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

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

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 $\underline{m}^{st} = 1$ mol kg^{-1} za teploty a tlaku soustavy. Termodynamická data při teplotě 298,15 K:

látka	$\Delta_{sl}H^\ominus$	$\Delta_{sl}S^\ominus$	$\underline{m}^{nas}$	${}^{m}\gamma^{nas}$
	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 $\underline{m}^{st} = 1$ 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, ${}^{m}\gamma_A = 0{,}956$. Předpokládejte, že pH roztoku nemá na hodnotu rovnovážné koncentrace vliv. Při řešení je možno použít aproximace $x << \underline{m}_{A,0}$.

[(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) $n_{AA} = 2{,}97 \cdot 10^{-4}$ mol]

Řešení:

(a) Přechod 1 molu látky z ideálního krystalického stavu do stavu látky rozpuštěné v ideálním roztoku o $\underline{m}^{st} = 1$ mol dm^{-3},

$$\Delta G\,(\text{s} \rightarrow \text{aq}) = \Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{aq}) - \Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{s})$$

1. Rozpuštění krystalů ve vodě na nasycený roztok: $\Delta G_1 = 0$.
2. Zředění nasyceného roztoku (aktivita $a_{nas} = \gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas}/\underline{m}^{st}$), $\underline{m}^{st} = 1$ mol kg^{-1}, na standardní roztok o $a = 1$

$$\Delta G_2 = \boldsymbol{R}T \ln \frac{1}{a_{nas}} = -\boldsymbol{R}T \ln (\gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas})$$

$$\Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{aq}) = \Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{s}) + \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{s}) - \boldsymbol{R}T \ln (\gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas})$$

$\Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{s}) = \Delta_{sl}H^\ominus\,(\text{s}) - T \cdot \Delta_{sl}S^\ominus\,(\text{s})$

$\Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{A, s}) = -582{,}6 \cdot 10^3 - 298{,}15 \cdot (-818) = -338713{,}3$ J mol^{-1}
$\Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{A, aq}) = -338713{,}3 - 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot \ln (1{,}149 \cdot 2{,}36) = -369963{,}09 - 2472{,}755 =$
$= -341186{,}055$ J mol^{-1}

$\Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{AA, s}) = -573{,}7 \cdot 10^3 - 298{,}15 \cdot (-482) = -429991{,}7$ J mol^{-1}
$\Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{AA, aq}) = -429991{,}7 - 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot \ln (0{,}92 \cdot 0{,}172) = -573700 + 4570 =$
$= -425421{,}644$ J mol^{-1}

$\Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{voda, }\ell) = -285{,}8 \cdot 10^3 - 298{,}15 \cdot (-163{,}2) = -237141{,}92$ J mol^{-1}

$\Delta_r G^\ominus = \Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{voda, }\ell) + \Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{AA, aq}) - 2 \cdot \Delta_{sl}G^\ominus\,(\text{A, aq}) =$
$= -237141{,}92 + (-425421{,}644) - 2 \cdot (-341186{,}055)$
$\Delta_r G^\ominus = 19808{,}546$ J mol^{-1}

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{\boldsymbol{R}T}\right) = \exp\left(-\frac{19808{,}546}{8{,}314 \cdot 298{,}15}\right) = 3{,}38454 \cdot 10^{-4}$$

(b) $\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_{sl} G^{\ominus}$ (voda, ℓ) + $\Delta_{sl} G^{\ominus}$ (AA, s) – 2 · $\Delta_{sl} G^{\ominus}$ (A, s) =

= –237141,92 + (–429991,7) – 2 · (–338713,3)

$\Delta_r G^{\ominus} = 10292{,}98$ J mol^{-1}

rozdíl v %: $100 \cdot \frac{10292{,}98 - 19808{,}546}{19808{,}546} = -48$ %

$$K = \exp\left(-\frac{10292{,}98}{8{,}314 \cdot 298{,}15}\right) = 1{,}5727 \cdot 10^{-2}$$

rozdíl v %: $100 \cdot \frac{1{,}5727 \cdot 10^{-2} - 3{,}38454 \cdot 10^{-4}}{3{,}38454 \cdot 10^{-4}} = 4547$ %

(c) $K = \frac{a_{AA} \cdot a_{H2O}}{a_A^2} = \frac{\gamma_{AA} \cdot \underline{m}_{AA}}{\gamma_A^2 \cdot \underline{m}_A^2} \cdot \underline{m}^{st}$

$a_{H2O} = 1$

$\underline{m}_{A,0} = 0{,}4$ mol dm^{-3} ($\gamma_A = 0{,}956$)

$\underline{m}_A = \underline{m}_{A,0} - 2\,x = 0{,}4 - 2\,x$,

rovnovážná konstanta je velmi malá: $\underline{m}_A \approx \underline{m}_{A,0}$

$\underline{m}_{AA,0} = 0$ ($\gamma_{AA} = 1$)

$\underline{m}_{AA} = x$

$$3{,}38454 \cdot 10^{-4} = \frac{\underline{m}_{AA}}{\gamma_A^2 \cdot \underline{m}_{A0}^2} = \frac{x}{\gamma_A^2 \cdot (\underline{m}_{A0} - x)^2}$$

$3{,}38454 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}956^2 \cdot (0{,}4^2 - 2 \cdot 0{,}4 \cdot x + x^2) = x$

$x^2 - 3232{,}04263\,x + 0{,}16 = 0$

$x = 1616{,}021315 \pm (2611524{,}981 - 0{,}16)^{1/2} = 1616{,}021315 \pm 1616{,}021266$

$x = 4{,}95 \cdot 10^{-5}$

Přibližné řešení:

$\underline{m}_{AA} \approx K \cdot \gamma_A^2 \cdot \underline{m}_{A0}^2 = 3{,}38454 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}956^2 \cdot 0{,}4^2 = 4{,}95 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}

$V = 6$ dm^3

$n_{AA} = c_{AA} \cdot V = 4{,}95 \cdot 10^{-5} \cdot 6 = 2{,}97 \cdot 10^{-4}$ mol