**Výpočet p*K*a kyseliny benzoové**

Znalost disociačních konstant nám napomáhá při studiu chemických a biochemických reakcí. Disociační konstanta kyseliny (p*K*a) ukazuje rovnováhu mezi disociovanou a nedisociovanou formou kyseliny v roztoku. Pro disociační reakci kyseliny:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

je disociační konstanta kyseliny definována jako:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |
|  | (3) |

Hodnoty p*K*a lze určit experimentálně, avšak dosti často chceme znát tuto veličinu i pro látky, které ještě nebyly syntetizovány, či pro látky obtížně měřitelné. Pomocí nástrojů výpočetní chemie jsme schopni vypočítat hodnoty p*K*a. Avšak tento úkol není snadný ani pro teoretickou chemii. Již chyba vede k chybě 1 v hodnotě p*K*a. Výpočet je dále komplikován tím, že je třeba počítat energie v roztoku. Nejčastěji se používá rodina metod založených na polarizovatelném dielektriku. Molekula se ponoří do dielektrického kontinua o požadované dielektrické konstantě rozpouštědla a výpočet je následně rozšířen o elektrostatické interakce mezi molekulou a kontinuem. V této práci budeme používat tzv. COSMO model (*COndructor-like Screening MOdel*).

Jelikož nelze počítat p*Ka* přímo, používá se tzv. termodynamický cyklus:

|  |  |
| --- | --- |
| ThermCycle.bmp | (4) |

kde představuje změnu Gibbsovy energie v plynné fázi, v roztoku a změnu energie spojenou s ponořením molekuly X do roztoku. Pokud známe výslednou hodnotu lze pak vypočítat p*K*a takto:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

kde ***R*** je univerzální plynová konstanta, *T* je termodynamická teplota a ln(10) faktor přepočtu přirozeného logaritmu na dekadický. Změnu Gibbsovy energie v roztoku vypočítáme sečtením změny Gibbsovy energie v plynné fázi a jednotlivých příspěvků solvatace molekul vystupujících v rovnici :

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

kde:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |
|  | (8) |

kde . Změnu Gibbsovy energie v plynné fázi je třeba převést ze standardního stavu ideální plyn za standardního tlaku a teploty do standardního stavu roztok o koncentraci :

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

kde je součet stechiometrických koeficientů reakce.

Gibbsovu energii v plynné fázi protonu nelze určit pomocí kvantově chemických výpočtů, protože neobsahuje žádné elektrony. K výpočtu se používá experimentálně stanovená hodnota . Také změnu Gibbsovy energie protonu při přechodu z plynné fáze do roztoku je třeba brát z literatury ( při standardním stavu 1M).

V dnešní práci spočítejte p*K*a kyseliny benzoové ve vodě. Nejprve je třeba určit optimální geometrii molekuly kyseliny benzoové a deprotované formy (metoda DFT/BP86/def2-SVP).

! RKS BP86 RI def2-SVP D3 TightSCF Opt TightOpt Grid6

Následně je třeba provést výpočet normálních módů obou molekul v plynné fázi.

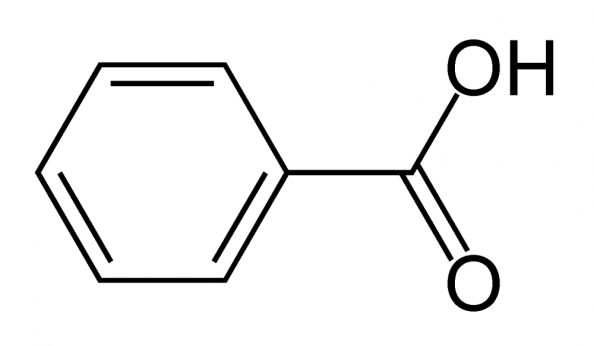
! RKS BP86 RI def2-SVP D3 TightSCF Grid6 Freq

Jako poslední je třeba vypočítat energie obou molekul ve vodě.

! RKS BP86 RI def2-SVP D3 TightSCF Grid6

! COSMO(Water)

Ze souborů pro plynný stav je třeba vytáhnout Gibbsovy energie („Final Gibbs free enthalpy“) a elektronovou energii („FINAL SINGLE POINT ENERGY“). Ze souboru pro solvatované molekuly najděme pouze elektronovou energii („FINAL SINGLE POINT ENERGY“). Změnu Gibbsovy energie v plynné fázi vypočítejte z „Final Gibbs free enthalpy“. Korekci na roztok vypočítáme z elektronové energie. Nezapomeňte na korekci se změnou standardního stavu a pozor na jednotky!



**Obr. 1:** Strukturní vzorec kyseliny benzoové.

Experimentální hodnota p*K*a kyseliny benzoové je 4,21 (25 °C).

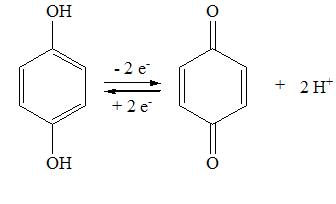
**Výpočet standardního elektromotorického napětí článku chinon/hydrochinon**

Standardní napětí elektromotorického článku je napětí článku v bezproudém stavu, kdy jsou všechny složky reakce ve standardním stavu. Pokud známe rovnici reakce, můžeme pomocí kvantově chemických metod vypočítat toto napětí. Budeme vycházet z rovnice:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

kde představuje Gibbsovu reakční energii v roztoku,  počet elektronů předaných při reakci, Faradayova konstanta a standardní elektromotorické napětí v bezproudém stavu.

Postup výpočtu je shodný s postupem výpočtu v předešlé úloze o výpočtu p*K*a. Standardní elektromotorické napětí vypočítáme pro přeměnu p-benzochinonu na p-hydrochinon:



Hodnoty pro proton jsou shodné s předešlou úlohou. Postup práce je také shodný. Nejprve je třeba najít optimální strukturu obou molekul (hydrochinon a benzochinon). Následně je třeba provést analýzu normálních módů a vypočítat energie obou molekul v roztoku. Postup výpočtu i klíčové slova jsou taktéž shodné.

Tímto výpočtem získáme absolutní hodnotu elektromotorického napětí. Je tedy třeba k vypočtené hodnotě připočíst hodnotu absolutního elektromotorického napětí vodíkového článku, které činní 4,4 V. Experimentální hodnota pro systém p-benzochinon/p-hydrochinon je 0,7 V.