

약산의 분리와 적정 예비보고서

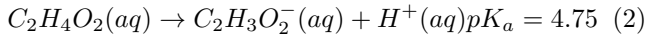
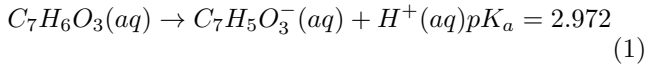
서울대학교 전기정보공학부 2018-12432 박정현*
(Dated: September 17, 2023)

아세트산, 살리실산이 혼합된 상태에서 $NaOH$ 으로 적정하여 약산, 강염기 적정을 이해한다. 이후에는 역상 크로마토그래피를 이용해 극성, 비극성 분자를 분리하고 해당 용액을 $NaOH$ 을 이용해 적정하여 농도를 측정하고 극성, 비극성, 소수성 상호작용에 대한 이해도를 높인다.

I. INTROUDCTION

II. 혼합 용액의 전체 산도

아세트산 $CH_3(COOH)$, 그리고 살리실산 $(C_6H_4(OH)COOH)$ 은 모두 카복실기를 가지고 있어 약산에 해당한다. 아세트산은 $pK_a = 4.75$ [2], 살리실산은 $pK_a = 2.972$ [3]의 pK_a 값을 가지고 있다. 이때 $NaOH(aq)$ 와의 반응은 아래와 같이 나타난다.



이때 아래의 식이 성립한다.

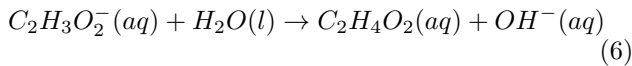
$$1.07 \times 10^{-3} = \frac{[C_7H_5O_3^-][H^+]}{[C_7H_6O_3]} \quad (3)$$

$$1.76 \times 10^{-5} = \frac{[C_2H_3O_2^-][H^+]}{[C_2H_4O_2]} \quad (4)$$

초기 아세트산, 살리실산 농도를 각각 $[C_2H_4O_2]_0$, $[C_7H_6O_3]_0$ 라고 가정하고 $NaOH$ 용액을 이용해 적정한다고 가정하면 최종 당량점에서 아래의 식이 성립한다.

$$([C_2H_4O_2]_0 + [C_7H_6O_3]_0)V_i = [NaOH](V_f - V_i) \quad (5)$$

살리실산의 K_a 가 아세트산에 비해 100배 가량 크므로 2차당량점에서의 대부분 반응은 아세트산에 의한 것이다. 해당 반응식은 아래와 같다.



이 때 $[C_2H_3O_2^-] \simeq [OH^-] = x$ 로 두면 아래의 식이 성립한다.

$$\frac{x^2}{[C_2H_4O_2]_0 \frac{V_i}{V_f} - x} = \frac{10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} \quad (7)$$

$NaOH$ 는 강염기이고 아세트산은 상대적으로 약산에 해당하므로 x 가 충분히 작음을 알수있으므로 근사적으로 아래의 식이 성립한다.

$$[OH^-] \simeq 2.3 \times 10^{-5} \sqrt{[C_2H_4O_2]_0 \frac{V_i}{V_f}} \quad (8)$$

만약 $[C_2H_4O_2]_0 = 0M$ 이었을 경우 아래의 식이 성립할 것이다.

$$\frac{x^2}{[C_2H_4O_2]_0 \frac{V_i}{V_f} - x} = \frac{10^{-14}}{1.07 \times 10^{-3}} \quad (9)$$

이러한 경우에도 마찬가지로 방법으로 pH 를 계산할 수 있으며 당량점에서의 pH 는 약 8이상이므로 당량점 근처에서 색이 변화하게 된다.

따라서 $[C_2H_4O_2]_0 \frac{V_i}{V_f}$ 가 $\sim 1mM$ 정도의 값을 가진다면 정량점은 $pH = 7.5 \sim 8.5$ 부근일 것이다. 페놀프탈레인 의 변색변위가 8.0 9.6부근이므로 정량점 근처에서 색깔이 변화할 것을 알 수 있다.[3] 하지만 정량점보다 많은 양의 적정용액이 들어가야 변색이 되는데 이는 증류수에 $NaOH$ 을 바탕적정하여 해당값을 실험값에서 빼 정확한 당량점에서의 $NaOH$ 부피값을 측정할 수 있다.

III. 산의 분리와 적정

살리실산 각각의 분자 구조는 아래와 같다.[3] 아세트산의 경우 메틸기 CH_3 에 카복실기($COOH$)이 결합한 상태이므로 분자 구조에서 원자들 사이의 전기음성도 차이가 크고 비대칭적이므로 극성분자에 해당한다. 반면에 살리실산의 경우 대칭적인 육각구조에 카복실기와 OH 가 결합한 상태이므로 아세트산과 비교했을 때 무극성 분자에 해당한다. 따라서 $C_{18}H_{37}$ 을 정지상, 극성이 높은 수용액을 이동상으로 사용하는 역상크로마토그래피에서 아세트산은 빠르게 흘러나오고, 살리실산은 크로마토그래피 상에서 느리게 이동하게 될것이다.

$$A = \varepsilon bC \quad (10)$$

IV. EXPERIMENTAL

V. 혼합 용액의 전체 산도

피펫, $NaOH(2mM)$, 시험관, 뷰렛, 플라스크, 아세트산 과 살리실산 혼합용액, 그리고 페놀프 탈레인 지시약을 준비한다. 피펫으로 아세트산, 살리실산 혼합용액 1.0mL를

* alexist@snu.ac.kr

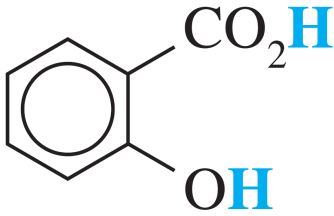


FIG. 1. 살리실산 분자구조

비커에 담은 뒤 살살 저어주면서 $NaOH$ 용액으로 적정한다. 이후에는 $1.0mL$ 의 증류수를 $NaOH$ 용액으로 적정하여 바탕값을 측정한다.

VI. 산의 분리와 적정

C18 카트리지를, $10mL$ 와 $1mL$ 시린지, 플라스크, 아세트산과 살리실산 혼합용액을 준비한다. $5mL$ 정도의 증류수가

채워진 $10mL$ 의 시린지를 C18카트리지에 연결하여 밀어주며 카트리지를 세척한다. 이후에는 피펫을 이용해 $1.0mL$ 의 아세트산, 살리실산 혼합용액을 카트리지와 연결되어 있는 $10mL$ 시린지에 채운뒤 카트리지 상층부 위에 시료를 올린다. $1mL$ 시린지를 이용해 $1mL$ 씩 증류수로 카트리지를 용리해 나오는 용리액을 1 ~ 20시험관에 받은뒤 각각을 $NaOH$ 용액으로 적정하여 산의 농도를 구한다.

VII. REFERENCE

[1] 김희준, *일반화학 실험*(자유아카데미, 2016)

[2] D.W. Oxtoby, H.P. Gillis, and L. Butler, *Principles of Modern Chemistry* (Brooks/Cole, Australia, 2020).

[3] D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis* (W.H. Freeman and Co., New York, 2010).