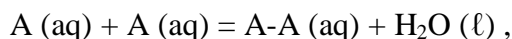


6. PŘEPOČET STANDARDNÍCH STAVŮ, VÝPOČET ROVNOVÁŽNÉ KONSTANTY A ROVNOVÁŽNÉHO SLOŽENÍ TEPLOTNÍ ZÁVISLOST

01 Přepočítání standardních stavů, složení rovnovážné směsi

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



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

látka	$\Delta_{\text{sl}} H^y$	$\Delta_{\text{sl}} S^y$	$\underline{m}^{\text{nas}}$	$\underline{\gamma}^{\text{nas}}$
	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 slučovacíh termodynamických dat pro pevné látky na standardní stav nekonečného zředění, $\underline{m}^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$?
- (c) Kolik molů dimeru by mělo být nalezeno v 6 dm³ 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, $\underline{\gamma}_A = 0,956$. Předpokládejte, že pH roztoku nemá na hodnotu rovnovážné koncentrace vliv. Při řešení je možno použít aproximace $x \ll \underline{m}_{A,0}$.

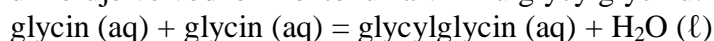
[(a) $\Delta_r G^y = 19808,546 \text{ J mol}^{-1}$, $K = 3,38454 \cdot 10^{-4}$;

(b) $\Delta_r G^y = 10292,98 \text{ J mol}^{-1}$, tj. o 48 % menší; $K = 1,5727 \cdot 10^{-2}$, tj. o 4547 % větší

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

02 Přepočítání standardních stavů, složení rovnovážné směsi

Aminokyselina glycin dimeruje ve vodném roztoku za vzniku glycyglycinu:



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

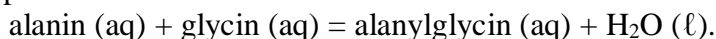
látka	$\Delta_{\text{sl}} H^y$	$\Delta_{\text{sl}} S^y$	$\underline{m}^{\text{nas}}$	$\underline{\gamma}^{\text{nas}}$
	kJ/mol	J K ⁻¹ mol ⁻¹	mol kg ⁻¹	
glycin (s)	-528,4	-531,4	3,3	0,729
glycyglycin (s)	-745,2	-854,0	1,7	0,685
voda (ℓ)	-285,8	-163,2		

- (a) Vypočítejte $\Delta_r G^y$ a rovnovážnou konstantu pro uvedenou reakci. Standardní stavy: aminokyseliny a peptidy – stav nekonečného zředění, $\underline{m}^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ za teploty a tlaku soustavy, voda – čistá látka za teploty a tlaku soustavy.
- (b) Stanovte koncentraci glycyglycinu po ustavení rovnováhy, jestliže vycházíme z roztoku glycinu o koncentraci 0,4 mol kg⁻¹ ($\underline{\gamma}_{\text{glycin}} = 0,928$). Aktivitní koeficient glycyglycinu je možno považovat za roven jedné. Při řešení je možno použít aproximace $x \ll \underline{m}_{G0}$.

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

03 Přepočítání standardních stavů, složení rovnovážné směsi

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



(b) Rovnovážnou koncentraci alanyl glycinu 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:

$$\gamma_{\text{alanin}} = 1,01; \gamma_{\text{glycin}} = 0,854, \text{ pro alanyl glycin je možno předpokládat } \gamma_{\text{alanyl glycin}} = 1.$$

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

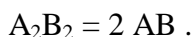
látka	$\Delta_{\text{sl}} H^\gamma$	$\Delta_{\text{sl}} S^\gamma$	m^{nas}	γ^{nas}
	kJ/mol	J K ⁻¹ mol ⁻¹	mol kg ⁻¹	
glycin (s)	-528,4	-531,4	3,3	0,729
DL-alanin (s)	-563,6	-644,0	1,9	1,046
DL-alanyl glycin (s)	-777,8	-967,0	3,161	0,730
voda (l)	-285,8	-163,2		

Při řešení je možno použít aproximace $x \ll m_{G,0}$, $x \ll m_{A,0}$.

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

04 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:



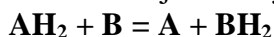
(a) Při teplotě 25°C bylo zjištěno, že v roztoku, který původně obsahoval 1,5 g hemoglobinu ($M = 64500 \text{ g mol}^{-1}$) ve 150 cm^3 , přešlo po ustavení rovnováhy 19,7 % procent hemoglobinu na formu AB. Vypočítejte rovnovážnou konstantu a reakční Gibbsovu energii pro standardní stav nekonečného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

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

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

Jednou z reakcí katalyzovaných oxido-reduktasami je transhydrogenace typu



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 nekonečného zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, 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, $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$.

(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 .

$$[(a) K_1 = 6,8755 \cdot 10^{-3}; \text{(b) } c_{AH_2} = 0,03694 \text{ mol dm}^{-3}; \text{(c) } \Delta_r H^\gamma = 153106 \text{ J mol}^{-1}]$$

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

Lyasy katalyzují nehydrolytický rozklad substrátů na dvě složky

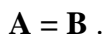


- (a) Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při teplotě 25°C pro standardní stav nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, za teploty a tlaku soustavy, jestliže v roztoku, který původně obsahoval 0,4 mol AB a 0,1 mol B v 1 dm^3 bylo po ustavení rovnováhy nalezeno 22,4 mmol A 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) $c_A = c_B = 0,004638 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{AB} = 0,002963 \text{ mol dm}^{-3}$, (c) $T_2 = 315 \text{ K}$]

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

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

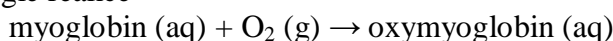


- (a) Vypočítejte rovnovážnou konstantu izomerace (standardní stav: nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, za teploty a tlaku soustavy) z těchto údajů: při teplotě 48°C obsahoval systém v objemu 8 dm^3 na počátku 1,28 mol A a 0,048 mol B, v rovnováze zbylo 0,72 mol A ($\gamma_A = 0,62$; $\gamma_B = 1,028$).
- (b) Vypočítejte rovnovážný stupeň přeměny a rovnovážnou koncentraci složky A pro případ, že vycházíme z čisté složky A o stejné koncentraci jako v případě (a). Kdy dosáhneme vyššího výtěžku? ($\gamma_A = 0,66$; $\gamma_B = 1,05$).
- (c) Při 28°C obsahuje rovnovážná směs izomerů A a B 65 mol.% A ($\gamma_A = 0,58$; $\gamma_B = 1,12$). Vypočítejte $\Delta_r H^\circ$ a $\Delta_r S^\circ$ uvedené reakce. Předpokládejte, že tyto veličiny jsou v uvažovaném teplotním intervalu nezávislé na teplotě.

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

08 Kombinace rovnováhy v plynné a kapalné fázi

Standardní Gibbsova energie reakce



za teploty 25°C je $\Delta_r G_m^\circ = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$ vzhledem ke standardnímu stavu nekonečného zředění ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Henryho konstanta rozpouštění kyslíku ve vodě je za stejných podmínek $K_H = 769 \text{ bar (mol kg}^{-1})^{-1}$. Kolik % myoglobinu je v rovnováze ve formě oxymyoglobinu za tlaku 1 bar a normálního obsahu kyslíku ve vzduchu (21 obj. %)?

[98 % myoglobinu je ve formě oxymyoglobinu]