Aminokyselina glycin dimeruje ve vodném roztoku za vzniku glycylglycinu:

$$\text{glycin (aq)} + \text{glycin (aq)} = \text{glycylglycin (aq)} + H_2O\ (\ell)$$

V literatuře byla nalezena tato data (při 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}	
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 $\underline{m}^{st}$ = 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} (γ_{glycin} = 0,928). Aktivitní koeficient glycylglycinu je možno považovat za roven jedné. Při řešení je možno použít aproximace $x \ll \underline{m}_{G0}$.

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

Řešení:

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

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

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

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

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

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

glycin ≡ G , glycylglycin ≡ GG

$\Delta_{sl}G^\ominus$ (G, s) = –528,4·10^3 – 298,15 · (–531,4) = –369963,09 J mol^{-1}

$\Delta_{sl}G^\ominus$ (G, aq) = –369963,09 – 8,314 · 298,15 · ln (0,729·3,3) = –369963,09 – 2176,009 = = –372139,099 J mol^{-1}

$\Delta_{sl}G^\ominus$ (GG, s) = –745,2·10^3 – 298,15 · (–854,0) = –490579,9 J mol^{-1}

$\Delta_{sl}G^\ominus$ (GG, aq) = –490579,9 – 8,314 · 298,15 · ln (0,685·1,7) = –490579,9 – 377,504 = = –490957,404 J mol^{-1}

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

$\Delta_r G^\ominus = \Delta_{sl}G^\ominus$ (voda, ℓ) + $\Delta_{sl}G^\ominus$ (glycylglycin, aq) – 2 · $\Delta_{sl}G^\ominus$ (glycin, aq) =
= –237141,92 + (–490957,404) – 2 · (–372139,099)

$\Delta_r G^\ominus$ = 16178,874 J mol^{-1}

(b)

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{\boldsymbol{R}T}\right) = \exp\left(-\frac{16178.874}{8{,}314 \cdot 298{,}15}\right) = 1{,}463612 \cdot 10^{-3}$$

$$K = \frac{a_{GG} \cdot a_{H2O}}{a_G^2} = \frac{\gamma_{GG} \cdot \underline{m}_{GG}}{\gamma_G^2 \cdot \underline{m}_G^2} \cdot \underline{m}^{st}$$

$a_{H2O} = 1$

$\underline{m}_{G,0} = 0{,}4 \text{ mol dm}^{-3}$ $\quad (\gamma_G = 0{,}928)$

$\underline{m}_G = c_{G,0} - 2\,x = 0{,}4 - 2\,x$

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

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

$$1{,}463612 \cdot 10^{-3} = \frac{x}{0{,}928^2 \cdot (0{,}4 - 2\,x)^2}$$

$1{,}260439 \cdot 10^{-3} \cdot (0{,}16 - 1{,}6\,x + 4\,x^2) = x$

$0{,}04 - 0{,}4\,x + x^2 = 198{,}34359\,x$

$x^2 - 198{,}74359\,x + 0{,}04 = 0$

$x = 99{,}3717965 \pm (9874{,}75394 - 0{,}04)^{1/2} = 99{,}3717965 \pm 99{,}3715952$

$x = \underline{m}c_{GG} = 2{,}0126 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Přibližné řešení: $x << \underline{m}c_{G,0}$ a tedy

$$K \approx \frac{\underline{m}_{GG}}{\gamma_G^2 \cdot \underline{m}_{G0}^2} \Rightarrow \underline{m}_{GG} = K \cdot \gamma_G^2 \cdot \underline{m}_{G0}^2 = 1{,}463612 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}928^2 \cdot 0{,}4^2$$

$\underline{m}_{GG} \approx 2{,}0167 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$