

1. vaja – Protolitsko ravnotežje

Domen Vaupotič, april 2017

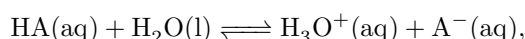
1 Naloga

Namen vaje je z merjenjem absorpcije svetlobe dveh različnih valovnih dolžin v raztopini *p*-metoksifenola pri različnih pH določiti konstanto kisline in pripadajočo konstanto kisline za vzbujeno elektronsko stanje ter izračunati reverzibilnost protolitske reakcije.

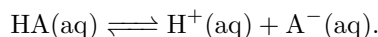
2 Osnove

2.1 Protolitsko ravnotežje

Če obravnavamo molekule šibkih kislin (po Brønsted-Lowryjevi teoriji), lahko za vodno raztopino take kisline zapišemo protolitsko reakcijo



ki jo lahko poenostavimo v



Za to reakcijo lahko zapišemo pripadajočo ravnotežno konstanto

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} \approx \frac{c_{\text{A}^-} a_{\text{H}^+}}{c_{\text{HA}}}$$

Z nadaljnjo izpeljavo in uvedbo količine α_{A^-} kot razmerja med koncentracijo deprotonirane in celotne koncentracije šibke kisline dobimo Henderson-Hasselbalchovo enačbo, ki povezuje pH, pK_a in α_{A^-}

$$\text{pH} = pK_a + \log \left(\frac{\alpha_{\text{A}^-}}{1 - \alpha_{\text{A}^-}} \right)$$

2.2 Absorpcijska spektroskopija

S spektrofotometrom lahko izmerimo, kolikšen delež vpadnega svetlobnega toka se je absorbiral v vzorcu, ki ga merimo. Izkaže se, da je pri nizkih koncentracijah z razvojem po prvem členu Taylorjeve vrste moč izpeljati Beer-Lambertov zakon, ki podaja linearno zvezo med absorbanco in koncentracijo snovi, ki absorbira

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda c l$$

Če je v raztopini prisotnih več zvrsti, se absorbance seštejejo

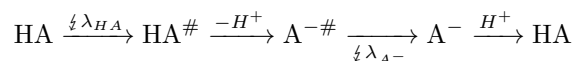
$$A_\lambda = l \sum_i \varepsilon_{\lambda,i} c_i$$

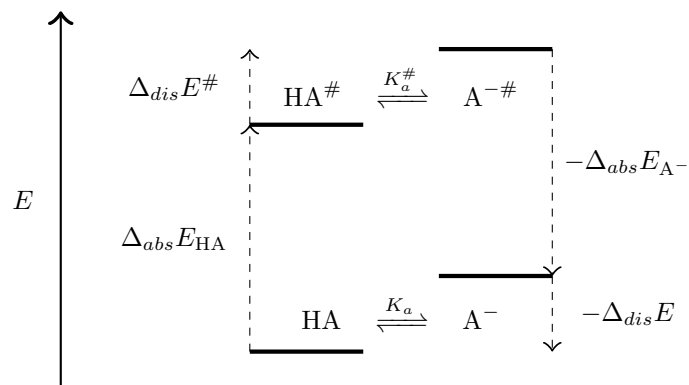
Pri vaji obravnavamo šibko kislino, vpeljali smo α_{A^-} , ki nam pove delež A^- . S poznavanjem absorpcije popolnoma protonirane (A_{HA}) in popolnoma deprotonirane (A_{A^-}) kisline lahko z merjenjem absorbance (A) izračunamo delež A^- v poljubnem vzorcu

$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{A - A_{\text{HA}}}{A_{\text{A}^-} - A_{\text{HA}}}$$

2.3 Försterjev cikel

Molekula *p*-metoksifenola vsebuje π -elektronski sistem, ki ga lahko vzbudimo s svetlobo v območju UV, tako da elektroni iz osnovnega preidejo v vzbujeno energijsko stanje. Energijska razlika med stanjema (ΔE) je ravno enaka energiji, ki jo mora v sistem doprinesiti foton vpadne svetlobe (hc/λ). Ker obravnavamo reakcijo, pri kateri je kislina lahko v protonirani ali deprotonirani obliki, imamo v raztopini ob izvajani spektroskopiji prisotne štiri različne species, HA, HA[#], A⁻ in A^{-#}, vsako s pripadajočo energijo, kot je prikazano na energijskem diagramu. Na diagramu si lahko zamislimo sledeče zaporedje reakcij, imenovano *Försterjev cikel*:





Slika 1: Energijski diagram Jablonskega za Försterjev cikel

Ker obravnavamo krožno pot, je $\Delta E = 0$, zato lahko zapišemo

$$\Delta_{abs} E_{HA} + \Delta_{dis} E = \Delta_{abs} E_{A^-} + \Delta_{dis} E^{\#}$$

Z nadaljnjima približkoma $\Delta(pV) = 0$ in $\Delta_{dis} S = \Delta_{dis} S^{\#}$ lahko izpeljemo izraz za konstanto vzbujenega stanja

$$pK_a^{\#} = pK_a - \frac{hc}{2,303k_B T} \left(\frac{1}{\lambda_{HA}} - \frac{1}{\lambda_{A^-}} \right)$$

3 Skica aparature

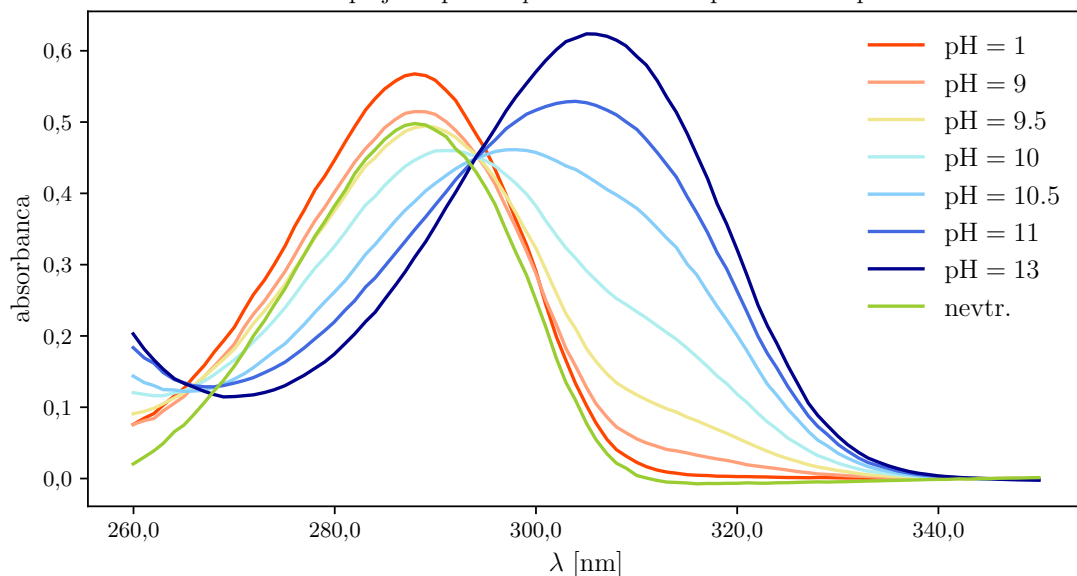
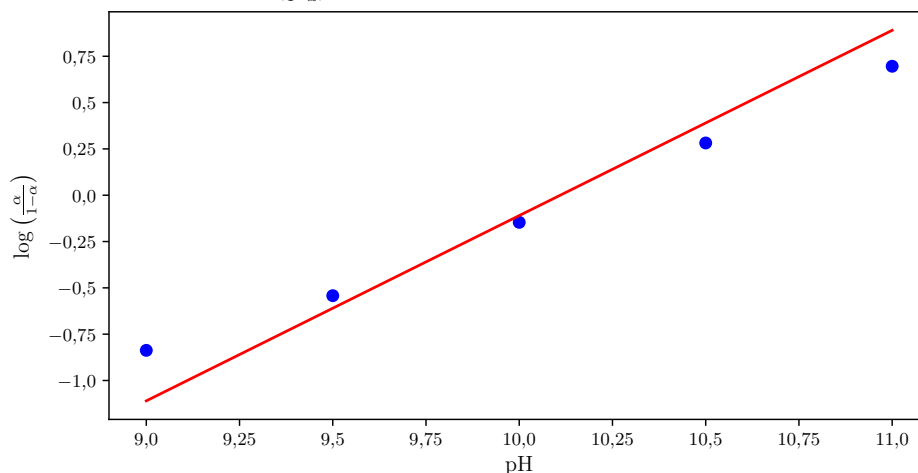
4 Meritve

Laboratorijski pogoji

$$p_0 = 737,35 \text{ torr}, T_0 = 23 \text{ }^\circ\text{C}, \varphi = 41 \%$$

Eksperiment

pH	A_{288}	A_{305}	α_{288}	α_{305}	$\bar{\alpha}$	$\log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$	pK_a
1	0,568	0,102	0,000	0,000	0,000		
9	0,515	0,128	0,205	0,049	0,127	-0,837	9,837
9,5	0,492	0,182	0,293	0,153	0,223	-0,542	10,042
10	0,447	0,291	0,471	0,362	0,416	-0,146	10,146
10,5	0,388	0,424	0,696	0,618	0,657	0,282	10,218
11	0,349	0,527	0,850	0,815	0,832	0,696	10,304
13	0,310	0,624	1,000	1,000	1,000		
nevtralizacija	0,498	0,077				$\overline{pK_a}$	10,110

Absorpcijski spekter *p*-metoksifenola pri različnih pHGraf $\log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ v odvisnosti od pH, prilegajoča premica z naklonom 1

5 Račun

Vsem absorpcijskim spektrom sem dodatno popravil prisotnost ozadja, tako da sem za vsak spekter izračunal povprečno absorpcijo na intervalu $\lambda \in [340 \text{ nm}, 350 \text{ nm}]$ in od celotnega spektra odštel dobljeno povprečje. Določil sem absorpcijski maksimum protoniranega ($\lambda_{\text{HA}} = 288 \text{ nm}$) in deprotoniranega ($\lambda_{\text{A}^-} = 305 \text{ nm}$) *p*-metoksifenola. Za vsak pH sem izračunal $\text{p}K_a$ po enačbi $\text{p}K_a = \text{pH} - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ in poprečil vse dobljene rezultate. Reverzibilnost reakcije sem izračunal kot razmerje absorpcij A_{288} med vzorcem s pH 1 in vzorcem po nevtralizaciji, upoštevajoč ustrezno redčenje.

$$r = 1,042 \cdot \frac{A_{\text{nevtr.}}}{A_{\text{pH}=1}}$$

Pri izračunu $\text{p}K_a^\#$ sem uporabil slednje konstante: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$, $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

6 Ocena napak

Absolutno napako $\text{p}K_a$ sem ocenil kot največji odmik od povprečja. Enako absolutno napako ima tudi $\text{p}K_a^\#$.

$$\Delta \text{p}K_a = \Delta \text{p}K_a^\# = \max(|\text{p}K_a - \overline{\text{p}K_a}|)$$

Napake reverzibilnosti reakcije zaradi subjektivnih napak med izvedbo vaje nisem znal utemeljeno oceniti.

7 Rezultat

$$pK_a = 10,1(1 \pm 0,027) = 10,1 \pm 0,3$$

$$pK_a^\# = 6,0(1 \pm 0,045) = 6,0 \pm 0,3$$

Reverzibilnost reakcije

$$r = 0,91$$

8 Ovrednotenje rezultatov

Primerjujoč podobna navodila za eksperimentalne vaje¹, se izračunana absorpcijska maksimuma dobro ujemata ($\lambda = 287,0 \text{ nm}$, $\lambda = 305,4 \text{ nm}$), prav tako sta $pK_a = 10,21$ in $pK_a^\# = 5,83$ znotraj našega intervala napake. Zaskrbljujoč rezultat je edinole razmeroma nizka stopnja reverzibilnosti – ta je posledica napak in nenatančnosti pri pipetiranju, ki so opazne tudi na spektrogramu, saj izozbestična točka ni dobro definirana.

¹Absorption spectra and pKa values of p-methoxyphenol, lec: 07.04. PHYWE series of publications, Laboratory Experiments : Chemistry. Göttingen.