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: ${}^m\gamma_{alanin} = 1{,}01$; ${}^m\gamma_{glycin} = 0{,}854$, pro alanylglycin je možno předpokládat ${}^m\gamma_{alanylglycin} = 1$.

Standardní stavy: voda - čistá látka za teploty a tlaku soustavy, aminokyseliny a peptidy - stav nekonečného zředění, $\underline{m}^{st} = 1$ 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}	
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 $x \ll \underline{m}_{G,0}$, $x \ll \underline{m}_{A,0}$.

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

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

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 $a = 1$

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

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

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

glycin ≡ G , alanin ≡ A , alanylglycin ≡ AG

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

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

$\Delta_{sl}G^\ominus\ (A, s) = -563{,}6 \cdot 10^3 - 298{,}15 \cdot (-644{,}0) = -371591{,}4$ J mol^{-1}

$\Delta_{sl}G^\ominus\ (A, aq) = -371591{,}4 - 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot \ln (1{,}046 \cdot 1{,}9) = -371591{,}4 - 1702{,}5205 =$
$= -373293{,}92$ J mol^{-1}

$\Delta_{sl}G^\ominus\ (AG, s) = -777{,}8 \cdot 10^3 - 298{,}15 \cdot (-967{,}0) = -489488{,}95$ J mol^{-1}

$\Delta_{sl}G^\ominus\ (AG, aq) = -489488{,}95 - 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot \ln (0{,}730 \cdot 3{,}161) = -489488{,}95 - 2072{,}733 =$
$= -491561{,}683$ J mol^{-1}

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

$\Delta_r G^\ominus = \Delta_{sl}G^\ominus\ (voda, \ell) + \Delta_{sl}G^\ominus\ (alanylglycin, aq) - \Delta_{sl}G^\ominus\ (glycin, aq) - \Delta_{sl}G^\ominus\ (alanin, aq) =$
$= -237141{,}92 + (-491561{,}683) - (-372139{,}099) - (-373293{,}92)$

$\Delta_r G^\ominus = 16729{,}416$ J mol^{-1}

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{\boldsymbol{R}T}\right) = \exp\left(-\frac{16729,416}{8,314 \cdot 298,15}\right) = 1,17211 \cdot 10^{-3}$$

(b) $K = \dfrac{a_{AG} \cdot a_{H2O}}{a_A \cdot a_G} = \dfrac{\gamma_{AG} \cdot \underline{m}_{AG}}{\gamma_G \cdot \underline{m}_G \cdot \gamma_A \cdot \underline{m}_A} \cdot \underline{m}^{st}$

$a_{H2O} = 1$

$\underline{m}_{A,0} = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$ $\quad (\gamma_A = 1,01)$

$\underline{m}_A = \underline{m}_{A,0} - x = 0,06 - x$

$\underline{m}_{G,0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\quad (\gamma_G = 0,854)$

$\underline{m}_G = \underline{m}_{G,0} - x = 0,1 - x$

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

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

$$1,17211 \cdot 10^{-3} = \frac{x}{0,854 \cdot (0,06 - x) \cdot 1,01 \cdot (0,1 - x)}$$

$1,01099 \cdot 10^{-3} \cdot (x^2 - 1,07\,x + 0,006) = x$

$x^2 - 1,07\,x + 0,006 = 989,12775\,x$

$x^2 - 990,19775\,x + 0,006 = 0$

$x = 495,098873 \pm (245122,894 - 0,006)^{1/2} = 495,098873 \pm 495,0988668$

$x = c_{GG} = 6,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

Aproximace: $x << c_{G,0}$ a tedy

$$K \approx \frac{c_{GG}}{\gamma_G \cdot c_{G0} \cdot \gamma_A \cdot c_{A0}} \Rightarrow c_{GG} = K \cdot \gamma_G \cdot c_G \cdot \gamma_A \cdot c_A = 1,17211 \cdot 10^{-3} \cdot 0,854 \cdot 0,06 \cdot 1,01 \cdot 0,1$$

$c_{GG} \approx 6,066 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$