Chemické a biochemické rovnováhy

Tomáš Obšil
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie
Přírodovědecká fakulta UK

Obsah přednášek

Fyzikální chemie

I. Chemická rovnováha

- Základní pojmy – entalpie, entropie, Gibbsova energie
- Guldbergův-Waagův zákon, rovnovážná konstanta
- Termodynamické odvození rovnovážné konstanty
- Stupeň konverze
- Odezva rovnováh na změny tepoty a tlaku (princip akce a reakce)

II. Bioenergetika – termodynamika biochemických dějů

- Reakční Gibbsova energie
- Makroergní sloučeniny
- Energetické spřažení biochemických reakcí
- Energetika transport iontů přes membránu
- Na^+/K^+-ATPasa, ATP syntasa

III. Rovnováhy v roztocích elektrolytů

- Elektrolyty
- Teorie kyselin a zásad
- Disociace vody
- Vodíkový exponent pH
- Hydrolýza solí, pufry
- pH tělních tekutin
- Rovnováhy na polopropustných membránách v živých soustavách

Literatura

- P. Atkins, J. De Paula, Fyzikální chemie, VŠCHT, 2013
- J. Vacík, Obecná chemie, PřF UK 2017
- M. Kodíček, V. Karpenko, Biofysikální chemie, Academia, Praha 2013
- David L. Nelson, Michael M. Cox, Lehninger Principles of Biochemistry, W. H. Freeman & Company.

Fyzikální chemie

- **Odvětví chemie, které vyvíjí a popisuje zákonitosti chemie fyzikálními postupy a matematickým jazykem.**
- Teoretický základ všech chemických disciplín.
- Hlavní zájmy fyzikálních chemiků:
  - Struktura a interakce molekul
  - Poloha chemické rovnováhy, samovolnost dějů
  - Rychlost chemických reakcí, katalýza
  - Chování iontů v roztocích
  - Chemické změny vyvolané průchodem el. proudu
  - Děje odehrávající se na fázových rozhraních
  - Molekulová spektroskopie
  - Atd.

Biofyzikální chemie - interdisciplinární obor na pomezí chemie, fyziky a biologie. Studuje biologické systémy a vysvětluje jevy, které v nich probíhají na atomové, molekulární i makromolekulární úrovni.

Katedra Fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK

- Vznikla v roce 1921, první vedoucí katedry byl prof. Jaroslav Heyrovský

Vědecké skupiny:

- Heterogenní katalýza a pokročilé materiály
- Teoretické studium vlastností (nano)materiálů
- Elektromigrační a chromatografické metody
- Biofyzikální chemie proteinových komplexů
- Soft matter – experiment
- Soft matter – teorie
- Komplexní polymerní systémy
- Speciální polymery
- Polymerní syntéza a biomateriály

Magisterské studium

- **Fyzikální chemie**
  - specializace Fyzikální chemie
  - specializace Biofyzikální chemie
  - specializace Modelování chemických vlastností nano- a biostruktur
- **Makromolekulární chemie**

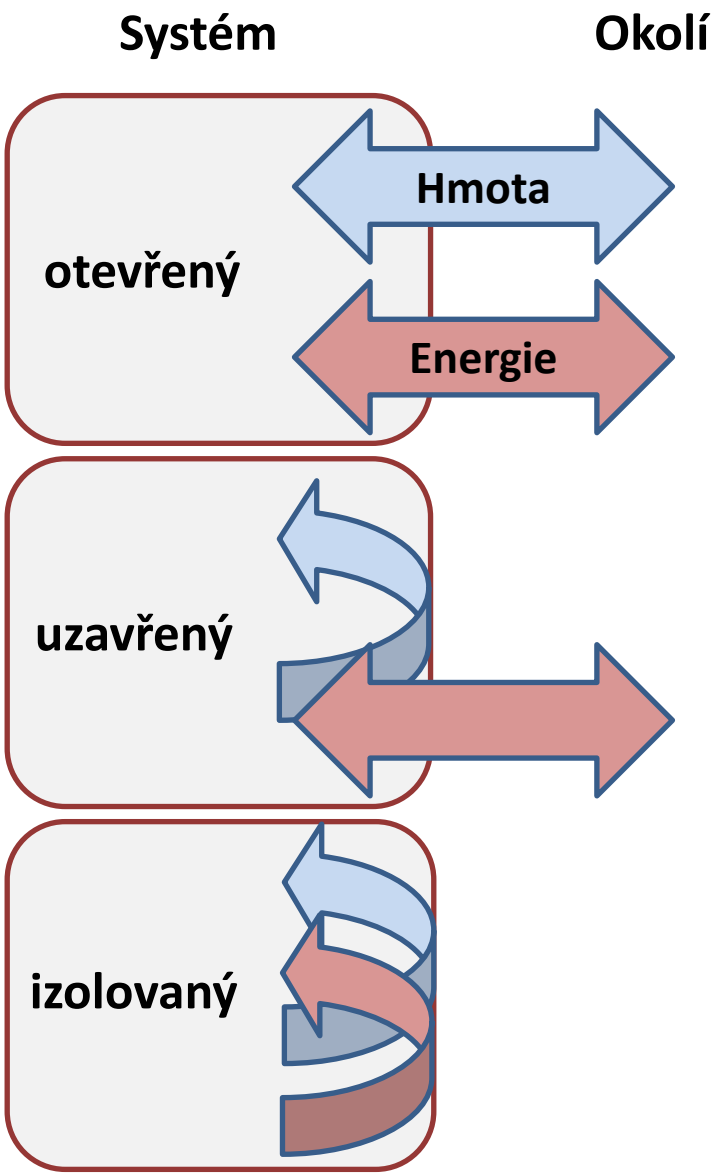
Doktorské studium

- **Fyzikální chemie**
- **Makromolekulární chemie**
- **Modelování chemických vlastností nano- a bio struktur**

I. Chemická rovnováha

Termodynamický systém

- V termodynamice se svět dělí na dvě části:
  - **Systém** (soustavu) – část, která nás zajímá, např. zkumavka, reaktor, buňka atd.
  - **Okolí** – vše ostatní



Rovnovážný stav

- **Chemická rovnováha** – z makroskopického hlediska se nemění chemické složení systému, i když v ní neustále probíhají chemické děje (účinky dějů se ruší, tzv. dynamická rovnováha)
- **Termodynamická rovnováha** – s časem se nemění ani chemické složení, ani termodynamické vlastnosti systému (v systému neprobíhají žádné makroskopické děje, např. tepelná výměna, došlo k vyrovnání tlaků, koncentrací chemických látek, nedochází k fázovým změnám atd.)

Entalpie, H

- Stavová termodynamická veličina, udává se v joulech
- **Stavová veličina** - absolutní hodnotu nelze změřit, stanovuje se jen její změna $\Delta H = H_2 - H_1$, hodnota změny nezávisí na způsobu jak se soustava dostala ze stavu 1 do stavu 2
- Pro nekonečně malou změnu systému: *dH* (*dH* je tzv. diferenciál entalpie)
- Za konstantního tlaku je ΔH rovna teplu (tepelné energii) vyměněného soustavou
- U chemických reakcí za konst. tlaku ΔH vyjadřuje reakční teplo
  - *Exotermická reakce* $\Delta H < 0$ *(soustava teplo uvolňuje)*
  - *Endotermická reakce* $\Delta H > 0$ *(soustava teplo pohlcuje)*

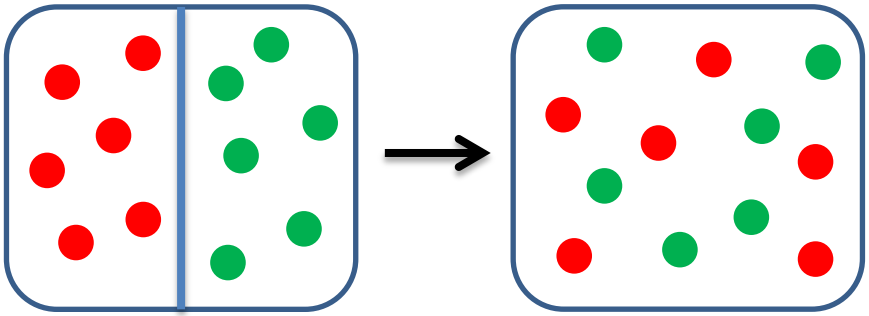
Diferenciál vyjadřuje závislost změny hodnoty funkce na malé změně jejího argumentu.

Diferenciál *dy* funkce $y = f(x)$ v bodě *x* při změně argumentu *dx* je: $\boldsymbol{dy = f'(x)dx}$,
kde $f'(x)$ je derivace funkce f v bodě x

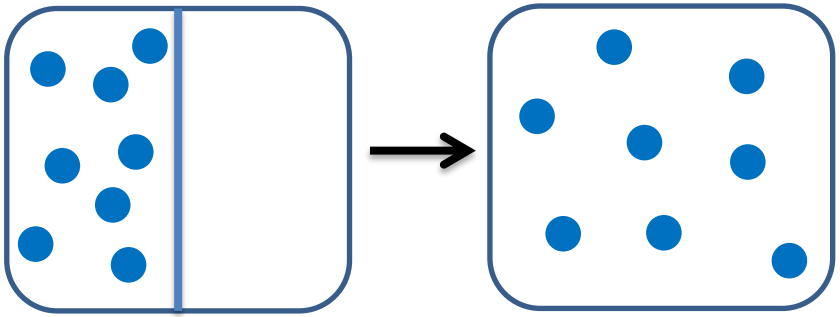
wikipedia.org

Entropie, S

- Stavová termodynamická veličina, udává se v $J.K^{-1}$
- Zavedena s cílem vysvětlit, proč některé děje jsou samovolné a jiné nejsou



Mísení dvou plynů



Expanze plynu

Po odstranění přepážky přejdou systémy do rovnováhy tak, že se molekuly rovnoměrně rozdělí v celém objemu. Je to děj samovolný (a nevratný), pravděpodobnost, že by se molekuly samovolně rozdělily jako v počátečním stavu je téměř nulová.

- Při samovolném ději vzrůstá pravděpodobnost vznikajícího stavu vzhledem ke stavu výchozímu, rovnovážný stav je stav nejpravděpodobnější
- Entropie S, **měřítko pravděpodobnosti stavu systému**
- Pokud izolovaná soustava směřuje k rovnováze, tedy jde ze stavu méně pravděpodobného do stavu více pravděpodobného, pak její entropie roste $\Delta S > 0$
- Souvisí s množstvím tepla, která systém vyměnil s okolím
- **Celková entropie** (entropie systému + entropie okolí) **vzrůstá při samovolně probíhajících dějích**

Gibbsova energie, G

Gibbsova energie (Gibbsova volná energie) *G* je termodynamická stavová veličina definovaná:

$$G = H - TS$$

H, entalpie; *T,* termodynamická teplota; *S,* entropie

Změna Gibbsovy energie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ resp. } dG = dH - TdS$$

Význam:

- *Změna Gibbsovy energie je rovna maximální neobjemové práci doprovázející děj za konstantní teploty a tlaku.*
- Samovolný děj za konstantní teploty a tlaku je doprovázen **poklesem Gibbsovy energie**

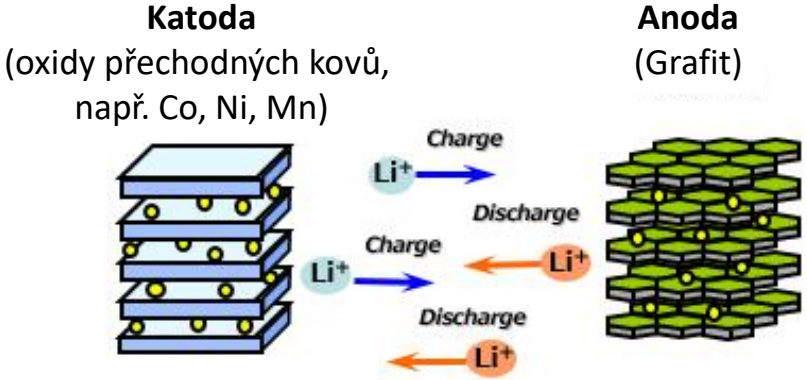
$$dG_{T,p} \leq 0$$

Při konstantní teplotě a tlaku probíhají chemické reakce samovolně ve směru, ve kterém klesá Gibbsova energie.

Např.: **Baterie mobilního telefonu** (Galvanický článek): ΔG spontánní elektrochemické reakce = produkovaná elektrická práce

$$\Delta G = -nFU$$

kde *n* je počet elektronů vyměněných při elektrochemické reakci, *F* Faradayova konst., *U* napětí



https://industrial.panasonic.com/sa/products/pt/lithium-ion

Chemický potenciál, μ

Máme-li homogenní systém obsahující více složek, závisí jeho Gibbsova energie nejen na teplotě a tlaku, ale i látkových množstvích n_i jednotlivých složek.
Např. pro dvousložkový systém:

$$(dG)_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

chemický potenciál (molární Gibbsova energie)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p}$$

Chemický potenciál:

- umožňuje vyjádřit závislost Gibbsovy energie směsi na jejím složení
- je mírou schopnosti látky ke změně stavu, tedy např. tendence ke změně stavu fyzikálního či k chemické přeměně.

Derivace funkce - míra změny funkce (sklon grafu funkce, směrnice tečny) v daném bodě, resp. bodech, tedy $\frac{\Delta y}{\Delta x}$. Derivace je hodnota podílu pro Δx jdoucí k 0. Nahradíme-li konečně malý rozdíl Δx nekonečně malou změnou dx, dostaneme $\frac{dy}{dx}$

Základní pojmy: Reakční rychlost

Reakční rychlost *v* - *časový úbytek látkového množství některé z výchozích látek nebo časový přírůstek látkového množství některého z produktů reakce dělených stechiometrickým faktorem této látky.*

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

Pro reakční rychlost (za konst. objemu) platí:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

[A], [B], [C] a [D] jsou molární koncentrace, t je čas.

Reakční rychlost je závislá na součinu koncentrací výchozích látek - **<u>kinetická rovnice</u>**:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

k je rychlostní konstanta, α, β jsou dílčí reakční řády, (α+β) je celkový řád reakce.

Dílčí reakční řády α, β <u>nejsou</u> obecně totožné se stechiometrickými koeficienty *a*, *b* z chemické rovnice!!!

Chemická rovnováha

První správné představy o podstatě chemické rovnováhy byly získány z prací zabývajících se **rychlostí chemických reakcí**.

$$a\mathbf{A} + b\mathbf{B} \rightleftarrows c\mathbf{C} + d\mathbf{D}$$

Reakce probíhá oběma směry:

Rychlost přímé reakce je $v_1 = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$

Rychlost zpětné reakce je $v_2 = k'[C]^{\gamma}[D]^{\delta}$

Výsledná rychlost přeměny v je dána rozdílem rychlostí v obou směrech:

$$v = v_1 - v_2 = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} - k'[C]^{\gamma}[D]^{\delta}$$

Po určité době se v_1 a v_2 vyrovnají a celková rychlost $v = 0$.

Složení reakční směsi se již nebude měnit, i když obě reakce nadále probíhají = ustanovila se **chemická rovnováha**.

Chemická rovnováha

$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$

$$v = v_1 - v_2 = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} - k'[C]^{\gamma}[D]^{\delta}$$

S tímto kinetickým modelem odvodili Guldberg a Waage (1867) **zákon chemické rovnováhy**.

Za rovnováhy platí $v_1 = v_2$, tedy: $k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} = k'[C]^{\gamma}[D]^{\delta}$

Předpokládejme, že konstanty α, β, γ, δ (dílčí reakční řády) jsou rovny stechiometrickým koeficientům *a, b, c, d*

$$k[A]^{a}[B]^{b} = k'[C]^{c}[D]^{d}$$

Úpravou získám: $\frac{k}{k'} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K_c$, kde K_c je **koncentrační rovnovážná konstanta**

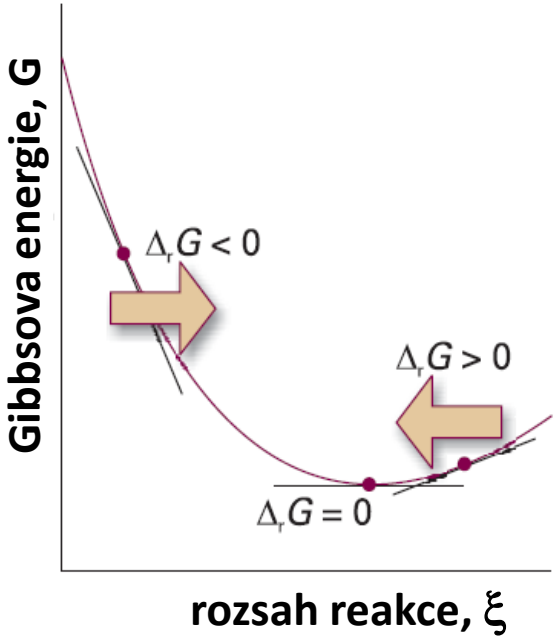
POZOR!!! Předpoklad, že konstanty α, β, γ, δ (dílčí reakční řády) jsou rovny stechiometrickým koeficientům *a, b, c, d* platí jen pro <u>jednoduché</u> reakce, obecně (pro složitější reakce) tento předpoklad **<u>neplatí</u>**.

<u>Správnější je termodynamické odvození.</u>

Chemická rovnováha

Uvažujme rovnováhu: **A ⇄ B**

Např. přeměna L-Alaninu na D-Alanin



Předpokládejme, že malé množství látky A, $d\xi$, se přemění na produkt B, potom:

- změna látkové množství A bude: $dn_A = - d\xi$
- změna látkového množství B bude: $dn_B = + d\xi$

Veličina ξ (xi) je tzv. **rozsah reakce**.

Reakční Gibbsova energie $\Delta_r G$, je definována jako směrnice tečny grafu závislosti G na ξ, tedy $\Delta_r G = (\partial G/\partial \xi)_{p,T}$

Pro změnu Gibbsovy energie za konst. teploty a tlaku platí:

$$(dG)_{T,p} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

Po úpravě: $$(\partial G/\partial \xi)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

Tedy $$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$$

$\Delta_r G$ je rozdíl mezi chemickými potenciály (molárními Gibbsovými energiemi) produktů a výchozích látek **při daném složení reagující směsi**.

Chemická rovnováha

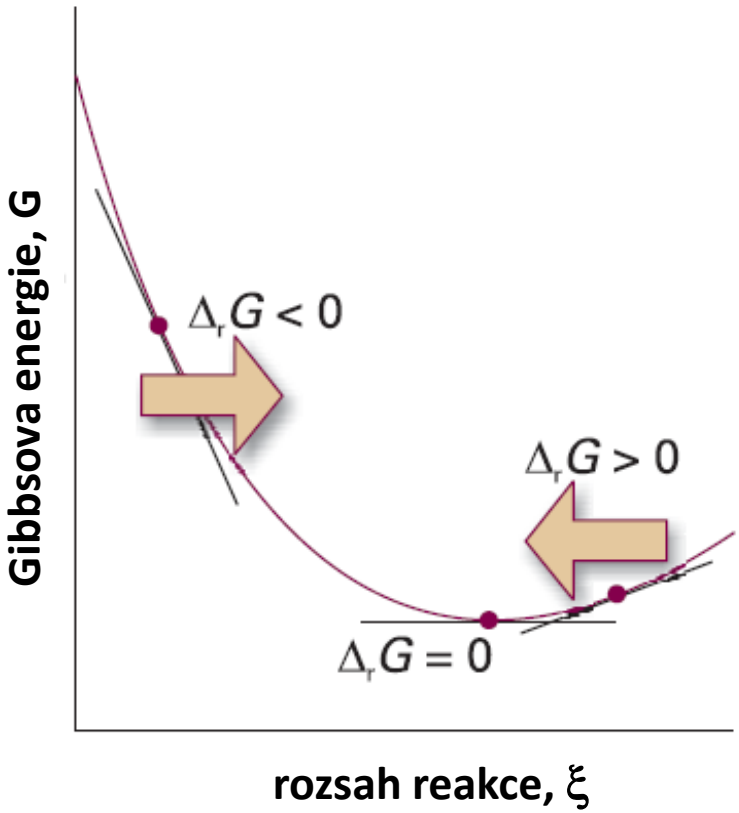
$$\mathbf{A \rightleftarrows B}$$

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$$

Chemické potenciály se mění se složením → $\Delta_r G$ se v průběhu reakce mění.

Spontánní směr reakce je směr poklesu G.

$\mu_A > \mu_B$ reakce A → B je samovolná
$\mu_B > \mu_A$ reakce B → A je samovolná
$\mu_A = \mu_B$ reakce je v rovnováze



Chemický potenciál tedy představuje **potenciál látek pro chemickou změnu** a rovnováha je dosažena v okamžiku, kdy jsou tyto potenciály vyrovnány.

Na polohu chemické rovnováhy má velký vliv **míšení** produktů s reaktanty v průběhu reakce. Výsledná závislost G na rozsahu reakce proto vykazuje minimum, které odpovídá rovnovážnému složení systému.

Credit: P. Atkins, J. De Paula, Fyzikální chemie, VŠCHT, 2013

Exergonické a endergonické reakce

$\Delta_r G < 0$, přímá reakce je samovolná

$\Delta_r G > 0$, zpětná reakce je samovolná

$\Delta_r G = 0$, rovnováha

Reakce, pro kterou platí $\Delta_r G < 0$, se nazývá **exergonická** (z řeckého „práci vytvářející“). Taková reakce je <u>samovolná</u> a může být využita pro spuštění jiné reakce (či děje), jejíž $\Delta_r G > 0$ a samovolně neprobíhá (tzv. **endergonická** reakce).

Popis rovnováhy

Mějme obecnou reakci: $\boldsymbol{a}\mathbf{A} + \boldsymbol{b}\mathbf{B} \rightleftarrows \boldsymbol{c}\mathbf{C} + \boldsymbol{d}\mathbf{D}$

$$\Delta_r G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \leq 0$$

Chemický potenciál ideálního roztoku látky A: $\mu_A = \mu_A^\circ + RTln[\mathrm{A}]$

standardní chemický potenciál

molární plynová konstanta

relativní molární koncentrace

Potom: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RTln\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \leq 0$ van't Hoffova reakční izoterma

standardní reakční Gibbsova energie

Je-li systém v **rovnováze** $\Delta_r G = 0$ a platí: $-\Delta_r G^\circ = RTln\frac{[C]^c_{rovn}[D]^d_{rovn}}{[A]^a_{rovn}[B]^b_{rovn}} = RTlnK_C$

koncentrační rovnovážná konstanta

Popis rovnováhy

Mějme obecnou reakci: $\boldsymbol{a}\mathbf{A} + \boldsymbol{b}\mathbf{B} \rightleftarrows \boldsymbol{c}\mathbf{C} + \boldsymbol{d}\mathbf{D}$

$$\Delta_r G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \leq 0$$

Termodynamická rovnovážná konstanta je definována pomocí aktivit látek:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln\left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}\right) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

reakční kvocient

V rovnováze: $\Delta_r G^\circ = -RTlnK, \quad K = \frac{a_{C,rovn}^c a_{D,rovn}^d}{a_{A,rovn}^a a_{B,rovn}^b}$

Po úpravě: $\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln Q = RTln\frac{Q}{K}$

Stupeň konverze

Znám-li rovnovážné koncentrace složek směsi, mohu snadno vypočítat hodnotu rovnovážné konstanty *K*. Často však potřebujeme ze známé hodnoty *K* a z výchozího složení reakční směsi vypočítat rovnovážné složení směsi po ustanovení rovnováhy.

K tomu se používá tzv. **stupeň konverze** α. Pro reakci v roztoku (V = konst.) platí:

$$\alpha = \frac{(n_A)_{zreag}}{(n_A)_0} = \frac{(n_A)_0 - n_A}{(n_A)_0} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

$(n_A)_0$	počáteční látkové množství,
n_A	rovnovážné látkové množství dané složky,
$[A]_0$	počáteční koncentrace látky A,
[A]	rovnovážná koncentrace látky A.

Pomocí α a počátečního složení lze vyjádřit rovnovážnou koncentraci kterékoliv složky.

Např. pro reakci **A ⇄ C + D** lze odvodit: $K_C = \frac{[A]_0 \alpha^2}{(1-\alpha)}$

Z K_C a $[A]_0$ vypočítáme hodnotu α.

Vliv reakčních podmínek na stupeň konverze

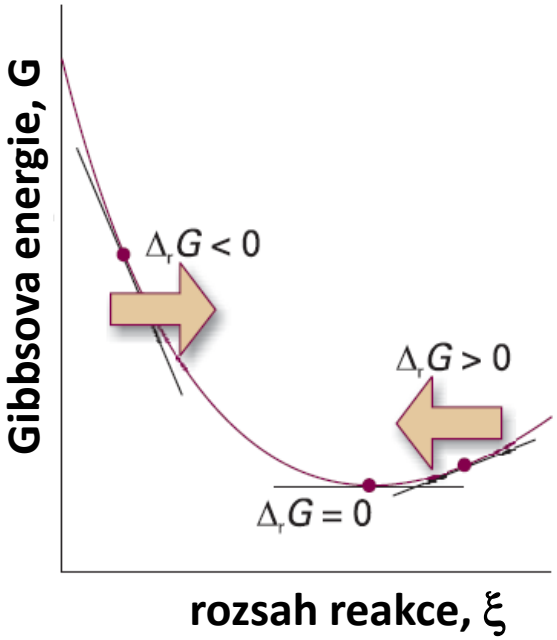
Snahou je, aby konverze zvolené klíčové složky byla co největší – je nutné znát faktory ovlivňující stupeň konverze.

Stupeň konverze lze ovlivnit změnou koncentrace, teploty, př. tlaku. Vliv reakčních podmínek na stupeň konverze popisuje tzv. **princip akce a reakce**: ***Porušení rovnováhy vnějším zásahem (akcí) vyvolá děj (reakci) směřující ke zrušení účinku tohoto vnějšího zásahu.***

Ovlivnění změnou koncentrace:

$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

$$K_C = \frac{[CH_3COOC_2H_5]_{rovn}[H_2O]_{rovn}}{[CH_3COOH]_{rovn}[C_2H_5OH]_{rovn}}$$



V průběhu ustavování rovnováhy odebíráme $CH_3COOC_2H_5$ $\rightarrow$ porušujeme rovnováhu $\rightarrow$ k jejímu obnovené musí reagovat další podíly kyseliny octové a ethanolu

Stejný výsledek (zvětšení stupně konverze kyseliny octové) lze získat i přidáváním druhého reaktantu ethanolu.

Vliv reakčních podmínek na stupeň konverze

Vliv tlaku – projeví se u reakcí, u kterých je *molové číslo reakce* různé od nuly.

***a*A + *b*B ⇄ *c*C + *d*D** molové číslo = (c + d) – (a + b)

Např. pro reakci v plynné fázi: $NH_4Cl\ (g) \rightleftarrows NH_3\ (g) + HCl\ (g)$

$$K_p = p_r \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

K_p rovnovážná konstanta definovaná pomocí parciálních tlaků složek
p_r je celkový relativní tlak

Zvýšení tlaku $\rightarrow$ pokles hodnoty zlomku $\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$ $\rightarrow$ pokles hodnoty α

Zvýšení tlaku vyvolá další průběh reakce směrem k výchozí látce (potlačení tepelného rozkladu NH_4Cl) až k ustanovení nového rovnovážného stavu, ale s jinými hodnotami p_r a α.

Snížení tlaku povede naopak k dalšímu průběhu reakce ve směru produktů.

Vliv reakčních podmínek na stupeň konverze

Vliv teploty – závislost *K* na teplotě:

standardní reakční entalpie

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$lnK_{T_2} = lnK_{T_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

- pro **endotermické reakce** ($\Delta H > 0$) se hodnota *K* s rostoucí teplotou zvětšuje, tedy rovnováha se posouvá ve prospěch produktů
- pro **exotermické reakce** ($\Delta H < 0$) se hodnota *K* s rostoucí teplotou snižuje, tedy rovnováha se posouvá ve prospěch výchozích látek

Vliv katalyzátoru – přítomnost katalyzátoru nemá vliv na rovnovážné složení směsi. Katalyzátor pouze urychlí ustanovení chemické rovnováhy, ale neovlivní hodnotu rovnovážné konstanty, a tedy ani rovnovážné složení směsi.

Příklad: Haberova-Boschova syntéza

Syntéza NH_3 z N_2 a H_2 (klíčová průmyslová reakce pro výrobu hnojiv):

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftarrows 2NH_3\,(g)$$

Fritz Haber

Carl Bosch

- Ročně produkuje 450 milionů tun dusíkatých hnojiv
- Spotřebuje 3 až 5 % světové produkce zemního plynu (asi 1–2 % světové roční spotřeby energie)
- Rozsáhlý dopad na schopnost lidstva pěstovat potraviny
- Téměř 80 % dusíku v lidských tkáních má původ v Haberově–Boschově procesu

wikipedia.org

Příklad: Haberova-Boschova syntéza

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftarrows 2NH_3\,(g) \qquad \Delta H° = -91{,}8\ \text{kJ/mol}$$

- Za laboratorní teploty je rovnováha posunuta na stranu produktů, rychlost reakce je téměř nulová.

- Reakční rychlost můžeme zvýšit zvýšením teploty, ale reakce je exotermická → zvyšování teploty posouvá rovnováhu na stranu výchozích látek (K_p klesá).
- Je vhodnější pracovat za nižších teplot a pro urychlení reakce použít katalyzátor. Ten ale pro svou efektivní funkci potřebuje teplotu alespoň 400 °C. Tato teplota, používaná při Haberově procesu, je kompromisem mezi efektivitou a rychlostí reakce.
- Při reakci vznikají dva moly produktu při spotřebě čtyř molů výchozích látek. Proto lze rovnováhu posunout na stranu produktů zvýšením tlaku. Použití velmi vysokého tlaku je velmi nákladné. Haberův–Boschův proces využívá tlaky kolem 15–25 MPa, umožňující dosažení 15% konverze při teplotách kolem 400–500 °C.
- Nejpoužívanější katalyzátory jsou na bázi železa, doplněné přídavkem K_2O, CaO, SiO_2, a Al_2O_3.

wikipedia.org

Živé soustavy a ustálený stav

Použití aparátu rovnovážné termodynamiky je u živých soustav problematické:

- Buňky jsou z hlediska termodynamiky systém **otevřený**
- Koncentrace reaktantů v buňkách jsou často takové, že některé reakce jsou velmi vzdálené od rovnováhy ($\Delta G << 0$), tedy za fyziologických podmínek probíhají pouze jedním směrem
- Pro buněčné systémy je typický tzv. **ustálený stav**, který se liší od chemické rovnováhy:
  - Stacionární koncentrace látek jsou v čase konstantní, v systému probíhají intensivní chemické a fyzikální děje, rychlosti přísunu živin a odstraňování produktů (odpadních látek) jsou konstantní
  - Na rozdíl od rovnovážného stavu systém může konat práci (pohybuje se, vydává teplo, akumuluje látky atd.)
  - Podmínkou udržení ustáleného stavu je příjem energie z okolí nebo produkce z vnitřních zdrojů
  - V ustáleném stavu neustále probíhají samovolné děje, tedy dochází k produkci entropie, která je však ze všech možností nejnižší
- Pro popis ustáleného stavu je nutné použít aparát <u>nerovnovážné termodynamiky</u>, který je velmi složitý.