

## Fizikalna kemija

### Poročilo

# Vaja: Protolitsko ravnotežje

Simon Bukovšek

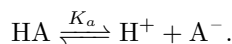
Datum vaje: 17. maj 2024

## 1 Naloga

Cilj naloge je s pomočjo absorpcijske spektroskopije raziskati stopnjo disociacije p-metoksifenola v raztopinah z različnim pH in izmeriti konstanto disociacije v osnovnem ter vzbujenem stanju

## 2 Osnove

Snov p-metoksifenol (označeno z HA) v vodni raztopini deloma disociira na protone in anione ( $\text{H}^+$  in  $\text{A}^-$ ):



Konstanto disociacije  $K_a$  lahko izrazimo kot

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \approx \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}a(\text{H}^+).$$

Predpostavili smo, da je koncentracija anionov in protonov majhna in velja  $\gamma_i = 1$ . Označimo stopnjo disociacije z  $\alpha_{\text{A}^-}$  in zapišimo zgornjo enačbo v logaritmirani obliki:

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

S pomočjo Gibbsovega pravila lahko pokažemo, da je razlika med konstanto disociacije osnovnega in vzbujenega stanja enaka

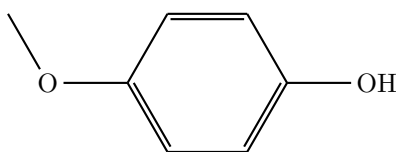
$$\text{p}K_a^\# = \text{p}K_a - \frac{hc}{\ln(10)k_B T} \left( \frac{1}{\lambda_{\text{HA}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{A}^-}} \right),$$

kjer so  $h$ ,  $c$  in  $k_B$  konstante,  $T$  temperatura,  $\lambda_{\text{HA}}$  in  $\lambda_{\text{A}^-}$  pa valovne dolžine elektronskih prehodov v osnovnem in disociiranem stanju. Kot vedno črka "p" predstavlja negativni desetiški logaritem. Stopnjo disociacije ugotavljamo s pomočjo Beer-Lambertovega zakona:

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

kjer je  $A_{\lambda,i}$  absorbanca zvrsti  $i$  pri valovni dolžini  $\lambda$ ,  $\varepsilon_{\lambda,i}$  molarni absorpcijski koeficient zvrsti  $i$  pri  $\lambda$ ,  $c_i$  koncentracija zvrsti  $i$  in  $l$  dolžina optične poti skozi vzorec. Stopnjo disociacije lahko izračunamo kot

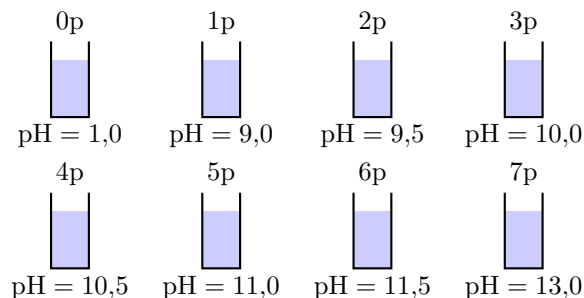
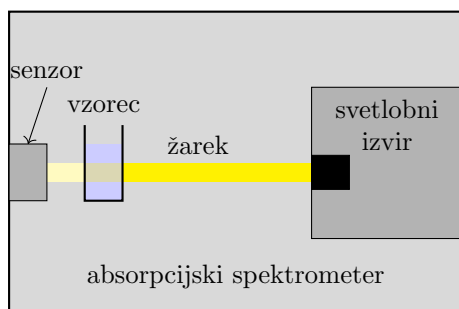
$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{A_{\lambda} - A_{\lambda,\text{HA}}}{A_{\lambda,\text{A}^-} - A_{\lambda,\text{HA}}}.$$



p-metoksifenol

### 3 Aparatura

Raztopine s primernimi koncentracijami p-metoksifenola, HCl in boratnega pufru smo pripravili v 16 pripravljenih plastičnih epruvetah. Za vsak posamezen pH p-metoksifenola smo pred meritvijo umerili absorpcijski spektrometer z enako raztopino, kjer je bila namesto p-metoksifenola voda. Meritev je bila izvedena, kot je prikazano na spodnji skici.



### 4 Meritve in njihova analiza

pH	$A_{\lambda,\text{HA}}$	$A_{\lambda,\text{A}^-}$	$\alpha_{\text{A}^-}(\lambda_{\text{HA}})$	$\alpha_{\text{A}^-}(\lambda_{\text{A}^-})$	$\alpha_{\text{A}^-}$	$\log(\alpha_{\text{A}^-}/(1 - \alpha_{\text{A}^-}))$
$\pm 0,1$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	
1,0	0,5988	0,0799				
9,0	0,5972	0,1280	0,0070	0,0747	0,0408	$-1,371 \pm 0,255$
9,5	0,5640	0,2205	0,1509	0,2183	0,1846	$-0,645 \pm 0,066$
10,0	0,4922	0,3793	0,4624	0,4649	0,4637	$-0,063 \pm 0,040$
10,5	0,4352	0,5600	0,7093	0,7454	0,7274	$0,426 \pm 0,050$
11,0	0,3893	0,6271	0,9086	0,8496	0,8791	$0,862 \pm 0,094$
11,5	0,3605	0,6779	1,0331	0,9286	0,9808	$1,709 \pm 0,532$
13,0	0,3682	0,7239				

Izmerili smo absorpcijske krivulje vseh vzorcev, ki so prikazane na grafu spodaj. S črno je označen bazični vzorec, ki smo mu dodali HCl, da bi preverili reverzibilnost disociacije. Pri vzorcih s pH = 1,0

(modra črta) in pH = 13,0 (vijolična črtkana črta) smo izmerili vrh absorpcijske krivulje in s tem določili valovno dolžino prehoda elektrona za osnovno in disociirano stanje. Meritvi sta:

$$\lambda_{\text{HA}} = (287,5 \pm 0,2) \text{ nm}, \quad \text{in} \quad \lambda_{\text{H}^-} = (305,1 \pm 0,2) \text{ nm}.$$

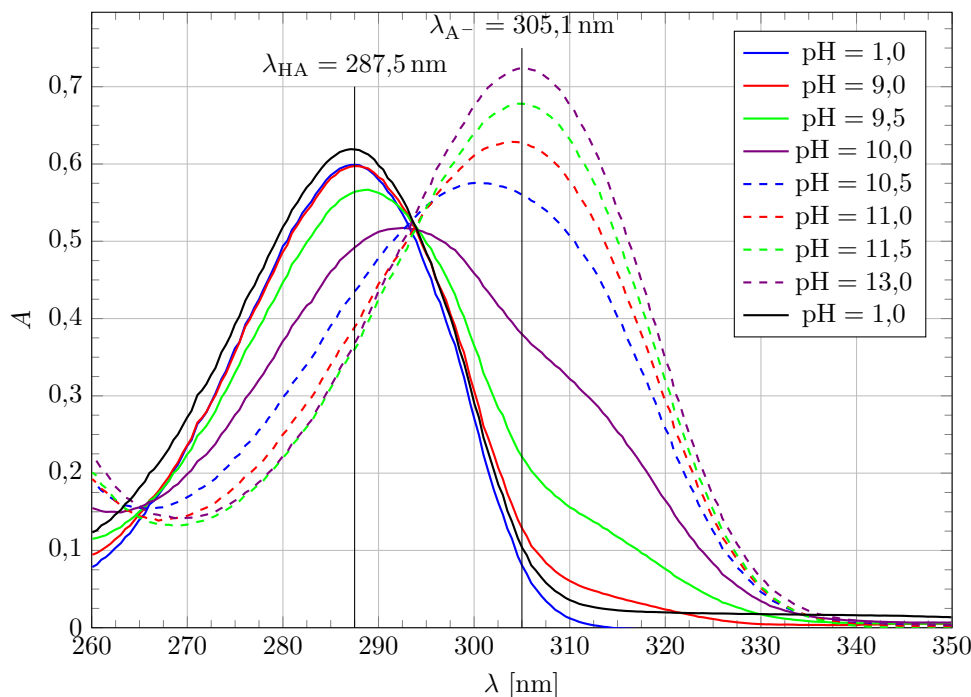
Valovne dolžine smo lahko določili natančneje kot so razmiki med posameznimi meritvami valovnih dolžin, saj smo uporabili kvadratično interpolacijo med tremi točkami najbližje vrhu. Pri vsaki od valovnih dolžin smo izmerili absorbanco za vsak vzorec in iz njih izračunali stopnjo disociacije. Meritve in izračuni so prikazani v zgornji tabeli.

*Komentar k izračunu napake:* napako absorpcije smo ocenili iz napake v določeni valovni dolžini. Natančneje bi morali vsakemu izmerku določiti svojo napako, vendar se je zdelo zadosti natančno, če vsem pripisemo enako napako 0,01. Vrednosti pri pH = 1,0 in pH = 13,0 so določene bistveno bolj natančno, saj so izmerjene pri vrhovih, kjer se graf zanemarljivo spreminja. Zato lahko privzamemo, da je napaka izmerkov pri teh dveh pH vrednostih efektivno enaka nič. To nam olajša nadaljnji izračun napake. Pri izračunu napake logaritma smo uporabili formulo

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\Delta x,$$

kar v našem primeru pomeni

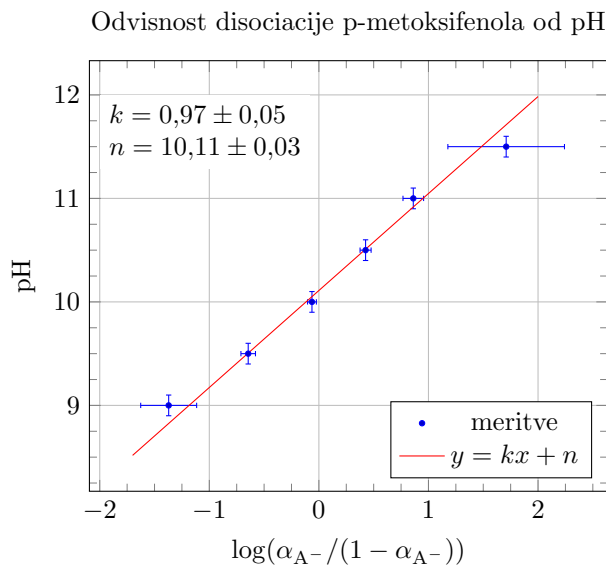
$$\Delta \log(\alpha_{\text{A}^-}/(1 - \alpha_{\text{A}^-})) = \frac{\Delta \alpha_{\text{A}^-}}{\ln(10)\alpha_{\text{A}^-}(1 - \alpha_{\text{A}^-})}.$$



Iz meritev in izračunov v tabeli smo narisali graf odvisnosti  $\log(\alpha_{\text{A}^-}/(1 - \alpha_{\text{A}^-}))$  od pH. Na grafu smo prav tako narisali premico, ki najbolje opiše naše meritve. Za prilaganje najboljše premice smo uporabili metodo regresije najmanjših razdalj (orthogonal distance regression, knjižnica `scipy.odr` v Pythonu), ki minimizira kvadrat oddaljenosti premice od posameznih točk, uteženo s standardnimi odkloni. Pomembna je začetna vrednost premice, saj nam pove vrednost  $pK_a$ :

$$pK_a = 10,11 \pm 0,03.$$

Prava vrednost iz literature pri  $T = 23^\circ\text{C}$  je 10,05, kar je znotraj dveh standardnih odklonov izračunanega rezultata. Naklon premice nam ne pove čisto nič, saj bi moral biti enak 1 (in v okviru napake tudi je).



Ker poznamo vrednosti  $\lambda_{HA}$  in  $\lambda_{A^-}$ , lahko izračunamo razliko med vrednostima  $pK_a^\#$  in  $pK_a$ :

$$pK_a - pK_a^\# = \frac{hc}{\ln(10)k_B T} \left( \frac{1}{\lambda_{HA}} - \frac{1}{\lambda_{A^-}} \right) = 4,22 \pm 0,10,$$

pri čemer smo uporabili temperaturo v laboratoriju  $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ . Vrednost konstante disociacije v vzbujenem stanju je torej

$$pK_a^\# = 5,89 \pm 0,11.$$

Da preverimo reverzibilnost disociacije, smo najbolj bazičnemu vzorcu dodali primerno količino HCl, da smo spet dosegli  $\text{pH} = 1,0$ . Ta vzorec smo označili s številom 8 (črna črta na grafu zgoraj). Izmerili smo absorbanco te raztopine pri  $\lambda_{HA}$ :

$$A(\lambda_{HA}, \text{vzorec } 0) = 0,5988 \pm 0,0003, \quad A(\lambda_{HA}, \text{vzorec } 8) = 0,6188 \pm 0,0002.$$

Stopnjo reverzibilnosti disociacije lahko izračunamo kot

$$\text{stopnja reverzibilnosti} = \frac{A(\lambda_{HA}, \text{vzorec } 0)}{1,042A(\lambda_{HA}, \text{vzorec } 8)} = 0,9917 \pm 0,0008,$$

kar pomeni, da je disociacija p-metoksifenola praktično v celoti reverzibilna. Nazadnje pogledjmo še razliko v vrhovih spektrov:

$$\lambda_{\max}(\lambda_{HA}, \text{vzorec } 0) = (287,5 \pm 0,2) \text{ nm}, \quad \lambda_{\max}(\lambda_{HA}, \text{vzorec } 8) = (287,2 \pm 0,2) \text{ nm}.$$

Razlika je zelo minimalna in bi glede na napake lahko bila enaka tudi nič.

## 5 Končni rezultati

Valovni dolžini prehodov elektronov v osnovnem in disociiranem stanju p-metoksifenola sta

$$\lambda_{HA} = (287,5 \pm 0,2) \text{ nm}, \quad \lambda_{A^-} = (305,1 \pm 0,2) \text{ nm}.$$

Konstanta disociacije v osnovnem stanju je

$$pK_a = 10,11 \pm 0,03.$$

Konstanta disociacije v vzbujenem stanju je

$$pK_a^\# = 5,89 \pm 0,11.$$

Stopnja reverzibilnosti disociacije je

$$0,9917 \pm 0,0008.$$

Valovni dolžini vrhov spektrov za vzorec 0 in 8 sta

$$\lambda_{\max}(\lambda_{\text{HA}}, \text{vzorec } 0) = (287,5 \pm 0,2) \text{ nm}, \quad \lambda_{\max}(\lambda_{\text{HA}}, \text{vzorec } 8) = (287,2 \pm 0,2) \text{ nm}.$$