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

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

(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}]

Řešení:

(a) t_1 = 48°C
T_1 = 321,15 K
V = 8 dm^3
n_{A0} = 1,28 mol A , c_{A0} = 1,28/8 = 0,16 mol dm^{-3}
n_A = 0,72 mol A , c_A = 0,72/8 = 0,09 mol dm^{-3} ; γ_A = 0,62
n_{B0} = 0,048 mol B , c_{B0} = 0,048/8 = 0,006 mol dm^{-3}

$c_A = c_{A0} - x \Rightarrow x = c_{A0} - c_A$ = 0,16 – 0,09 = 0,07 mol dm^{-3}
$c_B = c_{B0} + x$ = 0,006 + 0,07 = 0,076 mol dm^{-3} ; γ_B = 1,028

$$K_1 = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\gamma_B \cdot c_B}{\gamma_A \cdot c_A} = \frac{1{,}028 \cdot 0{,}076}{0{,}62 \cdot 0{,}09} = 1{,}4$$

stupeň přeměny: $\alpha_{(a)} = x/c_{A0}$ = 0,07/0,16 = 0,4375

(b) c_{A0} = 0,16 mol dm^{-3}
$c_A = c_{A0} - \alpha\, c_{A0}$, γ_A = 0,66
$c_B = \alpha\, c_{A0}$, γ_B = 1,05

$$K_1 = 1{,}4 = \frac{\gamma_B \cdot \alpha \cdot c_{A0}}{\gamma_A \cdot c_{A0} \cdot (1-\alpha)} = \frac{1{,}05 \cdot \alpha}{0{,}66 \cdot (1-\alpha)}$$

$0{,}924 \cdot (1 - \alpha) = 1{,}05\ \alpha$

$$\alpha_{(b)} = \frac{0{,}924}{0{,}924+1{,}05} = 0{,}468085$$

c_A = 0,16 (1 – 0,468085) = 0,0851 mol dm^{-3}

(c) t_2 = 28°C
T_2 = 301,15 K
$c_A = c_{A0} - x$ = 0,65 c_{A0} , γ_A = 0,58
$c_B = x$ = 0,35 c_{A0} , γ_B = 1,12
$\Sigma c = c_{A0}$

$$K_2 = \frac{1{,}12 \cdot (0{,}35\, c_{\mathrm{A}0})}{0{,}58 \cdot (0{,}65\, c_{\mathrm{A}0})} = 1{,}04$$

$$\Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus} = \frac{\boldsymbol{R} \cdot \ln \dfrac{K_2}{K_1}}{\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314 \cdot \ln \dfrac{1{,}04}{1{,}4}}{\dfrac{1}{321{,}15} - \dfrac{1}{301{,}15}} = 11950{,}743\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$$

$$\Delta_{\mathrm{r}} G^{\ominus} = -\boldsymbol{R} T \ln K = \Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus} - T \cdot \Delta_{\mathrm{r}} S^{\ominus}$$

$$\Delta_{\mathrm{r}} S^{\ominus} = \frac{\Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus} + \boldsymbol{R} T_1 \ln K_1}{T_1} = \frac{11950{,}743 + 8{,}314 \cdot 321{,}15 \cdot \ln 1{,}4}{321{,}15} = 40{,}0098\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

nebo

$$\Delta_{\mathrm{r}} S^{\ominus} = \frac{\Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus} + \boldsymbol{R} T_2 \ln K_2}{T_2} = \frac{11950{,}743 + 8{,}314 \cdot 301{,}15 \cdot \ln 1{,}04}{301{,}15} = 40{,}0098\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$