PŘEPOČET STANDARDNÍCH STAVŮ, VÝPOČET ROVNOVÁŽNÉ KONSTANTY A ROVNOVÁŽNÉHO SLOŽENÍ
TEPLOTNÍ ZÁVISLOST

1 Přepočet standardních stavů, složení rovnovážné směsi

Vypočítejte (a) $\Delta_r G^{\ominus}$ a rovnovážnou konstantu pro dimeraci kyseliny ε-aminokapronové (A) ve vodném roztoku,

$$\text{A (aq)} + \text{A (aq)} = \text{A-A (aq)} + \text{H}_2\text{O (ℓ)},$$

při teplotě 25°C ve vodném roztoku. Jako standardní stav pro vodu volte čistou látku za teploty a tlaku soustavy, pro kyselinu a její dimer stav nekonečného zředění o molalitě $\underline{m}^{\text{st}} = 1$ mol kg^{-1} za teploty a tlaku soustavy. Termodynamická data při teplotě 298,15 K:

látka	$\Delta_{sl}H^{\ominus}$	$\Delta_{sl}S^{\ominus}$	$\underline{m}^{\text{nas}}$	${}^{\text{m}}\gamma^{\text{nas}}$
	kJ/mol	J K^{-1} mol^{-1}	mol kg^{-1}	
kys.ε-aminokapronová (s)	–582,6	–818	2,36	1,14
dimer (s)	–573,7	–482	0,172	0,92
voda (ℓ)	–285,8	–163,2		

(b) Jakou chybu by způsobilo zanedbání přepočtu zadaných slučovacích termodynamických dat pro pevné látky na standardní stav nekonečného zředění o molalitě $\underline{m}^{\text{st}} = 1$ mol kg^{-1}?

(c) Kolik molů dimeru by mělo být nalezeno v 6 dm^3 roztoku, který na počátku obsahoval pouze kyselinu ε-aminokapronovou v koncentraci 0,4 mol dm^{-3}. Aktivitní koeficient dimeru za těchto podmínek položte roven jedné, ${}^{\text{m}}\gamma_{\text{A}} = 0{,}956$. Předpokládejte, že pH roztoku nemá na hodnotu rovnovážné koncentrace vliv. Při řešení je možno použít aproximace $x << \underline{m}_{\text{A},0}$.

[(a) $\Delta_r G^{\ominus} = 19808{,}546$ J mol^{-1} , $K = 3{,}38454 \cdot 10^{-4}$;
(b) $\Delta_r G^{\ominus} = 10292{,}98$ J mol^{-1} , tj. o 48 % menší ; $K = 1{,}5727 \cdot 10^{-2}$, tj. o 4547 % větší
(c) $n_{\text{AA}} = 2{,}97 \cdot 10^{-4}$ mol]

2 Přepočet standardních stavů, složení rovnovážné směsi

Aminokyselina glycin dimeruje ve vodném roztoku za vzniku glycylglycinu:

$$\text{glycin (aq)} + \text{glycin (aq)} = \text{glycylglycin (aq)} + \text{H}_2\text{O (ℓ)}$$

V literatuře byla nalezena tato data (při 298,15 K):

látka	$\Delta_{sl}H^{\ominus}$	$\Delta_{sl}S^{\ominus}$	$\underline{m}^{\text{nas}}$	${}^{\text{m}}\gamma^{\text{nas}}$
	kJ/mol	J K^{-1} mol^{-1}	mol kg^{-1}	
glycin (s)	–528,4	–531,4	3,3	0,729
glycylglycin (s)	–745,2	–854,0	1,7	0,685
voda (ℓ)	–285,8	–163,2		

(a) Vypočítejte $\Delta_r G^{\ominus}$ a rovnovážnou konstantu pro uvedenou reakci. Standardní stavy: aminokyseliny a peptidy – stav nekonečného zředění o koncentraci $\underline{m}^{\text{st}} = 1$ mol kg^{-1} za teploty a tlaku soustavy, voda - čistá látka za teploty a tlaku soustavy.

(b) Stanovte koncentraci glycylglycinu po ustavení rovnováhy, jestliže vycházíme z roztoku glycinu o koncentraci 0,4 mol kg^{-1} ($\gamma_{\text{glycin}} = 0{,}928$). Aktivitní koeficient glycylglycinu je možno považovat za roven jedné. Při řešení je možno použít aproximace $x << \underline{m}_{\text{G}0}$.

[$\Delta_r G^{\ominus} = 16{,}18$ kJ mol^{-1}; $\underline{m}_{\text{GG}} = 2{,}04 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}]

3 Přepočet standardních stavů, složení rovnovážné směsi

Vypočítejte (a) rovnovážnou konstantu a $\Delta_r G^{\ominus}$ pro syntézu jednoduchého dipeptidu, probíhající ve vodném roztoku při teplotě 25°C:

alanin (aq) + glycin (aq) = alanylglycin (aq) + H_2O (ℓ).

(b)Rovnovážnou koncentraci alanylglycinu v roztoku, který původně obsahoval 0,06 mol alaninu a 0,1 mol glycinu a 1 kg vody. Při této koncentraci mají aktivitní koeficienty hodnoty: ${}^{m}\gamma_{\text{alanin}} = 1{,}01$; ${}^{m}\gamma_{\text{glycin}} = 0{,}854$, pro alanylglycin je možno předpokládat ${}^{m}\gamma_{\text{alanylglycin}} = 1$.

Standardní stavy: voda - čistá látka za teploty a tlaku soustavy, aminokyseliny a peptidy - stav nekonečného zředění o koncentraci $\underline{m}^{\text{st}} = 1$ mol kg^{-1} za teploty a tlaku soustavy. Termodynamická data při teplotě 298,15 K:

látka	$\Delta_{\text{sl}}H^{\ominus}$	$\Delta_{\text{sl}}S^{\ominus}$	$\underline{m}^{\text{nas}}$	${}^{\text{m}}\gamma^{\text{nas}}$
	kJ/mol	J K^{-1} mol^{-1}	mol kg^{-1}	
glycin (s)	–528,4	–531,4	3,3	0,729
DL-alanin (s)	–563,6	–644,0	1,9	1,046
DL-alanylglycin (s)	–777,8	–967,0	3,161	0,730
voda (ℓ)	–285,8	–163,2		

Při řešení je možno použít aproximace $x << \underline{m}_{\text{G},0}$, $x << \underline{m}_{\text{A},0}$.

[(a) $\Delta_r G^{\ominus} = 16729{,}416$ J mol^{-1}; $K = 1{,}17211 \cdot 10^{-3}$ (b) $\underline{m}_{\text{GG}} = 6{,}06 \cdot 10^{-6}$ mol kg^{-1}]

4 Výpočet rovnovážné konstanty ze složení rovnovážné směsi, teplotní závislost

Molekuly savčích hemoglobinů jsou složeny ze dvou párů dvou typů polypeptidových řetězců (A a B). Tyto oligomery A_2B_2 v roztoku reverzibilně disociují na dvě AB molekuly:

$A_2B_2 = 2\ AB$.

(a) Při teplotě 25°C bylo zjištěno, že v roztoku, který původně obsahoval 1,5 g hemoglobinu (M = 64500 g mol^{-1}) ve 150 cm^3, přešlo po ustavení rovnováhy 19,7 % procent hemoglobinu na formu AB. Vypočítejte rovnovážnou konstantu a reakční Gibbsovu energii pro standardní stav nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1$ mol dm^{-3} za teploty a tlaku soustavy. Aktivitní koeficienty považujte za rovny jedné.

(b) Má-li reakční teplo hodnotu –60 kJ mol^{-1}, zjistěte, při jaké teplotě bude stupeň přeměny hemoglobinu poloviční?

[(a) $K = 3 \cdot 10^{-5}$; $\Delta_r G^{\ominus} = 25{,}815$ kJ mol^{-1}; (b) 44,7°C]

5 Výpočet rovnovážné konstanty, výpočet složení rovnovážné směsi, teplotní závislost

Jednou z reakcí katalyzovaných oxido-reduktasami je transhydrogenace typu

$AH_2 + B = A + BH_2$

Při koncentracích 0,02 mol AH_2 a 5 mmol B v 1 dm^3 počáteční směsi je při teplotě 25,5°C v rovnovážné směsi obsaženo 3 mol.% BH_2

(a) Vypočítejte rovnovážnou konstantu při této teplotě pro standardní stav nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1$ mol dm^{-3}, za teploty a tlaku soustavy. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

(b) Vypočítejte, kolik substrátu AH_2 (v mmol dm^{-3}) zbude v rovnovážné směsi, jestliže výchozí směs obsahuje stejná množství obou substrátů AH_2 a B, 0,04 mol dm^{-3}.

(c) Vypočítejte reakční teplo transhydrogenace jestliže víte, že při teplotě 33°C a stejných počátečních koncentracích, 65 mmol dm^{-3}, obsahuje rovnovážná směs 9,75 mmol A v 1 dm^3.

[(a) $K_1 = 6{,}8755 \cdot 10^{-3}$; (b) $c_{\text{AH2}} = 0{,}03694$ mol dm^{-3} ; (c) $\Delta_r H^{\ominus} = 153106$ J mol^{-1}]

6 Výpočet rovnovážné konstanty, výpočet složení rovnovážné směsi, teplotní závislost

Lyasy katalyzují nehydrolytický rozklad substrátů na dvě složky

$$\mathbf{AB = A + B} \ .$$

(a) Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při teplotě 25°C pro standardní stav nekonečné zředění, $c^{st} = 1$ mol dm^{-3}, za teploty a tlaku soustavy, jestliže v roztoku, který původně obsahoval 0,4 mol AB a 0,1 mol A v 1 dm^3 bylo po ustavení rovnováhy nalezeno 22,4 mmol A v 1 dm^3. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

(b) Jaké by byly rovnovážné koncentrace AB, A a B, kdybychom vycházeli z roztoku AB o koncentraci 7,6 mmol dm^{-3}?

(c) Má-li v uvažovaném oboru teplot reakční entalpie konstantní hodnotu 42,8 kJ mol^{-1}, vypočítejte, při jaké teplotě se výtěžek reakce za podmínek ad (a) zdvojnásobí.

[(a) $K_1 = 7{,}261 \cdot 10^{-3}$; (b) $c_A = c_B = 0{,}003622$ mol dm^{-3} , $c_{AB} = 0{,}00398$ mol dm^{-3} , (c) $T_2 = 315$ K]

7 Výpočet rovnovážné konstanty, výpočet složení rovnovážné směsi, teplotní závislost

Nejméně početnou třídou enzymů jsou izomerasy, jejichž funkce spočívá v udržování rovnováhy mezi dvěma izomery:

$$\mathbf{A = B} \ .$$

(a) Vypočítejte rovnovážnou konstantu izomerace (standardní stav: nekonečné zředění, $c^{st} = 1$ mol dm^{-3}, za teploty a tlaku soustavy) z těchto údajů: při teplotě 48°C obsahoval systém v objemu 8 dm^3 na počátku 1,28 mol A a 0,048 mol B, v rovnováze zbylo 0,72 mol A (γ_A = 0,62; γ_B = 1,028).

(b) Vypočítejte rovnovážný stupeň přeměny a rovnovážnou koncentraci složky A pro případ, že vycházíme z čisté složky A o stejné koncentraci jako v případu (a). Kdy dosáhneme vyššího výtěžku? (γ_A = 0,66; γ_B = 1,05).

(c) Při 28°C obsahuje rovnovážná směs izomerů A a B 65 mol.% A (γ_A = 0,58; γ_B = 1,12). Vypočítejte $\Delta_r H^{\ominus}$ a $\Delta_r S^{\ominus}$ uvedené reakce. Předpokládejte, že tyto veličiny jsou v uvažovaném teplotním intervalu nezávislé na teplotě.

[(a) $K_1 = 1{,}4$; $\alpha_{(a)} = 0{,}4375$; (b) $\alpha_{(b)} = 0{,}4681$; $c_A = 0{,}0851$ mol dm^{-3}, v případě (b) je výtěžek vyšší;
(c) $\Delta_r H^{\ominus} = 11950{,}743$ J mol^{-1}; $\Delta_r S^{\ominus} = 40$ J K^{-1} mol^{-1}]