skābekļa šķīdībai ūdenī ar brīvās enerģijas izmaiņu pozitīvu

$\Delta G_{\text{Hess}} = \mathbf{77,55} \dots\dots \text{kJ/mol}$, bet Prigožina atraktors minimizē nelabvēlīga līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņas vērtību $\longrightarrow \Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{eq} = 26,58 \dots\dots \text{kJ/mol}$

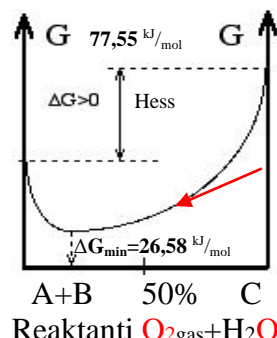
$$\text{sasniedzot līdzsvaru šķīdības konstanti } K_{eq} = \frac{[O_{2\text{aqua}}]}{[O_{2\text{gas}}] \cdot [H_2O]} = 2,205 \cdot 10^{-5} \dots\dots\dots$$

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

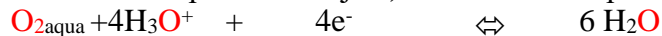
Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.53. [lapas puse](#): produkts $O_{2\text{aquaAsinis}}$.

Nernsta potenciāla $O_{2\text{aqua}}/H_2O$ red-oks sistēmas acidozes oksidatīvā stresa mehānisms kā briesmas liels oksidētāja spēka potenciāls E voltos un brīvā enerģija kilodžoulos uz molu.

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



Ūdens vidē (asins plazmā) skābeklis ir stiprs oksidētājs **1,383 V** atbilstoši pus reakcijai:



oksidētā forma brīvie elektroni reducētā forma

Arteriālā $[\text{O}_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH=7,36 koncentrācija $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7,36} \text{ M}$ un $[\text{H}_2\text{O}]=55,346 \text{ M}$.

$$E_{\text{O}_2} = E^\circ + 0,0591/4 \cdot \log([\text{O}_{2\text{aqua}}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4 / [\text{H}_2\text{O}]^6) = 1,383 + 0,0591/4 \cdot \log(6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{(-7,36 \cdot 4)} / 55,346^6) = 0,731 \text{ Volti} .$$

Okidatīva stresa riska samazinājuma potenciāls $\Delta E_{\text{arteriāla}} = E^\circ - E_o = 1,383 - 0,731 = -0,652 \text{ Volti}$; 5. [lapas puse](#) .

Brīvās enerģijas satura samazinājums skābeklim $\Delta G_{\text{arteriāla}} = \Delta E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F \cdot n = -0,652 \cdot 96485 \cdot 4 / 1000 = -251,6 \text{ kJ/mol}$.

Ūdens koncentrācija lielums $E_o = E^\circ + 0,0591/4 \cdot \log(1/[\text{H}_2\text{O}]^6)$; $[\text{H}_2\text{O}] = 996,23/18 = 55,346 \text{ M}$.

1) Ūdens $[\text{H}_2\text{O}]=55,346 \text{ M}$ samazina potenciālu **1,383 V** uz klasisko standartu **1,228 V** par **-0,155 V** = $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$E_o = E^\circ + 0,0591/4 \cdot \log(1/[\text{H}_2\text{O}]^6) = 1,383 + 0,01478 \cdot \log(1/55,346^6) = 1,228 \text{ V} ;$$

Oksidatīvā stresa risks samazinās $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}} = E^\circ - E_o = 1,228 - 1,383 = -0,155 \text{ V}$ un minimizē brīvās

enerģijas saturs samazinās par $\Delta G_{\text{min}} = \Delta E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F \cdot n = -0,155 \cdot 96485 \cdot 4 / 1000 = -59,82 \text{ kJ/mol}$;

Kopējā oksidatīvā stresa riska samazinājums ir $\Delta G_{\text{min}} = \Delta E_{\text{O}_2\text{aqua pH}} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -192 - 59,82 = -251,82 \text{ kJ/mol}$;

2) Paskābināšana H_3O^+ 10 reizes potenciālu palielina par $\Delta E_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,05912 \text{ V}$.

$$\Delta E_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,01478 \cdot \lg([\text{H}^+]^4) = 0,01478 \cdot \lg(10^{(4)}) = 0,05912 \text{ V}; \text{ Brīvās enerģijas saturs}$$

palielinās par $\Delta G_{\text{max}} = \Delta E_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot F \cdot n = 0,05912 \cdot 96485 \cdot 4 / 1000 = 22,817 \text{ kJ/mol}$;

3) Gaisa 20,95% aizvietojo 100% tīra skābekļa $[\text{O}_{2\text{aqua}}]$ koncentrāciju ir 5 reizes zemāka un palielina

potenciālu par $\Delta E_{\text{O}_2 100\%} = 0,01478 \cdot \lg(100\% [\text{O}_{2\text{aqua}}]) = 0,01478 \cdot \lg(1/5) = -0,0103 \text{ V}$. Brīvās

enerģijas saturs samazinās par $\Delta G_{\text{max}} = \Delta E_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot F \cdot n = -0,01033 \cdot 96485 \cdot 4 / 1000 = -3,987 \text{ kJ/mol}$;

Lielā oksidatīvā stresa un tehnoloģisko briesmu dēļ 1972. gadā slēdza NASA Apollo projektu. 6. [lapas puse](#).

Kuras koncentrācijas ūdens $[\text{H}_2\text{O}]$, oksidētāja $[\text{O}_{2\text{aqua}}]$, reducētāja, skābes $[\text{H}_3\text{O}^+]$ izmaiņas samazina brīvās enerģijas saturu vai palielina brīvās enerģijas saturu oksidētājam? Kā potenciāla E lielums ietekmē brīvās enerģijas saturu oksidētājos un reducētājos! Kad brīvās enerģijas saturs palielinās un kad saturs samazinās?

Nulles osmolārā $C_{\text{osm}}=0 \text{ M}$ un jonu spēka $I=0 \text{ M}$ destilētā ūdenī no gaisa 20,95% šķīdība ir:

$$[\text{O}_{2\text{ūdens}}] = K_{\text{eq}} \cdot [\text{O}_{2\text{gas}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 2,205 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2095 \cdot 55,3 = 2,5567 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

[ELSEVIER](#), Rotating Electrode Method and Oxygen reduction Electrocatalysts, 2014, p.1-31,

1. WeiXinga, MinYinb, QingLvb, YangHub, ChangpengLiub, JiujunZhangc. Tīra 1atm mol daļa ir $[\text{O}_{2\text{gas}}] = 1 \text{ Osmolārā } C_{\text{osm}}=0,305 \text{ M}$, jonu spēka $I=0,25 \text{ M}$, gaisa skābekļa 20,95% apstākļos izšķīst $[\text{O}_{2\text{aqua}}]=9,768 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Tā pēc fizioloģiskā līdzsvara konstante ir $K_{\text{O}_2\text{asinis}} = [\text{O}_{2\text{aqua}}] / [\text{O}_{2\text{gaisis}}] = 9,768 \cdot 10^{-5} / 0,2095 = 4,663 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,3314}$.

[Arteriālo](#) $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ un venozo $[\text{O}_{2\text{aqua}}] = 0,426 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ koncentrāciju nodrošina $pK_{\text{O}_2\text{asinis}}=3,3314$ skābekļa molekulām osmozē pretēji gradientam šķērsojot akvaporīnu membrānas.

Ja bioķīmiskās vielmaiņas metabolisko produktu nulles vērtība ir $G_{\text{H}_2\text{O}}=0 \text{ kJ/mol}$ ūdenim un $G_{\text{CO}_2\text{gas}}=0 \text{ kJ/mol}$,

[Alberti](#) [8] brīvā enerģija ūdenraž gāzei $G^\circ_{\text{H}_2\text{gas}}=85,64 \text{ kJ/mol}$ [lauj noteikt](#) skābekļa $G_{\text{O}_2\text{aqua}}=329,68 \text{ kJ/mol}$, kā ūdenī izšķīdinātā skābekļa brīvās enerģijas saturu summā $G_{\text{O}_2\text{aqua}}=G_{\text{O}_2\text{gas}}+G_{\text{O}_2\text{sp}}=303,1+26,58=329,68 \text{ kJ/mol}$ un grafīta brīvās enerģijas saturs ir $G_{\text{gr}}=-\Delta G_{\text{Hess_CO}_2\text{gas}}-G_{\text{O}_2\text{gas}}=394,36-303,1=91,26 \text{ kJ/mol}$.

Brīvās enerģijas saturs samazinās $G_{\text{O}_2\text{arteriāla}}=G_{\text{O}_2\text{gas}}+G_{\text{O}_2\text{šķ}}+\Delta G_{\text{arteriāla}}=303,1+26,58-251,6=78,08 \text{ kJ/mol}$ un skābeklis kļūst uguns drošs bioķīmiskais oksidētājs, veidojot drošu bioenerģētikai [arteriālo koncentrāciju](#)

$[\text{O}_{2\text{aqua}}]=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, uzturot izooksijas normu. [3].

Gaisa 0,04% mol daļas [$\text{CO}_2 \uparrow_{\text{air}}$]=0,0004 kā 400 ppm miljonās daļas no gaisa izšķīst:

$[\text{CO}_2_{\text{aqua}}]=K_{\text{eq}} * [\text{CO}_2 \uparrow_{\text{air}}]=1,878 * 0,0004=0,0007537 \text{ M}$ koncentrācija. 4., 45., 46. [lapas puses](#):

CO_2 šķīdības konstante $K_{\text{eq}}=[\text{CO}_2_{\text{aqua}}]/[\text{CO}_2_{\text{gas}}]/[\text{H}_2\text{O}]=1/29,44$ un reakcija ar OH^- joniem.

$\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$ nereaģē ar H_2O ar šķīdības konstanti $K_{\text{eq}}=0,03397$ 298,15 K. $[\text{HCO}_3^-]+CA+[\text{CO}_2_{\text{aqua}}]=0,023 \text{ M}$

\Leftarrow Pretreakcija fotosintēzē tiešā reakcija oksidēšanas procesos $\Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{CO}_2_{\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q} + \Delta\text{G}$

Viela	$\Delta H^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$	$\Delta S^\circ_{\text{H}}, \text{J/mol/K}$	$\Delta G^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$
$\text{CO}_2 \uparrow_{\text{gas}}$	-393,509	213,74	-394,359
H_2O	-285,85	69,9565	-237,191
H_2O	-286,65	-453,188	-151,549
$\text{CO}_2_{\text{aqua}}$	-413,7976	117,5704	-385,98
OH^-	-230,00	-10,539	-157,2
H_3O^+	-285,81	-3,854	-213,2746
HCO_3^-	-689,93	98,324	-586,94
HCO_3^-	-692,4948	-494,768	-544,9688

1. $\Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$; 3. $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$

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

$\Delta G_{\text{Hess}} = 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^\circ_{\text{HCO}_3^-} = -102 \text{ kJ/mol}$

$= 2 * -237,191 - 385,98 - (-213,2746 - 544,9688) = -102 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta H_{\text{H}} = 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta H^\circ_{\text{HCO}_3^-} = -7,1928 \text{ kJ/mol}$

$= 2 * -285,85 - 413,7976 - (-285,81 - 692,4948) = -7,1928 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hess}}/T = 7,1928/298,15 = 24,125 \text{ J/mol/K}$;

$\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = 756,1054 + 24,125 = 780,23 \text{ J/mol/K}$;

$\Delta G_{\text{H}} = \Delta H_{\text{H}} - T * \Delta S_{\text{H}} = -7,193 - 298,15 * 0,7561 = -232,6 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta S_{\text{Hess}} = 2\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta S^\circ_{\text{HCO}_3^-} = 2 * 69,9565 + 117,5704 - (-3,854 - 494,768) = 756,1054 \dots \text{ J/mol/K}$ **exoergic...**

$T * \Delta S_{\text{kopējā}} = 0,78023 * 298,15 \text{ K} = 232,63 \text{ kJ/mol}$; saistīta $T \Delta S_{\text{Sn}}$ akumulēta enerģija endoerģiska, nepatvaļīga

CAII; eritrocīti, nieres, osteoklāsti, acis, GI (gastro intestinālais) trakts, plaušas, smadzenes, un testis; Cytosol; Glaucoma, epilepsy, edema, altitude sickness;

$k_{\text{cat}} = 1,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; $k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}} = 1,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; [Biomed Res Int. 2015:453543. Review Article 3KS3.PDB](#),

$v_1 = k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}} [\text{CO}_2_{\text{aqua}}] = 1,5 * 10^8 * 0,0007537 = 1,14 * 10^6 \text{ s}^{-1}$; as $v_1 = k_{\text{cat}}/K_M * [E_i][S_i]$; $[E_i] = 1 \text{ M}$; $S_i = [\text{CO}_2_{\text{aqua}}]$;

CAII: $\text{CO}_2_{\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} + \Delta\text{G} + \text{Q} = v_1 \text{CA} > \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$; $\text{pH} = 7,36$, $\text{pOH} = 6,64$; $\text{CO}_2_{\text{aqua}} < \text{CA} > \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$;

Pirmais tuvunājums: $k_2 = k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}} [\text{CO}_2_{\text{aqua}}]/[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] = 1,5 * 10^8 * 0,000754/10^{-7,36}/0,0154 = 1,682 * 10^{14} = 10^{14,23} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$;

$k_2 = k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}} [\text{CO}_2_{\text{aqua}}]/[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] = 10^{14,23} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$;

$K_a = K_{\text{eq}} * [\text{H}_2\text{O}]^2 = 2,902 * 10^{(-11)} * (55,3457339)^2 = 8,892 * 10^{(-8)} = 10^{(-7,0512)} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{aqua}}}$

Atrisinājums neitralizācijas ātruma konstantei $k_2 = k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}}/K_{\text{eq}} = 1,5 * 10^8/2,902/10^{(-11)} = 5,16885 * 10^{18} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$;

Neitralizācijas $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{CO}_2_{\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O}$ ātrums atbilstoši bikarbonāta un pOH koncentrācijai okeānā

$\text{pOH}_{\text{Ocean}} = 5,9$; $\text{pH}_{\text{Ocean}} = 8,1$; $[\text{HCO}_3^-] = 0,003 \text{ M}$; Haack Weltmeer Atlas Verlag in 1969:

$v_2 = k_2 * [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] = 5,16885 * 10^{18} * 10^{(-8,1)} * 0,003 = 123172905 \text{ s}^{-1}$ un mitohondrijas

starp membrānu telpā $\text{pH} = 5$ $v_2 = k_2 * [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] = 5,16885 * 10^{18} * 10^{(-5)} * 0,0154 = 796002900000 \text{ s}^{-1}$;

Ātruma $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{CO}_2_{\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O}$; $k_2 = k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}} [\text{CO}_2_{\text{aqua}}]/[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] = 5,16885 * 10^{18} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$

neitralizācijas konstante k_2 ir lielāka par hidroksīda anjonu lēno reakciju $k_1 \text{OH} = 1,5 \times 10^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ reizes $10^{16,54}$:

$1/K_{\text{OH}} = k_2/k_1 \text{OH} = 5,16885 * 10^{18}/1,5/10^2 = 10^{16,54}$ $\text{CO}_2_{\text{aqua}} + \text{OH}^- + \Delta\text{G} + \text{Q} \Rightarrow \text{HCO}_3^-$: un ātrums atbilstoši

koncentrācijām ir $v_1 \text{OH} = k_1 \text{OH} [\text{CO}_2_{\text{aqua}}][\text{OH}^-] = 1,5 * 10^2 * 0,0007537 * 10^{(-6,64)} = 2,59 * 10^{-8} \text{ s}^{-1}$;

Ātrums ar hidroksīdu ir $k_1 \text{OH}/k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}} = 1,5 * 10^2/1,5/10^8 = 10^{-6}$ miljons reizes lēnāks kā CA.

OH^- joniem nelabvēlīgāks iztrūkstot CA $K_{\text{OH}} = k_1 \text{OH}/k_2 = 1,5 * 10^2/5,169/10^{18} = 2,9 * 10^{(-17)} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{aqua}} [\text{OH}^-]}$

$\Delta G_{\text{OH}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{OH}}) = -8,3144 * 298,15 * \ln(2,902 * 10^{(-17)})/1000 = 94,4 \text{ kJ/mol}$;

Neitralizācija reizes 34459000000 pārsniedz karbo anhidrāzes CA ātruma konstanti $k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}} = 1,5 * 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$;

$k_2/k_1 \text{CO}_2_{\text{aqua}} = 5,16885 * 10^{18}/1,5/10^8 = 34459000000$ reizes.

Eksotermiska un eksoerģiska neitralizācijas $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{CO}_2_{\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O}$ Hess brīvās

enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{neitralizācija}}$ negatīva -102 kJ/mol , bet $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -60 \text{ kJ/mol}$

minimizējas sasniedzot līdzsvara maisījumu $K_{\text{eq}} = 1/2,902/10^{(-11)} = 34459000000$ karbo

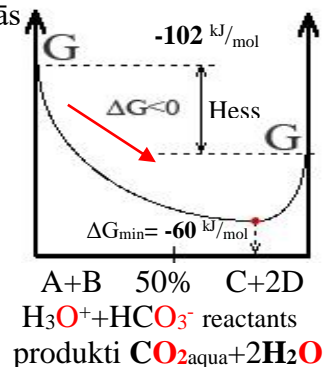
anhidrāzes CA klatbūtnē. Lešateljē princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas

izmaiņas minimuma sasniegšana ΔG_{min} līdzsvara maisījumā.

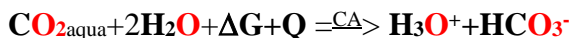
Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

Reakcija ar hidroksīda anjonu ir lēna un nevar sasniegt līdzsvaru: Karbo Anhidrāze ir

atslēgas enzīms bicarbonāta bufera sistemai uz planētas Zeme. 4. [lapas puse](#):



E3 klases enzīms hidrolāze CA karbo anhidrāze virza oglekļa dioksīda endotermisku reakciju ar ūdeni



$$1. \Delta H_H = \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta H^\circ_{\text{HCO}_3^-} - 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -285.81 - 689.93 - (2 \cdot -285.85 - 413.7976) = 9.7576 \dots \text{kJ/mol};$$

Endotermiski hidroxonija un bikarbonāta jonu veidošanās dzesē apkārtējo vidi un ir klimata faktors uz Zemes.

$$\Delta S_{\text{izkļiedāta}} = -\Delta H_H / T = -9.7576 / 298.15 = -32.727 \dots \text{J/mol/K}.$$

$$2. \Delta S_H = \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta S^\circ_{\text{HCO}_3^-} - 2 \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\circ_{\text{CO}_2} = -3.854 + 98.324 - (2 \cdot 69.9565 + 117.5704) = -163.0134 \dots \text{J/mol/K}$$

$$\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_H + \Delta S_{\text{izkļiedāta}} = -32.727 - 163.0134 = -195.169 \dots \text{J/mol/K};$$

$$3. \Delta G_H = \Delta H_H - T \cdot \Delta S_H = 9.7576 + 298.15 \cdot 0.1630134 = 58.19 \dots \text{kJ/mol} \text{ endoerģiska} \dots$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{kopējā}} = -195.7404 \cdot 298.15 \text{ K} = -58.19 \dots \text{kJ/mol}; \text{ saistīta } T \Delta S_n \leftarrow \text{uzkrāj brīvo enerģiju produktos}.$$

$$3. \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta G^\circ_{\text{HCO}_3^-} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} = -213,2746 - 544,9688 - (2 \cdot -237,191 - 385,98) = 102 \dots \text{kJ/mol};$$

Bikarbonāta bufera sistēmas $\text{pK}_a = -\log K_{\text{HCO}_3} = \log(10^{-7.0512}) = 7,0512$ draudzīga fizioloģiskajam $\text{pH} = 7,36$.

attiecībai konstantē: $K_{\text{eqCA}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = K_{\text{HCO}_3} / [\text{H}_2\text{O}]^2 = 10^{-7.0512} / 55,3^2 = 2,906 \cdot 10^{-11} \dots$

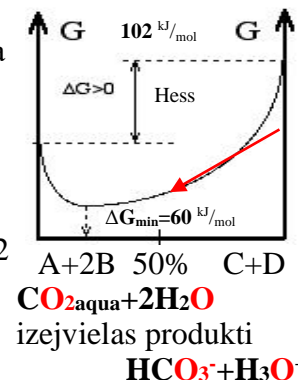
$$\Delta G_{\text{eqCA}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eqCA}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(2,906 \cdot 10^{-11}) = 60 \dots \text{kJ/mol},$$

Endotermiskas un endoerģiskas $\text{CO}_{2\text{aq}}$ hidrolīzes reakcijas Hesa brīvās enerģijas izmaiņa $\Delta G_{\text{hidrolīze}}$ pozitīva 102 $\dots \text{kJ/mol}$, bet minimizējas maisījumā $\Delta G_{\text{eq}} = 60 \dots \text{kJ/mol}$

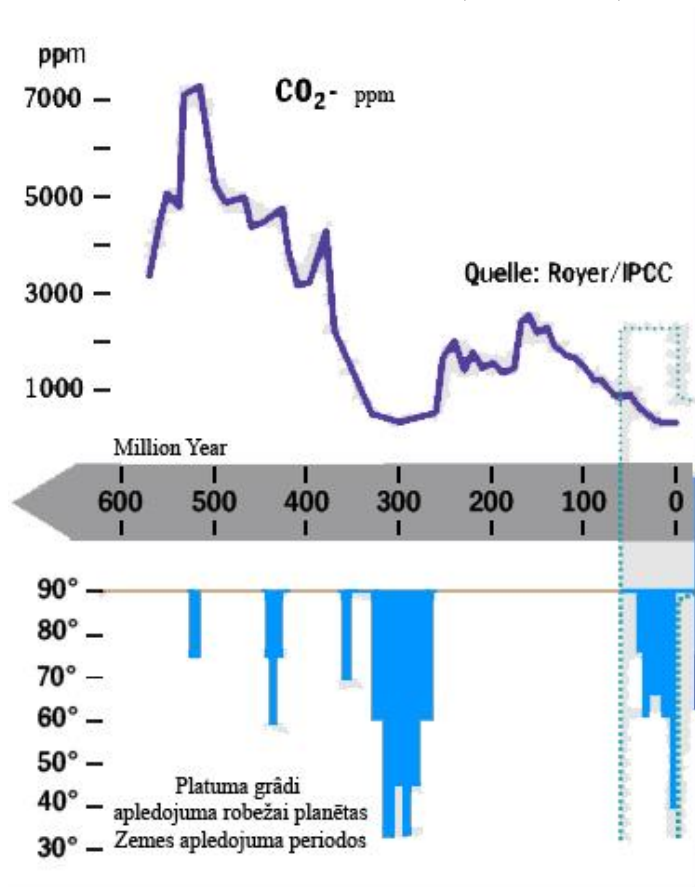
sasniedzot līdzsvaru $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 2,906 \cdot 10^{-11} \dots$ Klasiskā konstante :

$$K_{\text{CA}} = K_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = 2,906 \cdot 10^{-11} \cdot 55,3^2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{aqua}}} = 10^{-7.0512} \dots \text{pK}_{\text{CA}} = 7,0512$$

Lešatēle princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.



$\text{pH} = 7,36$ ir Prigožina atraktors uz ko tiecas organismi homeostāzē, jo CA karbo anhidrāze neatgriezeniski veic $\text{CO}_{2\text{aqua}} + 2\text{H}_2\text{O} + Q = 9,8 \text{ kJ/mol} \xrightarrow{\text{CA}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ izšķīdusā oglekļa dioksīda reakciju ar divām ūdens molekulām Planētu dzesē CA ar fotosintēzi $-20,95 \cdot 10^{17} \text{ kJ}$, siltums izdalās šķīstot 6,55 Gt 10 reizes mazāk $1,73 \cdot 10^{17} \text{ kJ}$.



Zemes klimata rekonstrukcija parāda temperatūras un CO_2 svārstības, kur 600 miljons gadu atpakaļ 10000 gadu periodā ir novērojama zemes sasilšana no -50° līdz 45° grādiem un ogļskābās gāzes koncentrācija atmosfērā sasniegusi 6%, 60000 ppm. Sasilšana, karbo anhidrāzes nepietiekamība 500 Mgadu un 200 Mgadu periodos ekosistēmai un un pietiekama apjoma CA atjaunošanās stabilizējusies mūsdienīgos apjomos 300 Mgadi un 0-10 Mgadi starp ledus laikmetos.

Pirms 600 miljoniem gadiem CO_2 koncentrācija atmosfērā bija ap 0,1% , kas atbilst 1000 ppm. Skābekļa O_2 koncentrācija atmosfērā aptuveni 1% no mūsdienu 20,95% tilpuma daļām nebija piemērota lielākajam vairumam mūsdienu dzīvnieku sugu. Apmēram 600 miljonus gadu atpakaļ Zeme bija pilnībā apledojuši atgādinot Zemes lodi sniega bumbu. Apledojuma strauju nokušanu izraisīja CO_2 koncentrācijas palielināšanās līdz 6% - 60000 ppm. Siltumnīcas efekta dēļ temperatūra paaugstinājās no -50° līdz 45° , kas fotosintēzes reakcijā izraisīja skābekļa O_2 koncentrācijas strauju palielināšanos virs mūsdienu 20,95% līdz 30% tilpuma daļām.

Prigožina atraktors skābekļa O_2 20,95% koncentrācija gaisā globāli darbojas 500 miljonus gadus.

Hlorūdeņraža HCl gāzes šķīdums un protolītiska reakcija ar ūdeni

Viela	$\Delta H_r^\circ, \text{kJ/mol}$	$\Delta S_r^\circ, \text{J/mol/K}$	$\Delta G_r^\circ, \text{kJ/mol}$
Cl ⁻ _{aqua}	-167,08	56,60	-183,955
H ₂ O	-285,85	69,956	-237,191
H ₃ O ⁺ _(aq)	-285,81	-3,854	-213,275
HCl _{gas}	-92,31	186,902	-95,3
HCl _{aqua}	-167,2	56,5	-131,2

CRC 2010

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

$$\text{Izejvielas} \Rightarrow \text{HCl}_{\text{gas}} \Rightarrow \text{HCl}_{\text{aqua}} + \text{Q} + \Delta G \Rightarrow \text{produkti}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{HClHess}} = -131,2 - (-95,3) = -36,59 \dots \text{kJ/mol}; \text{eksoergiska} \dots$$

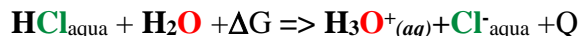
$$\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{HCl}_{\text{aqua}}} - \Delta S^\circ_{\text{HCl}_{\text{gas}}} = 56,5 - 186,902 = -130,402 \dots \text{J/mol/K};$$

$$1. \Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{HCl}_{\text{aqua}}} - \Delta H^\circ_{\text{HCl}_{\text{gas}}} = -167,2 - (-92,31) = -74,89 \dots \text{kJ/mol}.$$

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

$$\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = - \Delta H_{\text{Hess}} / T = 74,89 / 298,15 = 251,182 \dots \text{J/mol/K}; T \cdot \Delta S_{\text{kopējā}} = 120,78 \text{ J/K/mol} \cdot 298,15 \text{ K} = 36,01 \dots \text{kJ/mol};$$

$$3. \Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = 251,182 - 130,402 = 120,78 \dots \text{J/mol/K};$$



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

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

$$\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Delta S^\circ_{\text{Cl}^-} - \Delta S^\circ_{\text{HCl}} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -3,854 + 56,60 - (69,956 + 56,5) = 52,64 - 126,46 = -73,714 \dots \text{J/mol/K}$$

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

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

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

37% Sāls skābes blīvums 1,18 g/mL HCl_{aqua} + H₂O => H₃O⁺ + Cl⁻ protolīzes-disociācijas konstante :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{HCl}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{dis}} = \exp(-\Delta G_{\text{Hess}}/R/T) = \exp(-22,1378291/8,3144/298,15) = 1,323 \cdot 10^{-4} \dots$$

37% sālsskābes masa litrā šķīduma 1180 * 0,37 = 436,6g. Molu skaits n_{HCl} = 436,6 g / 36,45 = 11,978moli

Masa ūdenim litrā šķīduma m_{H₂O} = 1180 - 436,6 = 743,4g. Ūdens molu skaits n_{H₂O} = 743,4 / 18 = 41,3moli

Pirmais tuvinājums: [H₂O] = 41,3 - [H₃O⁺_{aq}] = 41,3 - 0,2525 = 41,04765mol/L; C_{HCl} = [HCl_{aqua}] + [Cl⁻] = 11,98M;

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

$$[\text{HCl}_{\text{aqua}}] [\text{H}_2\text{O}] * K_{\text{dis}} = [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}] * [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}};$$

Tā kā [Cl⁻_{aqua}] = [H₃O⁺_{aq}] un aizvietojo [Cl⁻_{aqua}] ar [H₃O⁺_{aq}] iegūst kvadrātvienādojumu: ax²+bx+c=0 .

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

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

Kvadrātvienādojuma ax²+bx+c=0 reālā sakne no divām ir x=2 un 2;

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

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

Ūdeņraža jonu koncentrācija un pH 37% koncentrētā sāls skābes šķīdumā

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,25235 \dots \text{M} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0,598}; \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}] = -\log 0,2523 = 0,598 \dots;$$

Disociācijas pakāpe kā $\alpha = C_{\text{dis}} / C_{\text{M}} = 0,2523 / 11,978 = 0,02106 \dots$, $\alpha\% = 2,106 \dots\%$

$$\text{Līdzsvara konstante } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{HCl}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}} = (0,25235 * 0,25235) / (41,0476 * 11,725664) = 1,323 * 10^{-4} \dots$$

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

protolīze nelabvēlīga Hesa likumā pozitīva 22,14kJ/mol, bet minimizējas līdzsvarā 22,138kJ/mol .

Ja sālsskābes koncentrācija ir C_{HCl} = [HCl_{aqua}] + [Cl⁻] = 0,1 M ; [H₂O] = 53,23 - [H₃O⁺_{aq}] = 53,33 - 0,1 = 53,23 mol/L

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

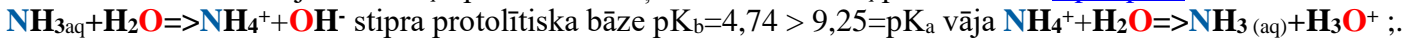
$$\text{Līdzsvara konstante } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{HCl}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}} = (0,04729 * 0,04729) / (53,2 * 0,05271) = 7,681 * 10^{-4} \dots$$

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

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 puse](#):

Amonjaka NH_3aq protonēšana šķīdumā un NH_4^+aq protolīze 16. [lapas puse](#):



1. $\text{NH}_3\text{gas} + \Delta G \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{aq} + \text{Q}$; $\Delta G_{\text{hidratācija}} = \Delta G^\circ_{\text{NH}_3\text{aq}} - \Delta G^\circ_{\text{NH}_3\text{gas}} = 107,5 \text{ kJ/mol}$;

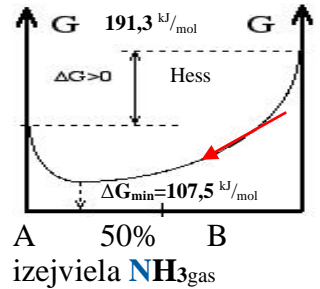
$\Delta G_{\text{hidratācija}} = \Delta G^\circ_{\text{NH}_3\text{aq}} - \Delta G^\circ_{\text{NH}_3\text{gas}} = 91,1056 - (-16,4) = 107,5 \dots \text{kJ/mol}$;

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

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

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

$K_{\text{eq1}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{aq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{gas}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \exp(-\Delta G_{\text{Hess}}/R/T) = \exp(-107500/8,3144/298,15) = 10^{-18,83} \dots$



2. NH_3aq protonēšana ar ūdeni stipra protolītiska bāze $\text{NH}_3\text{aq} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+\text{aq} + \text{OH}^- + \Delta G$ un produkti NH_3aq

$\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{NH}_4^+} + \Delta H^\circ_{\text{OH}^-} - \Delta H^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -132,5608 - 230,015 - (-132,5 - 285,85) = 56,7 \text{ kJ/mol}$ 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
NH_4^+aq	-132,5	113,4	-79,3
NH_3aq	-132,5608	-739,2922	91,1056
NH_3gas	-45,94	192,77	-16,4
OH^-	-230,015	-10,9	-157,2

$\Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$; $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$

CRC 2010; $\Delta S_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}$

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

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

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

BioTherm2006; $\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -187 + 771,8 = 584,8 \text{ J/(mol K)}$;

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

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

$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G^\circ_{\text{NH}_4^+} + \Delta G^\circ_{\text{OH}^-} - \Delta G^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -79,3 - 157,2 - (91,1056 - 237,191) = -90,4 \dots \text{kJ/mol}$ eksoerģiska.....

$K_{\text{eq2}} = \exp(-\Delta G_{\text{min}}/R/T) = \exp(90414,6/8,3144/298,15) = 10^{15,84} \dots$; labvēlīga reakcija stipra protolītiska bāze.

Hesa izmaiņa negatīva $\Delta G_{\text{Hess}} = -286,82 \dots \text{kJ/mol}$ minimizējas līdzsvara maisījumā $\Delta G_{\text{min}} = -90,4 \dots \text{kJ/mol}$;

3. K_{eq3} ; vājas skābes protolīze $\text{NH}_4^+\text{aq} + \text{H}_2\text{O} + \Delta G + \text{Q} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{aq} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3\text{aq}$; $\text{pK}_a = 9,25$;

$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G^\circ_{\text{NH}_3} + \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta G^\circ_{\text{NH}_4^+} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 91,1056 - 213,275 - (-79,3 - 151,549) = 108,68 \dots \text{kJ/mol}$ endoerģiska.....

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

2. $\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hess}}/T = -0,901/298,15 = -3,02 \dots \text{J/(mol K)}$

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

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

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

$K_{\text{eq2}} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{aq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{aq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 10^{15,84} \dots$ stipra bāze ; $K_{\text{eq3}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,013 \cdot 10^{-11} \dots$ vāja skābe;

Termodinamiskā konstante: $K_{\text{eq3}} = [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{NH}_4\text{OH}} = [\text{H}_2\text{O}] \frac{3,26 \cdot 10^{-18}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 55,3 \cdot 1,831 \cdot 10^{-13} = 1,013 \cdot 10^{-11} \dots$

Klasiskā vājas skābes konstantes vērtība Hendersona Haselbalha vienādojumā $\text{pH} = \text{pK}_a + \log(\frac{\text{nbāze}}{\text{nskābe}})$

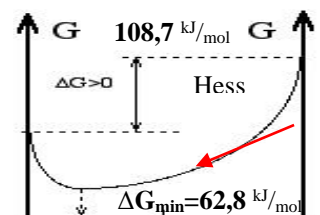
$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]_{\text{aq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aq}}} = [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{eq3}} = 55,3 \cdot 1,013 \cdot 10^{-11} = \dots = 5,6 \cdot 10^{-10} = 10^{-9,25} = 10^{-\text{pK}_a}$; $\text{pK}_a = 9,25 \dots$;

$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,013 \cdot 10^{-11}) = 62,76 \dots \text{kJ/mol}$, Endotermiska un

eksoerģiska NH_4^+aq protolīzes Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ir pozitīva

$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G_{\text{protolīze}} = 108,7 \dots \text{kJ/mol}$, bet minimizējas līdz $\Delta G_{\text{eq}} = 62,8 \dots \text{kJ/mol}$

sasniedzot līdzsvara maisījumu $K_{\text{eq3}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,013 \cdot 10^{-11} \dots$



Endotermiskas un eksoerģiskas NH_3aq protolīzes brīvā enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} negatīva

$-174,3 \dots \text{kJ/mol}$, bet minimizējas līdz $\Delta G_{\text{eq2}} = \Delta G_{\text{min}} = -90,4 \dots \text{kJ/mol}$

sasniedzot stipras protolītiskas bāzes līdzsvara maisījumu $K_{\text{eq2}} = 10^{15,84} \dots$ produkti $\text{NH}_3\text{aq} + \text{H}_3\text{O}^+$

Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = C \cdot \alpha = 0,001 \cdot 0,1259 = 10^{-3,9} \dots \text{M}$; $\alpha = 10^{-3,9}/0,001 = 0,1259 \dots$; [ax²-bx-c-0NH4-CH3COO](#)

Nātrija hlorīda **NaCl** šķīdības konstante un disociācija 9. [lapas puse](#) :

NaCl šķīdība 36 g/100g uz simts gramiem ūdens ar [blīvumu](#) 1,203 g/mL ; w%=26,4706.....% ;

Viena litra šķīduma masa ar blīvumu 1,203 g/mL ir m_{šķ} = 1203.....g/L.

Cik reizes 136 g ietilpst 1203 gramos šķīduma N_{NaCl} = 1203 / 136 = 8,8456.....

$$m_{NaCl} = N_{NaCl} * 36 \text{ g/100g} = 8,8456 * 36 = 318,4416 \text{ g/L}$$

Mola masu **NaCl** ir summu no atoma masām: M_{NaCl} = M_{Na} + M_{Cl} = 23 + 35,5 = 58,5.....g/mol

Sāls **NaCl** molu skaits vienā litrā ir masa sāļi dalīta ar tās mola masu:

$$n_{NaCl} = m_{NaCl} / M_{NaCl} = 318,4416 / 58,5 = 5,4434 \text{ mol/L} ; C_{NaCl} = 5,4434 \text{ mol/L} ;$$

Ūdens masa m_{H2O} = m_{šķ} - m_{NaCl} = 1203 - 318,4 = 884,6.....g n_{H2O} = m_{H2O} / M_{H2O} = 884,6 / 18 = 49,142.....moli.

[Na⁺_{aq}] = [Cl⁻_{aq}] = 49,142 / 12 = 4,09517 M. Masas daļu procentos aprēķina masu sāļi dalot ar šķīduma masu

$$m_{NaCl} / m_{šķ} = 318,4416 / 1203 * 100\% = w\% = 26,4706 \text{.....}\%$$

Disociācijas pakāpe $\alpha = 4,0952 / 5,4434 = 75,2\%$ **kristālisks NaCl + Q => Na⁺_{aqua} + Cl⁻_{aqua} + ΔG**; un šķīdības konstante:

$$K_{šķ} = K_{eq} = [Na^+_{aq}] * [Cl^-_{aq}] / [NaCl_{aq}] = 4,0952 * 4,0952 / 1,3482 = 12,4393, \text{ as}$$

Hess law reactant completely converts to products free energy change negative:

$$\Delta G_{šķ} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{šķ}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(12,4393) = -6,25 \text{ kJ/mol},$$

Nedisociēta sāls neitrālas molekulas veidojas divos veidos: elektrostatiski un nepietiekamā ūdens koordinācijā.

1. **Elektrostatiski** pievelkoties joniem Debaja Hikeļa fizioloģisko 0,9% šķīdumu veido osmolāru koncentrāciju

C_{osm} = 0,305 M ar nātrija, hlorīda joniem un sāls neitrālām molekulām : **NaCl ⇌ Na⁺ + Cl⁻** vienā litrā 1000 mL .

C_{osm} = [Na⁺] + [Cl⁻] + [NaCl_{aq}] = i * C_M = 0,305 M. Izotoniskais koeficients i = 1 + α * (m - 1); m = 1 + 1 = 2 jonu skaits;

$$m_{NaCl} / m_{šķ} = m_{NaCl} / 1000 * 100\% = w\% = 0,9\%, \text{ jo blīvums ir } 1 \text{ g/mL} .$$

$$m_{NaCl} = 0,9\% * 1000 / 100\% = 9 \text{ g/L}; n_{NaCl} = m_{NaCl} / M_{NaCl} = 9 / 58,5 = 0,15385 \text{ mol/L} ;$$

$$C_{osm} = [Na^+] + [Cl^-] + [NaCl_{aq}] = i * C_M = (1 + \alpha(m-1)) * C_M = (1 + \alpha(2-1)) * 0,15385 = 0,305 \text{ M}.$$

Disociācijas pakāpe alfa parāda nedisociētās [NaCl_{aq}] daļas koncentrāciju 0,0027 M:

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

Fizioloģiskās šķīdības konstante ir Prigožina atraktors brīvās enerģijas minimums 0,9% **NaCl** šķīdumā:

$$K_{0,9\%} = [Na^+_{aq}] * [Cl^-_{aq}] / [NaCl_{aq}] = 0,15115 * 0,15115 / 0,0027 = 8,4616 \text{.....};$$

$$\Delta G_{min1} = \Delta G_{0,9\%} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{0,9\%}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(8,4616) = -5,294 \text{.....kJ/mol},$$

Endotermiskas un eksoerģiskas šķīdības Hesa $\Delta G_{Hess} = -9,15 \text{.....kJ/mol}$ brīvās enerģijas

izmaiņa ir negatīva, bet minimizējas $\Delta G_{min} = \Delta G_{0,9\%} = -5,294 \text{.....kJ/mol}$ fizioloģiskajā šķīdumā

vai piesātinātā šķīdumā $\Delta G_{šķ} = -6,25 \text{.....kJ/mol}$ sasniedzot līdzsvara maisījumu

$$K_{0,9\%} = [Na^+_{aq}] * [Cl^-_{aq}] / [NaCl_{aq}] = 8,4616 \text{.....vai } K_{šķ} = K_{eq} = 12,44 \text{.....}$$

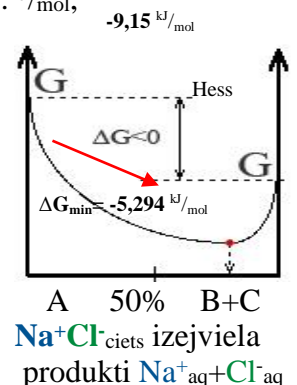
Šķīšanas Reakcija tiecas uz Prigožina atraktoru brīvās enerģijas izmaiņas minimums

ΔG_{min} . Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas fizioloģiskā šķīduma 0,9% vai

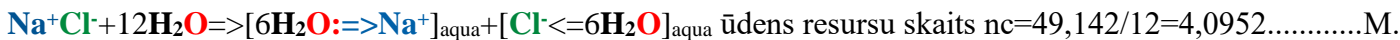
kristāla nātrija hlorīda **Na⁺Cl⁻ šķīšanas** līdzsvars.

Piezīme: Stiprie elektrolīti ir šķīstoši ar negatīvu izmaiņu $\Delta G < 0$ un lielāku par vienu konstanti $K_{eq} \gg 1$;

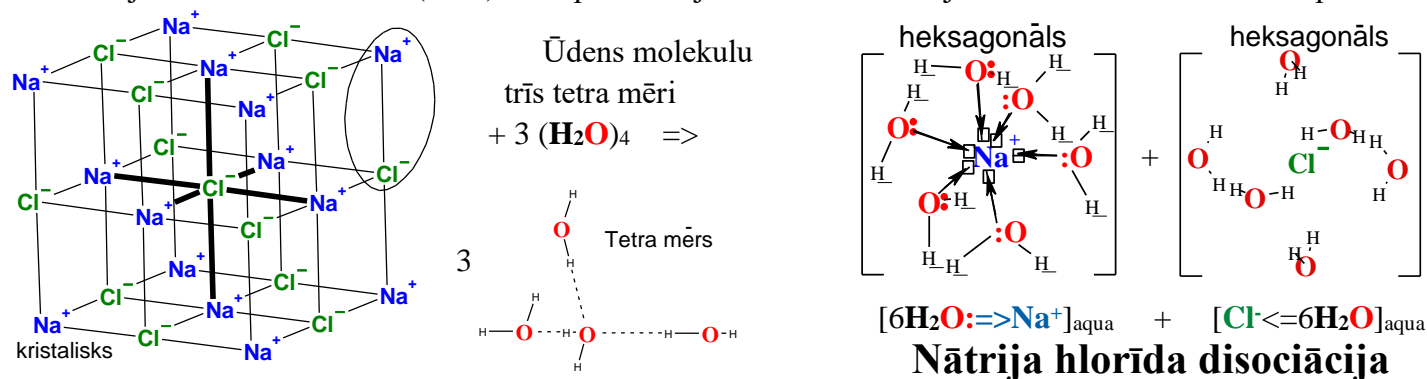
Vājie elektrolīti ar pozitīvu izmaiņu $\Delta G_{eq} > 0$ un $0 < K_{eq} < 1$ **endoerģiski** ir mazšķīstoši un nešķīstošie .



2. Otrais faktors **koordinēšanās** ap nātrija un hlorīda joniem piesātinājumā patērē 12 ūdens molekulas:



Na^+Cl^- izjauc trīs tetra mērus 3 $(\text{H}_2\text{O})_4$ dissipatīvi un joni saista koordinējot sešas ūdens molekulas kopā 12:



Daļa NaCl paliek nedisociētas neitrālas molekulas nepietiekamu ūdens resursu dēļ 49,142 moli.

Piesātināta nedisociēta $[\text{NaCl}] = 5,4434 - 4,0952 = 1,3482 \dots \text{M}$; disociācija $\alpha = 4,0952/5,4434 = 0,75 \dots 75,2 \%$;

$$K_{\text{šķ}} = [\text{Na}^+_{\text{aq}}] \cdot [\text{Cl}^-_{\text{aq}}] / [\text{NaCl}] = 4,0952 \cdot 4,0952 / 1,3482 = 12,4393 \dots$$

$$\Delta G_{\text{šķ}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{šķ}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(12,4393) = -6,25 \dots \text{kJ/mol}$$

Viela	$\Delta H_{\text{H}}^{\circ} / \text{kJ/mol}$	$\Delta S_{\text{H}}^{\circ} / \text{J/mol/K}$	$\Delta G_{\text{H}}^{\circ} / \text{kJ/mol}$
Na^+Cl^-	-411,12	72,00	-
Na_{aq}	-240,10	59,00	-
$\text{Cl}^-_{\text{aqua}}$	-167,2	56,50	-183,955
H_2O	-285,85	69,9565	-237,191
H_2O	-286,65	-453,188	-151,549
H_3O^+	-285,81	-3,854	-213,275

kristālisks $\text{Na}^+\text{Cl}^- + \text{Q} \Rightarrow \text{Na}^+_{\text{aqua}} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}} + \Delta G$; **endotermiska**.....

$$\Delta H_{\text{Hessa}} = \Delta H^{\circ}_{\text{Na}} + \Delta H^{\circ}_{\text{Cl}} - \Delta H^{\circ}_{\text{NaCl}} = -240,1 - 167,2 - (-411,12) = 3,82 \dots \text{kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hesa}} / T = -3,82 / 298,15 = -12,812 \dots \text{J/(mol K)}$$

$$\Delta S_{\text{Hesa}} = \Delta S^{\circ}_{\text{Na}} + \Delta S^{\circ}_{\text{Cl}} - \Delta S^{\circ}_{\text{NaCl}} = 59 + 56,50 - (72) = +43,5 \dots \text{J/mol/K}$$

$$\Delta G_{\text{Hessa}} = \Delta H_{\text{Hessa}} - T \Delta S_{\text{Hessa}} = 3,82 - 298,15 \cdot 0,0435 = -9,15 \dots \text{kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{Hessa}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -12,812 + 43,5 = 30,688 \dots \text{J/mol/K}$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{kopējā}} = 30,688 \cdot 298,15 = 9,15 \dots \text{kJ/mol}$$

saistīta zaudēta brīvā enerģija

Atšķaidītā, fizioloģiskā šķīdumā koordinācijas skaitlis ar H_2O molekulām papildīts Na^+ jonam 6 un Cl^- jonam 6.

1) kristāla nātrija hlorīda Na^+Cl^- sadalīšanās pozitīvos Na^+ katjonus un negatīvos Cl^- anjonus,

2) Tetramēram $(\text{H}_2\text{O})_4$ izirstot joni $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ hidratējas ar ūdens molekulām koordinācijā seši.

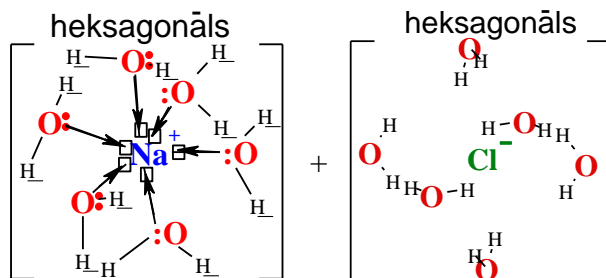
Kristāls nātrija hlorīds šķīst ūdenī:



Šķīdības disociācijas Hesa brīva enerģijas $\Delta G = -9,15 \text{ kJ/mol}$

izmaiņa negatīva dissipatīvi sadalot jonus kristālu un process

šķīšana **ūdenī** reakcija patvaļīga, labvēlīga.



Siltums akumulējas produktos **endotermiski** $\Delta H_{\text{Hessa}} = +3,82 \text{ kJ/mol}$ ar dzesējošu efektu. Siltma izkļiede negatīva

$$\Delta S_{\text{izkļiede}} = -12,812 \text{ J/(mol K)}, \text{ bet hidratācija ar ķīmiskās enerģijas izkļiedi pozitīvu } \Delta S_{\text{hidratācijas}} = 43,5 \text{ J/(mol K)}$$

Kopējā entropijas izmaiņa procesā ir pozitīva $+30,688 \text{ J/(mol K)}$ dissipatīvi sadalot kristālu jonus $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Kopējā ΔH izmaiņu divu procesu summa $\Delta H_{\text{Hessa}} = \Delta H_{\text{sadalīšana}} + \Delta H_{\text{hidratācija}} = 3,82 \text{ kJ/mol}$ **endotermiska** pozitīva,

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 un mazāks pēc absolūtās vērtības tā pēc summa pozitīva 3,82.

Sāls reakcija ar **ūdeni** ir **endotermiska** $\Delta H_{\text{Hessa}} = 3,82 \text{ kJ/mol}$. To izmanto kūstoša ledu maisījumā, lai pazeminātu temperatūru līdz -12°C . Saldēšanu izraisa pozitīvā ΔH_{Hessa} vērtība 3,82 kJ/mol summā $\Delta H_{\text{sadalīšana}} + \Delta H_{\text{hidratācija}}$

Nātrija acetāta $\text{CH}_3\text{COONa}_s + 8\text{H}_2\text{O} \Rightarrow [6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}^+]_{\text{aq}} + [2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OOCCH}_3]_{\text{aq}}$ šķīdums un disociācija

Šķīdība $50,4 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$, blīvums $1,26 \text{ g}/\text{mL}$, $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 5,3944 \text{ mol}/\text{L}$; $w\% = 36,1\%$

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

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

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

Mola masu aprēķina kā summu no atoma masām:

$$M_{\text{CH}_3\text{COONa}} = M_{\text{Na}} + M_{\text{CH}_3\text{COO}} = 23 + 24 + 32 + 3 = 82 \dots \text{g}/\text{mol}$$

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

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

Ūdens masa litrā $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{šķ}} - m_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 1260 - 1320,34 = -60,34 \dots \text{g}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = -60,34 / 18 = -3,3522 \dots \text{moli}$$

Masas daļu procentos aprēķina masu sāļi dalot ar šķīduma masu

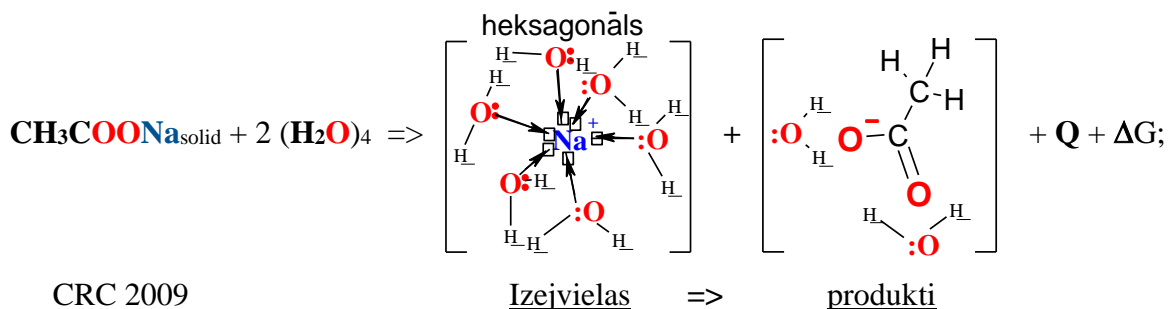
$$m_{\text{CH}_3\text{COONa}} / m_{\text{šķ}} = 1320,34 / 1260 * 100\% = w\% = 105,26 \dots \%$$

Pilnīgi disociējot jonus ideālā šķīdumā ar $6\text{H}_2\text{O}$ un $2\text{H}_2\text{O}$ koordinētiem nātrija joniem un acetāta joniem **kristālisks** $\text{CH}_3\text{COONa}_s \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ cietas tīras vielas mol daļa ir viens $[\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{solid}} = 1$ un šķīdības konstante: $K_{\text{šķ}} = K_{\text{eq}} = [\text{Na}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,1493 * 5,1493 = 26,515 \dots$ ir jonu reizinājums sasniedzot Prigožina atrektoru līdzsvara brīvās enerģijas izmaiņas minimumu negatīvu:

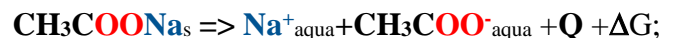
Termodinamiski labvēlīgā šķīdības konstante labvēlīgam līdzsvaram

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

Piesātināta šķīduma ūdens resursi koordinācijai 8 ir pietiekoši: $n_c = n_{\text{H}_2\text{O}} / 8 = 3,3522 / 8 = 0,4190 \dots \text{moli}$



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



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

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

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

$$\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{izkļiedāta}} = 58,02448 + 21,3 = 79,32448 \dots \text{J}/\text{mol}/\text{K};$$

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

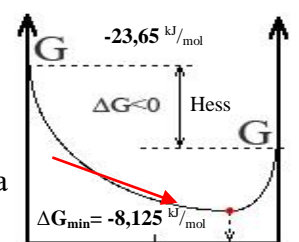
$$2. \Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{CCOO}^-} + \Delta S^\circ_{\text{Na+aq}} - \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{CCOO Na}} = 59 + 85,3 - 123 = 144,3 - 123 = 21,3 \dots \text{J}/\text{mol}/\text{K} \text{ eksoerģiska} \dots$$

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = -17,3 - 298,15 \cdot 0,0213 = -23,65 \dots \text{kJ}/\text{mol}; T \cdot \Delta S_{\text{kopējā}} = 79,32448 \cdot 298,15 = 23,65 \dots \text{kJ}/\text{mol};$$

Eksotermiskas un eksoerģiskas $\text{CH}_3\text{COONa}_s$ šķīdības reakcijas Hesa brīvās enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} negatīva $-23,65 \dots \text{kJ}/\text{mol}$, bet minimizējas līdz

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -8,125 \dots \text{kJ}/\text{mol} \text{ piesātinājumā ar ūdens koordināciju 8}$$

maisījumā sasniedzot līdzsvara konstanti $K_{\text{eq}} = 26,515 \dots$. Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars. Maisījumā izejviela ir **kristāliska**



A 50% B+C
 $\text{CH}_3\text{COONa}_s$
 $\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$

12. [lapas puse](#)

un produkti jonu formā

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

Dati tabulās: Šķīdība $39,5 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$, blīvums $1,3536 \text{ g}/\text{mL}$,

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

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

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

Mola masu aprēķina kā summu no atoma masām: $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = M_{\text{NH}_4} + M_{\text{Cl}} = 14 + 4 + 35,5 = 53,5 \dots \text{g}/\text{mol}$.

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

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = m_{\text{NH}_4\text{Cl}} / M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 383,2764 / 53,5 = 7,164 \dots \text{mol}/\text{L}; \quad C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 7,164 \dots \text{mol}/\text{L};$$

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

Masas daļu procentos aprēķina masu sālij dalot ar šķīduma masu

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

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

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

izejvielas $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} + \text{Q} \Rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{\text{aqua}} + \Delta G$ produkti;

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

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

$$3. \Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$$

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

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

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

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

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

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

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

Termodinamiski labvēlīgs Hesa šķīdība ūdenī.

Pilnīgi disociēta šķīdības konstante ir $K_{\text{dis}} = [\text{NH}_4^+_{aq}] * [\text{Cl}^-_{\text{aqua}}] = 7,164 * 7,164 = 51,32 \dots$

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

$$[\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aqua}}] = [\text{NH}_4^+_{aq}] * [\text{Cl}^-_{\text{aqua}}] / K_{\text{skHess}} = 51,323/22,8 = 2,251 \dots \text{mol}/\text{L},$$

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

$$[\text{NH}_4^+_{(aq)}] = [\text{Cl}^-_{\text{aqua}}] = 7,164 - 2,251 = 4,913 \dots \text{mol}/\text{L},$$

$$\text{Labvēlīgā šķīdības konstantes vērtība ir: } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = 4,913 * 4,913 / 2,251 = 10,723 \dots$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10,723) = -5,881 \dots \text{kJ}/\text{mol},$$

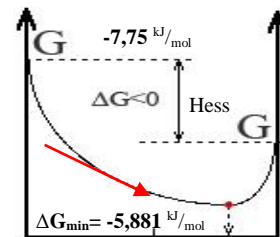
Endotermiskas un eksoerģiskas $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ disociācijas Hesa brīvās enerģijas izmaiņa

$$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G_{\text{disociācija}} = -7,75 \dots \text{kJ}/\text{mol} \text{ negatīva, bet minimizējas}$$

$$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = -5,881 \dots \text{kJ}/\text{mol}$$

$$\text{maisījumā sasniedzot līdzsvaru } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{aqua}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aqua}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{aqua}}} = 10,723 \dots$$

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



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

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

Dihidrogenfosfāta NaH_2PO_4 un Na_2HPO_4 sāls šķīdība un protolītiskā pāra reakcija ar ūdeni

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ šķīdība 94,9 (73) g/100g, blīvums 1,32 g/mL; $w\% = 73 \text{ g} / 194,9 \text{ g} * 100\% = 37,455\%$;

Viena litra šķīduma masa ar blīvumu 1,32 g/mL ir $m_{\text{šķ}} = 1320 \text{ g/L}$

Cik reizes 194,9 g ietilpst 1320 gramos šķīdumā $1320/194,9 = 6,7727$ reizes

Nātrija dihidrogenfosfāta masa litrā $m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 6,7727 * 94,9 \text{ g} = 642,72923 \text{ g/L}$

$M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = (M_{\text{Na}} + M_{\text{P}} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{H}_2}) + M_{2\text{H}_2\text{O}} = (23 + 31 + 4 * 16 + 2) + 2 * 18 = 156 = 120 \text{ g/mol} + 36 \text{ g/mol}$

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

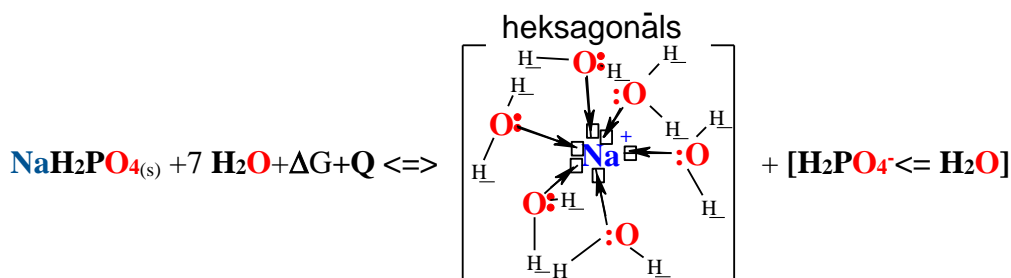
$n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} / M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 642,72923 / (120 + 36) = 4,12 \text{ mol/L}$; $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 4,12 \text{ mol/L}$;

Ūdens $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{šķ}} - m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 1320 - 642,72923 = 677,27077 \text{ g}$; $n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 677,27077 / 18 = 37,62615 \text{ mol}$

Piesātināta šķīdumā ūdens koordinācijai resursi 7 ir pietiekami: $n_c = n_{\text{H}_2\text{O}} / 7 = 37,62615 / 7 = 5,37516 \text{ mol}$

Masas daļu procentos aprēķina masu sālī dalot ar šķīduma masu

$m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{šķ}} = (4,12 * 156) / 1320 * 100\% = 49,05\%$;



Termodinamiski labvēlīga Hesa šķīšanas ūdenī.

Pilnīgi disociēta šķīdības konstante ir $K_{\text{šķ}_{\text{eq}1}} = [\text{Na}^+_{\text{aq}}] * [\text{H}_2\text{PO}_4^-_{\text{aq}}] = 4,12 * 4,12 = 16,9744$

$\Delta G_{\text{šķ}_{\text{eq}1}} = -R * T * \ln(K_{\text{šķ}_{\text{eq}1}}) = -8,3144 * 298,15 * \ln(16,9744) = -7,02 \text{ kJ/mol}$

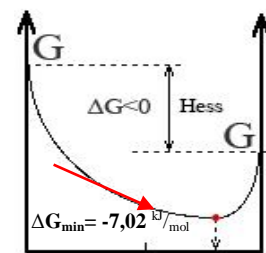
Minimālā koordinācija ar ūdeni 7 no pieejamiem ūdens resursiem $45,8667/7 = 6,55231$ moli ir pietiekami pilnīgai izšķīdinātā sāls koncentrācijas 4,12 M koordinācijai.

Eksoerģiskas $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s)$ šķīdības konstantes reakcijas Hesa brīvās enerģijas izmaiņa

$\Delta G_{\text{šķ}_{\text{Hess}1}} = \text{???} \text{ kJ/mol}$ negatīva (nav datu par $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s)$), bet minimizējas

$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{šķ}_{\text{eq}1}} = -7,02 \text{ kJ/mol}$ maisījumā

sasniedzot šķīdības līdzsvaru $K_{\text{e}_{\text{šķ}_{\text{eq}1}}} = [\text{Na}^+_{\text{aq}}] * [\text{H}_2\text{PO}_4^-_{\text{aq}}] = 4,12 * 4,12 = 16,9744$



Maisījumā ir cietā kristāliska izejviela $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s)$ un produkti $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-_{\text{aq}}$

Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara maisījumā. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

Nātrija hidrogenfosfāta Na_2HPO_4 šķīdības līdzsvars un reakcija ar ūdeni

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad 11,8 \text{ g}/100\text{g}, \text{ blīvums } 1,05 \text{ g}/\text{mL}; w\% = 5,82 \%$$

Viena litra šķīduma masa ar blīvumu $1,05 \text{ g}/\text{mL}$ ir $m_{\text{šķ}} = 1050 \dots\dots\dots \text{g}/\text{L}$.

Cik reizes $111,8 \text{ g}$ $1050/111,8 = 9,392$ ietilpst 1050 gramos šķīdumā

Nātrija hidrogenfosfāta masa litrā $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 9,392 \cdot 11,8 \text{ g} = 110,826 \dots\dots\dots \text{g}/\text{L}$.

$$M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = (2M_{\text{Na}} + M_{\text{P}} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{H}}) + 7 M_{\text{H}_2\text{O}} = (2 \cdot 23 + 31 + 4 \cdot 16 + 1) + 7 \cdot 18 = 142 \dots\dots\dots \text{g}/\text{mol} + 126 \dots\dots\dots \text{g}/\text{mol}$$

$$w_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 1,0000 = 0,5298507(\text{Na}_2\text{HPO}_4) + 0,470149254(7\text{H}_2\text{O})$$

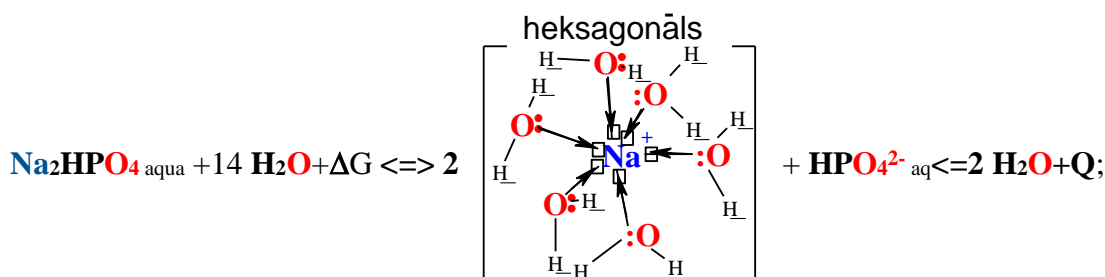
Sāls molu skaits vienā litrā ir masa sāļi dalīta ar tās molmasu $142 + 126 = 268 \dots\dots\dots \text{g}/\text{mol}$:

$$n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 110,826 / 268 = 0,4135 \text{ mol}/\text{L}; C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,4135 \dots\dots\dots \text{mol}/\text{L};$$

Ūdens $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1100 - 110,826 + 110,826 \cdot 0,47015 = 1041,3$ grami; $n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 1041,3 / 18 = 57,85$ moli;

Piesātināta šķīdumā ūdens koordinācijai resursi 16 ir pietiekami: $n_c = n_{\text{H}_2\text{O}} / 16 = 57,85 / 16 = 3,616 \dots\dots\dots \text{mol}$.

Masas daļu procentos $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{šķ}} = (116,1 - 110,826 \cdot 0,47015) / 1100 \cdot 100\% = 5,82 \%$;



Termodinamiski $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s)$ nelabvēlīga Hesa šķīdība ūdenī.

Pilnīgi disociēta šķīdības konstante ir $K_{\text{šķ}_{\text{eq}}} = [\text{Na}^+]^2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] = (0,4135 + 0,4135)^2 \cdot 0,4135 = 0,2828$

$$\Delta G_{\text{sp}_{\text{eq}2}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{sp}_{\text{eq}2}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(0,2828046415) = 3,131 \text{ kJ}/\text{mol}.$$

Nepieciešamā ūdens koordinācija ir 14 no pieejamiem ūdens resursiem $57,85 / 16 = 3,616 \dots\dots\dots \text{moli}$

ūdens koncentrācija ir pārākumā Hesa pilnīgai pārvērtībai sāls resursos $0,4135 \text{ M}$ papildīti:

Endoerģiskas $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s)$ šķīdības reakcijas Hesa brīvās enerģijas izmaiņa

$\Delta G_{\text{šķ}_{\text{Hess}}} = +???? \dots\dots\dots \text{kJ}/\text{mol}$ pozitīva (nav datu par $\text{Na}_2\text{HPO}_4(s)$), bet minimizējas

$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{šķ}_{\text{eq}}} = 3,131 \dots\dots\dots \text{kJ}/\text{mol}$ maisījumā

sasniedzot disociācijas līdzsvaru $K_{\text{šķ}_{\text{eq}}} = [\text{Na}^+]^2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] = 0,2828 \dots\dots\dots$

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

sasniegšana. Brīvās enerģijas izmaiņas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars.

Šķietamā līdzsvara konstante $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{solid}) + \Delta G \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{Q}$;

Trīs produktu koncentrācijas mol daļās pret summu

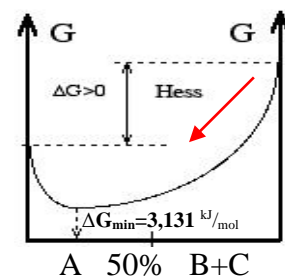
$$[\text{H}_2\text{O}] + 2 \cdot [\text{Na}^+] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 57,85 + 3 \cdot 0,4135 = 59,0905 \text{ M}$$

$[\text{Na}^+] / [\text{H}_2\text{O}] = [\text{Na}^+] / 59,0905$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / 59,0905$. Cietas vielas

mol daļa ir viens $[\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{solid})] = 1 \dots\dots\dots$ un ūdens mol daļa ir $[\text{H}_2\text{O}] / 59,0905 = 57,85 / 59,0905 = 0,978 \dots\dots\dots$

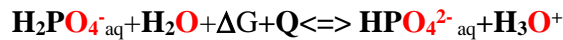
$$K_{\text{šķ}_{\text{eq}2}} = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{aqua}}^2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{55,09^3} = ((0,4135 + 0,4135)^2 \cdot 0,4135) / 55,9^3 = 1,619 \cdot 10^{-6} \dots\dots\dots;$$

$$\Delta G_{\text{šķ}_{\text{eq}2}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{šķ}_{\text{eq}2}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,619 \cdot 10^{-6}) = 33,05 \text{ kJ}/\text{mol} \dots\dots\dots \text{kJ}/\text{mol}.$$



$\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ kristāliska izejviela produkti $2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$

Dihidrogenfosfāta deprotonēšanas ar ūdens molekulu protolīzes līdzsvars.



Viela	$\Delta H^\circ_{\text{Hess}}$, kJ/mol	$\Delta S^\circ_{\text{Hess}}$, J/mol/K	$\Delta G^\circ_{\text{H}}$ kJ/mol
OH⁻	-230,015	-10,9	-157,2
H₃O⁺	-285,81	-3,854	-3,854
H₂O	-285,85	69,9565	-237,191
H₂O	-286,65	-453,188	-151,549
H₂PO₄⁻	-1296,3	90,4	-1130,2
H₂PO₄⁻	-1302,6	92,5	-1137,3
HPO₄²⁻	-1292,14	-33,47	-1089,28
HPO₄²⁻	-1298,89	-810,792	-1057,143
Na⁺ aqua	-240,1	59	-

CRC 2010

- $\Delta H_{\text{Hess}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{izejvielas}}$
- $\Delta S_{\text{Hess}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{produkti}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{izejvielas}}$
- $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}}$ **endotermiska**.....

1. $\Delta H_{\text{Hess}} = \Delta H^\circ_{\text{HPO}_4^{2-}} + \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 10,5 \dots \text{kJ/mol}$
 $= -1292,14 - 285,81 - (-1302,6 - 285,85) = 10,5 \dots \text{kJ/mol}$

2. $\Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -\Delta H_{\text{Hess}} / T = -10,52 / 298,15 = -35,2 \dots \text{J/(mol K)}$

Protolīzes entalpija ir pozitīva, kas norāda uz siltuma patērēšanu, akumulēšanu produktos **endotermiski** dzesējot apkārtējo vidi.

Protolīzes entropija ir negatīva, jo brīvās enerģija akumulējas, uzkrājas produktos **HPO₄²⁻ aq + H₃O⁺**.....

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

Protolīzes disociācijas brīva enerģijas izmaiņa ΔG_{Hess} ir **endoerģiska, nelabvēlīga**.....:

$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \cdot \Delta S_{\text{Hess}} = 10,5 - 298,15 \cdot (-0,199784) = 70,0 \dots \text{kJ/mol}$

Entropiju summa ir negatīva, jo brīvā enerģija akumulējas, uzkrājas produktos **HPO₄²⁻ aq + H₃O⁺**.....

3. $\Delta S_{\text{kopējā}} = \Delta S_{\text{Hess}} + \Delta S_{\text{izkļiedēta}} = -199,784 - 35,2 = -234,984 \dots \text{J/(mol K)}$

Saistītā brīvā enerģija produktos attiecībā pret apkārtējo vidi ir negatīva no apkārtējās vides zaudēta:

$T \cdot \Delta S_{\text{kopējā}} = -234,984 \text{ J/mol/K} \cdot 298,15 \text{ K} = -70,0 \dots \text{kJ/mol}$; : Termodinamiskais process nelabvēlīgs .

Dihidrogenfosfāta **H₂PO₄⁻** aq vājas skābes pK_a=7,199 nelabvēlīga klasiskā konstante **K_a** = 10^{-7,199}.

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

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

$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(1,144 \cdot 10^{-9}) = 51,0 \dots \text{kJ/mol}$,

Endotermiskas un endoerģiskas **H₂PO₄⁻** protolīzes reakcijas Hesa brīvā enerģijas izmaiņa

pozitīva $\Delta G_{\text{protolīze}} = 70,0 \dots \text{kJ/mol}$,

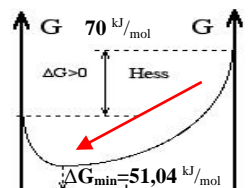
bet minimizējas līdz $\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 51,0 \dots \text{kJ/mol}$

maisījumā sasniedzot līdzsvaru $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{aqua}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,144 \cdot 10^{-9} \dots$

Lešatļeje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min} sasniegšana līdzsvara maisījumā.

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

Vājas skābes nelabvēlīgs līdzsvars draudzīgs fizioloģiskai pH=7,36 vērtībai



A+B 50% C+D
H₂PO₄⁻ aq + H₂O
 izejvielas produkti .
HPO₄²⁻ aq + H₃O⁺

Cilvēka organismā šķīstošie vājie elektrolīti ir skābes: dominējošās bikarbonāta, dihidrogen fosfāta un klusējošās pH=7,36 neietekmējošās karbonskābes, aminoskābes, protonēti amīni un olbaltumvielas:

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

Karbonskābes - COOH disociācijas-protolīzes termodinamika

Etiķskābes šķīduma deprotonēšanas protolīze: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \Delta G \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Q}$;

Klasisko konstanti dala ar $[\text{H}_2\text{O}]$: $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = K_a / [\text{H}_2\text{O}] = 1,76 \cdot 10^{-5} / 55,3 = 10^{-6,497} \dots\dots\dots$



Izejvielu un produktu standarta entalpijas, entropijas un brīvās Gipsa enerģijas lielumi:

Viela	$\Delta H^\circ_{\text{H}}, \text{kJ/mol}$	$\Delta S^\circ_{\text{H}}, \text{J/mol/K}$	$\Delta G^\circ_{\text{Hess}}, \text{kJ/m}$ o
H ₃ O ⁺	-285.81	-3.854	-213,275
H ₃ CCOO ⁻	-486	85.3	85.3
CH ₃ COO ⁻ _{aq}	-486,836	-822,3	-241,663
H ₂ O	-285.85	69.9565	69.9565
H ₂ O	-286,65	-453,188	-151,549
H ₃ C-COOH	-484,09	159,83	-531,743



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

Protolīzes disociācijas brīva enerģijas izmaiņa

Hesa likumā ΔG_{Hess} ir:

$\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta H_{\text{Hess}} - T \Delta S_{\text{Hess}} = -1,87 + 298,15 \cdot 0,1483405 = 42,3577 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$ **endoerģiska**.....

Gibsa brīvās enerģijas izmaiņa ir pozitīva un disociācija ūdens šķīdumā vājai skābei ir neliela.

Neliela **eksotermiska** siltuma izdalīšana izkļiedējas apkārtējā vidē:

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

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

Protolīzes entropija ir negatīva, kas norāda uz endoerģisku brīvās enerģijas akumulēšanos produktos.

2. $\Delta S_{\text{Hess}} = \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{CCOO}^-} + \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = 85,3 - 3,854 - (69,9565 + 159,83) = 81,446 - 229,7865 = -148,3405 \dots\dots\dots \text{J/mol/K}$

Kopējā entropiju summa negatīva un norāda uz endoerģisku brīvās enerģijas akumulēšanos produktos.:

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

Saistītā brīvā enerģija produktos attiecībā pret apkārtējo vidi ir negatīva no apkārtējās vides zaudēta:

$T \cdot \Delta S_{\text{kopējā}} = -142,0685 \text{ J/K/mol} \cdot 298,15 \text{ K} = -42,3577 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$.

Līdzsvarā tiek sasniegts brīvās enerģijas izmaiņas minimums vielu maisījuma sastāvam izteiksmē:

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

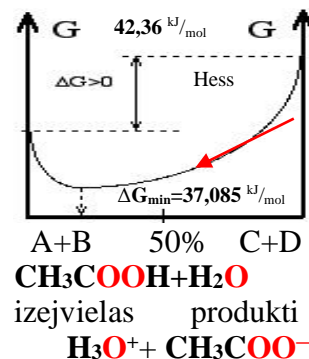
$\Delta G_{\text{eq}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}}) = -8,3144 \cdot 298,15 \cdot \ln(10^{-6,497}) = 37,085 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$,

Eksotermiskas un endoerģiskas etiķskābes protolīzes reakcijas Hesa brīvās enerģijas

izmaiņa $\Delta G_{\text{Hess}} = \Delta G_{\text{protolīze}} = 42,36 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$ pozitīva, bet minimizējas maisījumā

$\Delta G_{\text{min}} = \Delta G_{\text{eq}} = 37,085 \dots\dots\dots \text{kJ/mol}$ sasniedzot līdzsvaru

$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = 10^{-6,497}$. Klasiskā konstante iekļauj ūdens koncentrāciju

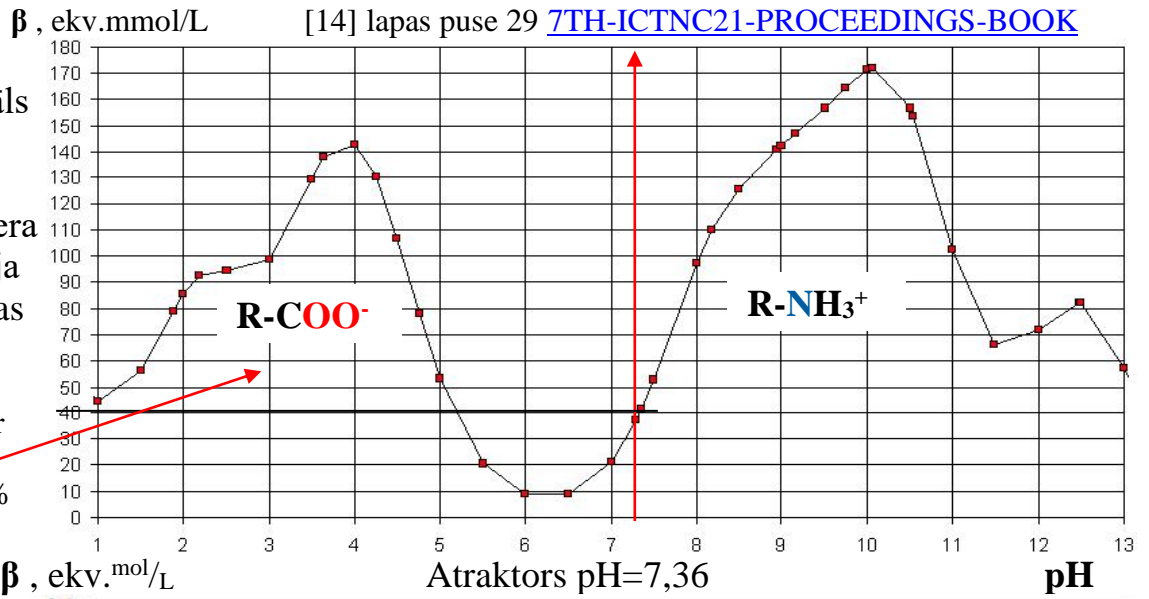


reizinājumā $K_a = K_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{nedis}}} = 10^{-6,497} \cdot 55,3 = 10^{-4,76} \dots\dots\dots$; izejvielas produkti
H₃O⁺ + CH₃COO⁻

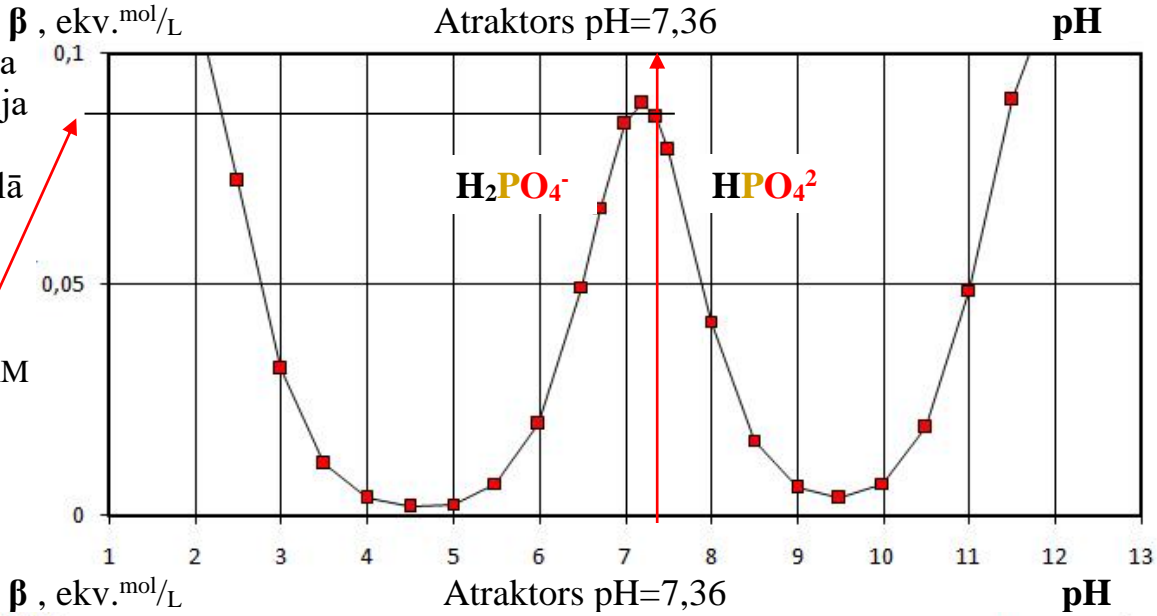
Lešatelje princips ir Prigožina atraktora brīvās enerģijas izmaiņas minimuma ΔG_{min}

sasniegšana. Brīvās enerģijas minimuma sasniegšanā iestājas līdzsvars. 14. [lapas puse](#)

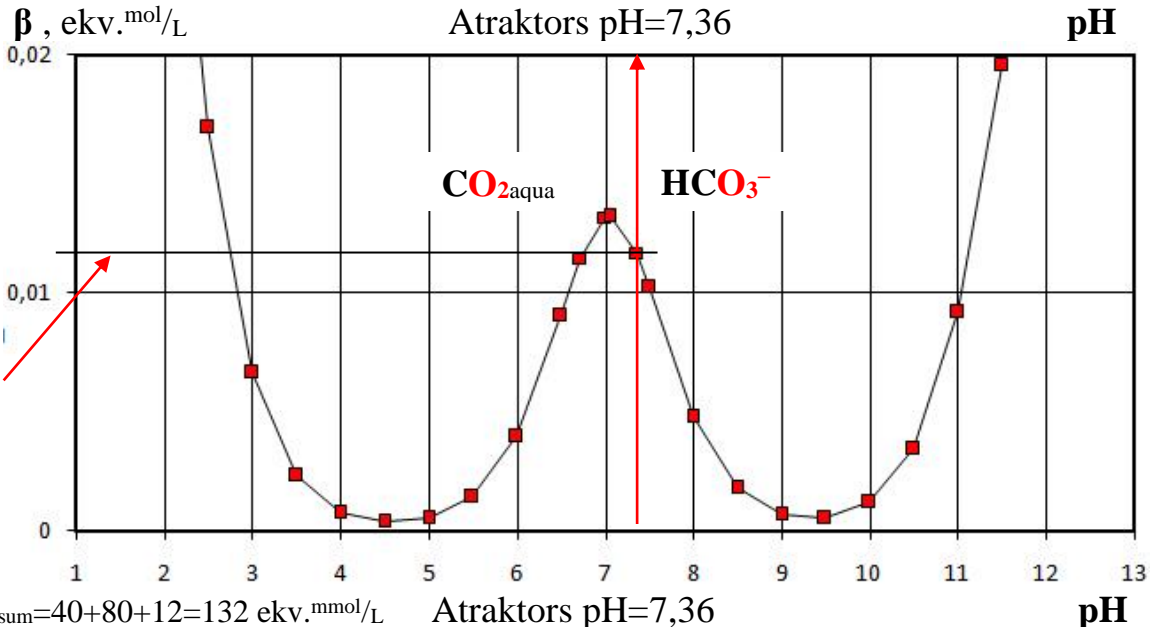
Olbaltumvielu
 bufera klusais intervāls
 no **pH=6** līdz 7,36 .
 23 tūkstoš dažādu
 molekulu kopējā bufera
 šķīduma koncentrācija
 $C_{\text{buffer}}=135 \text{ mM}$ grupas
 3 mM muskuļos.
 Bufertkapacitāte
 fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$ ir
 $\beta = 40 \text{ mM}$
 $30,3 \% = 40/132 * 100 \%$



Kopējā fosfātu bufera
 sistēmas koncentrācija
 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$
 muskuļa šūnu citosolā
 ir $C_{\text{buffer}}=0,155 \text{ M}$
 Bufertkapacitāte
 fizioloģiskajā
 $\text{pH}=7,36$ ir
 $\beta = 80 \text{ mM}$
 $66,6 \% = 80/132 * 100\%$



Kopējā bikarbonāta
 bufera sistēmas
 koncentrācija
 $[\text{CO}_{2\text{aqua}}] + [\text{HCO}_3^-]$
 asins plazmā ir
 $C_{\text{buffer}}=0,023 \text{ M}$
 Bufertkapacitāte
 fizioloģiskajā $\text{pH}=7,36$
 ir $\beta = 12 \text{ mM}$
 $9,1 \% = 12/132 * 100\%$
 Summārā



bufertkapacitāte $\beta_{\text{sum}}=40+80+12=132 \text{ ekv.mmol/L}$ Atraktors $\text{pH}=7,36$

Zīmējums 3. Muskuļu šūnu citosolā. Bufera kapacitāte pie pH vērtībām no 1 līdz 13. Bufera kapacitāte pie Atraktora $\text{pH}=7,36$ vērtības divām dominējošām fosfata , bikarbonāta, kopējā olbaltumu bufera kapacitāte.

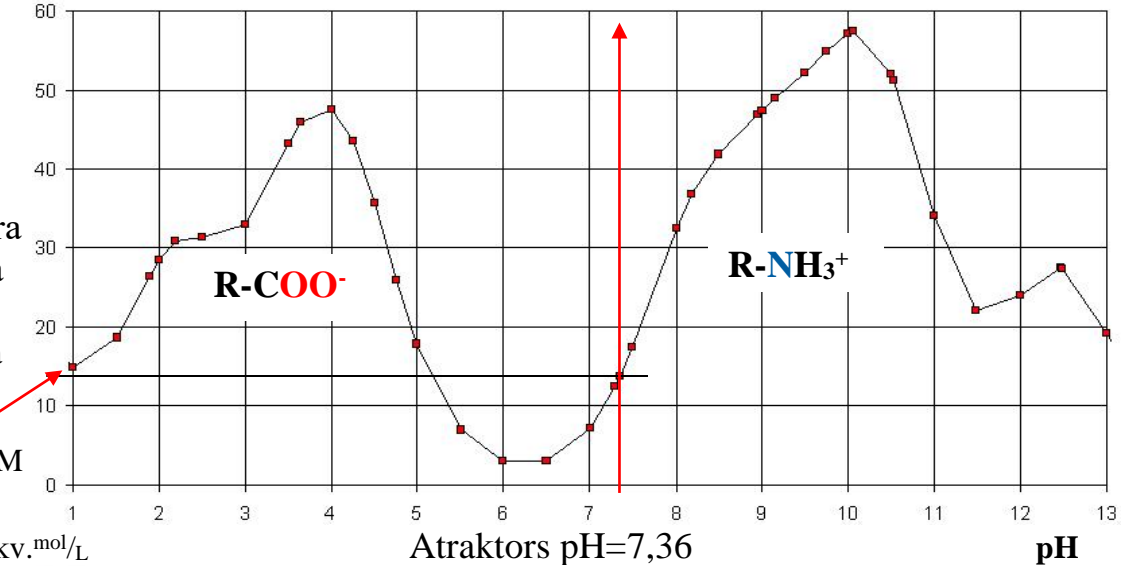
Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā olbaltumi + fosfāti + bikarbonāts:
 pie $\text{pH}=7,36$ olbaltumi + $([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]) + ([\text{CO}_{2\text{aqua}}] + [\text{HCO}_3^-])$,
 kopējā bufera kapacitāte: $100\% = 30,3\% + 66,6\% + 9,1\%$.

Bufertkapacitāte skābes Δn_{sk} vai bāzes Δn_{b} ekvivalentmoli / vienā Litrā izmainot par vienu vienību $\Delta \text{pH}=\pm 1$

Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā summā stabils $\text{pH}=7,36$ atraktors veido muskuļu šūnu citosolā molekulu funkcionālo aktivitāti, ladētas grupas **R-COO⁻**, **R-NH₃⁺**, **HPO₄²⁻**, **R-PO₄²⁻**, **HCO₃⁻**.

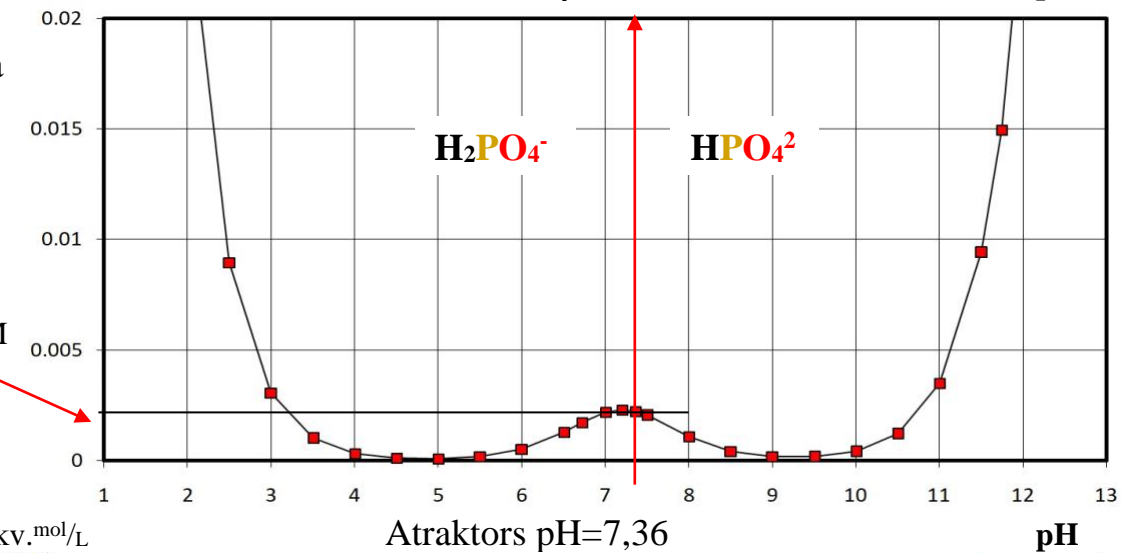
Olbtumvielu bufera klusais intervāls no **pH=6 līdz 7,36**. 23 tūkstoš dažādu olbtumvielu molekulu kopējā bufera šķīduma koncentrācija $C_{buffer}=45$ mM grupas 1 mM albumina Bufera kapacitāte fizioloģiskajā pH=7,36 ir

$\beta = 12$ mM
 $46,16\% = 12/26 * 100\%$



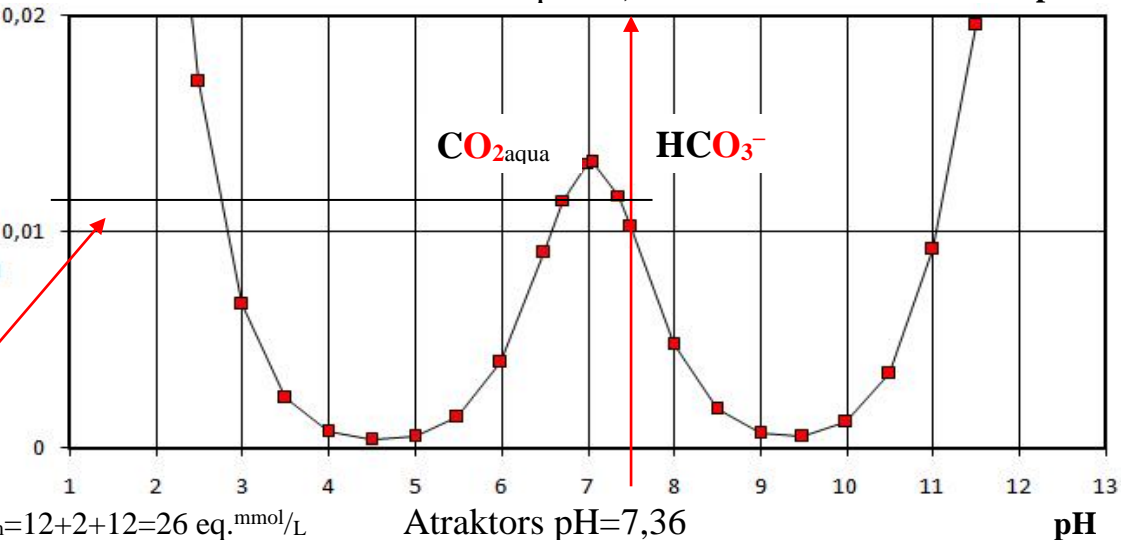
Kopējā fosfātu bufera sistēmas koncentrācija $[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}]$ muskuļa šūnu citosolā ir $C_{buffer}=0,004$ M. Buferkapacitāte fizioloģiskajā pH=7,36 ir

$\beta = 2$ mM
 $7,7\% = 2/26 * 100\%$



Kopējā bikarbonāta bufera sistēmas koncentrācija $[CO_{2aqua}] + [HCO_3^-]$ asins plazmā ir

$C_{buffer}=0,023$ M
 Buferkapacitāte fizioloģiskajā pH=7,36 ir $\beta = 12$ mM
 $46,15\% = 12/26 * 100\%$



buferkapacitāte $\beta_{sum} = 12 + 2 + 12 = 26$ eq. mmol/L

Zīmējums 4. Ekstra celulārā telpā asins plazmā. Bufera kapacitāte pie pH vērtībām no 1 līdz 13. Bufera kapacitāte pie Atraktora pH=7.36 vērtības divām dominējošām fosfātu, bikarbonāta, olbaltumu bufera kapacitāte.

Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā olbaltumi + fosfāti + bikarbonāts:
 kopējā bufera kapacitāte pH=7,36 $olbaltumi + ([H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}]) + ([CO_{2aqua}] + [HCO_3^-])$.

kopējā bufera kapacitāte: $100\% = 46,15\% + 7,7\% + 46,15\%$.

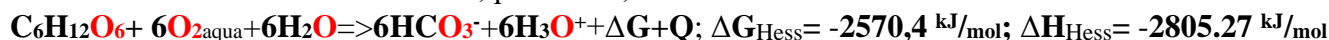
Buferkapacitāte skābes Δn_{sk} vai bāzes Δn_b ekvivalentmoli / vienā Litrā izmainot par vienu vienību $\Delta pH = \pm 1$

Trīs bufera sistēmas cilvēka organismā stabils daudzfunkcionāls atraktors pH=7,36 veido ekstra celulāri, asins plazmā funkcionālo aktivitāti, ladētas grupas **R-COO-**, **R-NH3+**, **HPO42-**, **R-PO42-**, **HCO3-** olbaltumvielu, aminoskābju, nukleīnskābju, ogļhidratu, vitamīno, koenzīmu molekulās ar apzīmējumu **R**.

Sintēzes un dekompozīcijas reakcijas četri veidi bioķīmijā

1. EKSOTERMISKA, EKSOERĢISKA SADALĪŠANAS REAKCIJA BIOOKSIDĒŠANA un HIDROLĪZE

Oksidoreduktāzes E.1 klases enzīmi, piemēram, oksidatīva fosforilēšana :



E.3 klases hidrolāzes enzīmi gremošanā, polimēru degradēšana, peptidāzes: eksoerģiska eksotermiska:



Reakciju vispārīgā veidā var uzrakstīt kā:

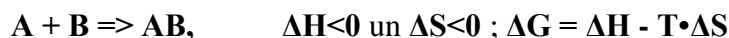


Var redzēt, ka pirmā komponente ΔH ir negatīva. ΔS ir pozitīvs, bet ar mīnusa zīmi pirms saskaitāmā, otrā komponente $-\text{T} \cdot \Delta\text{S}$ arī ir negatīva. Tas nozīmē, ka ΔG vienmēr ir negatīvs šī veida reakcijās.

Secinājums: Eksotermiska sadalīšanās reakcija ir patvaļīga jebkuros apstākļos.

2. EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJA

EKSOTERMISKA SINTĒZES REAKCIJU vispārīgā veidā var uzrakstīt kā:



pirmā komponente ΔH izteiksmē ir negatīva, bet otrā ir pozitīva (ΔS ir negatīvs, bet ar mīnusa zīmi). Tā kā viena komponente ir pozitīva, bet otra negatīva, rezultāts ΔG ir negatīvs, ja negatīvā komponenta ΔH absolūtā vērtība ir lielāks par pozitīvo komponentu ($-\text{T} \cdot \Delta\text{S}$):

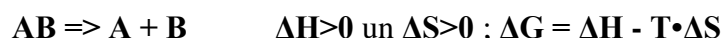
$$|\Delta\text{H}| > |\text{T} \cdot \Delta\text{S}|$$

ir iespējams, ja temperatūra ir pietiekoši zema kā cilvēka ķermeņa temperatūrā 310,15 K.

Secinājums: Sintēzes eksotermiska reakcija ir patvaļīga pietiekami zemās temperatūrās.

3. ENDOTERMISKA, EKSOERĢISKA SADALĪŠANĀS REAKCIJA

Endotermiskas sadalīšanās reakcijas piemērs vispārīgā formā ir :



Pirmā komponente ΔH izteiksmē ir pozitīva, bet otrā $-\text{T} \cdot \Delta\text{S}$ negatīva, jo entropija ir pozitīva, bet mīnusa zīme izteiksmē pārvērš otro komponenti izteiksmē par negatīvu. Gībsa enerģijas izmaiņa ΔG var būt negatīva (un reakcija var būt patvaļīga), ja negatīvā komponente ir lielāka par pozitīvo : $|\text{T} \cdot \Delta\text{S}| > |\Delta\text{H}|$

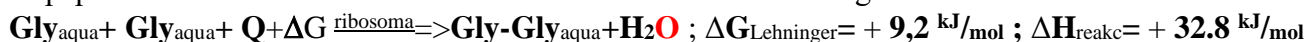
Secinājums: Endotermiska dekompozīcijas reakcija ir patvaļīga pietiekoši augstās temperatūrās.

4. ENDOTERMISKA, ENDOERĢISKA SINTĒZES REAKCIJA

Oksidoreduktāzes E.1 klases enzīmi, piemēram, fotosintēzē: endoerģiska endotermiska:



Proteīnu peptīdu saites E.3 klases enzīmi - hidrolāzes ribosomās: endoerģiska endotermiska:



Reakciju vispārīgā veidā var uzrakstīt kā: $\text{A} + \text{B} \Rightarrow \text{AB} \quad \Delta\text{H} > 0 \text{ un } \Delta\text{S} < 0$

Abas komponentes ΔG izteiksmē ir pozitīvas tā pēc summa ΔG ir pozitīva jebkurā temperatūrā.

Šī tipa reakcijas nenotiek patvaļīgi - citiem vārdiem,

Secinājums: Endotermiska, endoerģiska sintēzes reakcija ir termodinamiski aizliegta $\Delta\text{G} > 0$.

Piezīme: 1, 4 un 2, 3 ir pretreakcijas. Papildus divi **secinājumi**:

1) Ja tiešā reakcija ir patvaļīga, tad pretreakcija ir termodinamiski aizliegta. (1, 4 reakcijas)

2) Ja tiešā reakcija ir patvaļīga pie augstām temperatūrām, pretreakcija ir patvaļīga pie zemām temperatūrām. (2, 3 reakcijas)

Bioķīmija Termodinamika

Termodinamika ir kvantitatīvas enerģijas **G** pārnese studijas \Rightarrow dzīvajos organismos ar ķīmisko procesu gaitu un funkcijām Iljas Prigožina definētajās dissipatīvas struktūras saturošās, kompleksās sistēmās.

Neatgriezenisko procesu darbināti un ar noteiktiem **atraktoriem** virzīti Brauna molekulāro mašīnu dzinēji.

Enzīmi un to kompleksi .

Atspoles hemoglobīnā bikarbonāti HCO_3^- , protoni H^+ skābekļa $\text{O}_{2\text{aqua}}$ koncentrācijas jūtīgi aizvietoja:



Arteriālā $[O_2] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[HbR(O_2)] = 0,96$, venozā $[O_2] = 0,426 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[HbR(O_2)] = 0,63$ homeostāzē
 Arteriālā $[(H^+) \text{HbT} \cdot \text{s\AA}ls \text{tilti\AA}ni \dots (HCO_3^-)] = 0,04$, venozā $[(H^+) \text{HbT} \cdot \text{s\AA}ls \text{tilti\AA}ni \dots (HCO_3^-)] = 0,37$

$$\frac{[HbR(O_2)] \cdot [BPGPO_4^{5-}]}{[(H^+) \text{HbT}] \cdot [O_2]} = 0,02; 1,2222 \cdot 10^{-6} =$$

$K = [HbR(O_2)][H_3O^+][HCO_3^-][BPG-PO_4^{2-}] / [(H^+) \text{HbT} \text{salt bridges} (HCO_3^-)] / [H_2O] / [O_2] = 0,02 \cdot 1,22 \cdot 10^{-6}$;

arterial $K = 0,96 \cdot (10^{-7,36}) \cdot (0,0154) \cdot 0,005 / 0,04 / 55 / 6 / 10^{-5} <= 0,96 \cdot 0,005 / 0,04 / 6 = 0,02^*$

$$= (10^{-7,36}) \cdot (0,0154) / 55 / 10^{-5} = 1,22 \cdot 10^{-6}$$

venozā $K = 0,63 \cdot (10^{-7,36}) \cdot (0,0154) \cdot 0,005 / 0,37 / 55 / 0,486 / 10^{-5} <= 0,63 \cdot 0,005 / 0,37 / 0,4257 = 0,2$ jūras līmenī;

venozā $K = 0,48 \cdot (10^{-7,36})^{4^*} \cdot (0,0154)^{4^*} \cdot 0,008 / 0,52 / 55 / 0,486 / 10^{-5} <= 0,48 \cdot 0,008 / 0,52 / 0,4333 = 0,2$ augstienēs;

Cirkulācijas ciklā ģenerējas $[H^+] = 459 \cdot 6 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 0,0275 \text{ M} = [HCO_3^-]$;

Normā $[HCO_3^-] = 0,0154 \text{ M}$, $[CO_{2\text{aqua}}] = 0,0076 \text{ M}$ un $pH = 7,36$ [Lehningers](#) .[6], [14] [lapas puse](#) 29.

5 kompleksas Enzīmu reakcijas

Pretstatā neenzimātisko reakciju

Enzīmu vadītās reakcijas virza DZĪVĪBU 5 veidos

haosam un piesārņojumam

7 lapa : [Attraktori veido molekulu funkcionālo aktivitāti reakcijas ātruma sasniegšanai](#)

1. PAKĀPENISKĀS-VIRKNES REAKCIJAS

[14] 31. [lapas puse](#) .

ENZĪMU kompleksi organizētas secīgas reakciju virknes

1. Haotiski

Glikolīzē, Krebsa ciklā; Polikondensācija: Replikācija, Polimerizācija, Translēšanas reakcija - olbaltumvielu sintēze

2. ENZĪMU specifiskums 100% => izslēdz produkta singularitāte

2. PARALĒLU reakciju norise ķīmijā paralēli blakus produkti

3. SAISTĪTĀS-TANDĒMĀS SINTĒZES

Ribosomās sintezējas polipeptīdi, Fotosintēzē glikoze un skābeklis

3. Termodinamiski aizliegta, neiespējama reakcija Ir nelabvēlīga ar pozitīvu brīvās enerģijas izmaiņu $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T > 0$

1.-5. lapai:

[Termodinamisks atraktors ar funkcionāli aktīviem \$O_{2\text{aqua}}\$ un \$CO_{2\text{aqua}}\$](#)

4. KONKURĒJOŠĀ regulācija inhibēšana un alostērija

4. Haotiski

ar $O_{2\text{aqua}}$, HCO_3^- , H^+ koncentrācijas jūtīgu (Lešateljē princips)

atgriezeniski regulētu atbildi His_{63,58} hemoglobīnā, His₆₄ mioglobīnā novērš (hipo daudzumu) deficītu un (hiper daudzumu) pārprodukciju,

tā pēc stabilizē fizioloģisko $pH = 7,36$, arteriālo $[O_{2\text{aqua}}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ un venozo $[O_{2\text{aqua}}] = 0,426 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Fotosintēze globāli stabilizē skābekļa koncentrāciju $[O_{2\text{GAISS}}] = 20,95\%$ Zemes atmosfērā.

5. Enzīmu virzīta radikālu reaktivitāte dzinējs dzīvības resursus producēšanai.

5. vides piesārņojuma destruktīva ķīmija haotiskas radikālu ķēdes reakcijas ar daudzveidīgiem paralēliem produktiem

Liela ātruma protolīzes atraktori $pH = 7,36 \pm 0,01$, CA karbo anhidrāze, H_2O atrodas līdzsvara stāvoklī ar funkcionāli aktivētām molekulām. [14] Šie līdzsvara stāvokļi ir atraktori nelīdzsvara homeostāzes stāvokļiem. [4] Ģenerēto bioķīmisko vidi disipatīvajās struktūrās pārstāv koncentrāciju gradienti, gaisa 20,95% $[O_2]$, osmolārā koncentrācija 0,305 M, jonu spēks 0,25 M, $pH = 7,36$, 310,15 K grādi [1], kas virza dzīvību neatgriezeniskā homeostāzē . [14]

Organisms ir membrānu nodalītas komplekso reakciju piecu veidu enzīmu klasteri ar vielu maisījumiem, kurās disipatīvo struktūru molekulas patērē brīvo enerģiju virzot Brauna molekulāros dzinējus evolūcijai un izdzīvošanai kā nelīdzsvara homeostāzes instrumenti. [14]

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.](#)