REAKČNÍ GIBBSOVA ENERGIE A SMĚR CHEMICKÉ REAKCE

1

V soustavě ideálních plynů může probíhat reakce

$$CO\,(g) + H_2O\,(g) = CO_2\,(g) + H_2\,(g)\,.$$

Plynná směs (a) 60 mol.% H_2, 25 mol.% CO, 5 mol.% CO_2 a 10 mol.% H_2O,
(b) 60 mol.% H_2, 5 mol.% CO, 25 mol.% CO_2 a 10 mol.% H_2O,

byla za atmosférického tlaku zahřáta na teplotu 600 K. Určete, zdali se za těchto podmínek budou uvedené směsi obohacovat o oxid uhelnatý nebo o vodík. Slučovací Gibbsovy energie látek pro teplotu 600 K mají hodnoty (v kJ mol^{-1}): CO: –164,5; H_2O: –214,0; CO_2: –395,2.

[(a) Δ_rG = –15,79 kJ mol^{-1}, vzniká vodík, (b) Δ_rG = +266,5 J mol^{-1}, vzniká oxid uhelnatý]

2

Rovnovážná konstanta reakce

$$\text{glukosa-6-fosfát}^{2-} = \text{fruktosa-6-fosfát}^{2-}$$

probíhající jako součást metabolizmu sacharidů, má při teplotě 310,8 K hodnotu $2{,}2\cdot10^{-4}$ (pro standardní stav nekonečné zředění, c^{st} = 1 mol dm^{-3}). Vypočítejte Δ_rG této reakce pro případ, že výchozí směs obsahuje
(a) v objemu 2 dm^3 0,04 mol glukosa-6-fosfátu^{2-} a $9{,}6\cdot10^{-6}$ mol fruktosa-6-fosfátu^{2-},
(b) 0,026 mol dm^{-3} glukosa-6-fosfátu^{2-} a $5{,}2\cdot10^{-3}$ mol m^{-3} fruktosa-6-fosfátu^{2-}.
Určete, kdy bude reakce probíhat směrem k produktům a kdy směrem k výchozím látkám. Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

[(a) Δ_rG = +224,8 J mol^{-1} – k výchozím látkám; (b) Δ_rG = –246,4 J mol^{-1} – k produktům]

3

Pro standardní stavy nekonečné zředění, c^{st} = 1 mol dm^{-3}, pro rozpuštěné látky a čistá látka při teplotě a tlaku soustavy pro vodu, má při teplotě 37,3°C standardní reakční Gibbsova energie reakce

$$\text{2-P-glycerát}^{3-} = \text{2-P-enolpyruvát}^{3-} + H_2O\,(\ell)$$

hodnotu $\Delta_rG^{\ominus}$ = –2,68 kJ mol^{-1}. Je tato reakce za standardních podmínek exergonická nebo endergonická? Vypočítejte dále reakční Gibbsovu energii pro uvedenou reakci v okamžiku, kdy koncentrace reagujících látek jsou
(a) 0,015 mol dm^{-3} 2- P-glycerátu^{3-} a 0,032 mol dm^{-3} 2-P-enolpyruvátu^{3-}
(b) $5\cdot10^{-2}$ mol dm^{-3} 2- P-glycerátu^{3-} a $6{,}5\cdot10^{-4}$ mol cm^{-3} 2-P-enolpyruvátu^{3-}
Má reakce v těchto případech tendenci probíhat k produktům nebo k výchozím látkám? Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

[$\Delta_rG^{\ominus} < 0$ – exergonická; (a) Δ_rG = –724,3 J mol^{-1} – k produktům;
(b) Δ_rG = +3940,3 J mol^{-1} – k výchozím látkám]

4

Součástí citrátového cyklu je reakce

$$\text{citrát}^{3-} = \text{isocitrát}^{3-}$$

jejíž rovnovážná konstanta má při teplotě 310 K hodnotu K = 1,25 (pro standardní stav nekonečné zředění, c^{st} = 1 mol dm^{-3}). Vypočítejte reakční Gibbsovu energii uvedené reakce a z její hodnoty určete, zda v případech, kdy koncentrace ve výchozí směsi jsou
(a) c(citrát^{3-}) = 0,001 mol dm^{-3} , c(isocitrát^{3-}) = 0,01 mol dm^{-3} ,
(b) c(citrát^{3-}) = 0,008 mol dm^{-3} , c(isocitrát^{3-}) = 0,009 mol dm^{-3} ,
reakce probíhá jako exergonická nebo endergonická. Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

[(a) Δ_rG = +5359,4 J mol^{-1} – endergonická; (b)– exergonická]

5

Standardní reakční Gibbsova energie reakce

D-glukosa + ATP = D-glukosa-6-fosfát + ADP

má při teplotě 37°C pro standardní stav nekonečné zředění, $c^{st} = 1$ mol dm^{-3}, hodnotu $\Delta_r G^{\ominus} = -17{,}408$ kJ mol^{-1}. V erytrocytech byly zjištěny tyto koncentrace jednotlivých složek (v mmol dm^{-3}): $c_{ATP} = 1{,}85$; $c_{ADP} = 1{,}38$; $c_{D\text{-glukosa-6-fosfát}} = 0{,}083$; $c_{D\text{-glukosa}} = 5$. Kterým směrem uvedená reakce v erytrocytech probíhá? Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

[$\Delta_r G = -34{,}7$ J mol^{-1} , reakce probíhá směrem k produktům]

6

Součástí metabolismu sacharidů je přeměna

glukosa-1-fosfát = glukosa-6-fosfát

probíhající za přítomnosti fosfoglukomutasy. Pro teplotu 25°C má rovnovážná konstanta reakce pro standardní stav nekonečné zředění, $c^{st} = 1$ mol dm^{-3}, hodnotu $K = 18{,}8$. Je-li ve výchozí směsi koncentrace glukosa-1-fosfátu 5,55 mmol dm^{-3} a glukosa-6-fosfátu 0,555 mol dm^{-3}, bude vznikat glukosa-1-fosfátu nebo glukosa-6-fosfát? Kolik procent glukosa-6-fosfátu bude obsahovat reakční směs v okamžiku, kdy se ustaví rovnováha? Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

[$\Delta_r G = 4{,}14$ J mol^{-1} > 0 , vzniká glukosa-1-fosfát, v rovnováze 94,95 mol.% glukosa-6-fosfátu]

7

Při teplotě 38°C má rovnovážná konstanta přeměny glukosa-1-fosfát = glukosa-6-fosfát pro standardní stav nekonečné zředění, $c^{st} = 1$ mol dm^{-3}, hodnotu $K = 16{,}707$. Bude tato reakce spontánně probíhat, je-li koncentrace glukosa-1-fosfátu 8,2 mmol dm^{-3} a glukosa-6-fosfátu 0,137 mol dm^{-3}? Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

[$\Delta_r G = 0{,}049$ J mol^{-1} ≈ 0 , reakce je téměř v rovnováze]

8

Pro reakci

pyruvát$^-$ + H$^+$ = acetaldehyd + CO_2 (g)

při teplotě 310 K je $\Delta_r G^{\ominus} = -21{,}35$ kJ mol^{-1} pro tyto standardní stavy: oxid uhličitý – složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a standardním tlaku 101,325 kPa; ionty - $c^{st} = 10^{-7}$ mol dm^{-3} a pyruvát a acetaldehyd – nekonečné zředění, $c^{st} = 1$ mol dm^{-3}. Určete, při jakém tlaku oxidu uhličitého bude za podmínek

pH = 7,6 ; $c_{pyruvát} = 0{,}0002$ mol dm^{-3}; $c_{acetaldehyd} = 0{,}82$ mol dm^{-3}

uvedená reakce ještě probíhat exergonicky? Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

[$p_{CO2} = 24{,}576$ kPa]