약산의 분리와 적정 예비보고서

서울대학교 전기정보공학부 2018-12432 박정현* (Dated: September 18, 2023)

아세트산, 살리실산이 혼합된 상태에서 NaOH으로 적정하여 약산, 강염기 적정을 이해한다. 이후에는 역상 크로마토그래피를 이용해 극성, 비극성 분자를 분리하고 해당 용액을 NaOH을 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.

$$C_7H_6O_3(aq) \to C_7H_5O_3^-(aq) + H^+(aq)pK_a = 2.972$$
(1)

$$C_2H_4O_2(aq) \to C_2H_3O_2^-(aq) + H^+(aq)pK_a = 4.75$$
 (2)

이때 아래의 식이 성립한다.

$$1.07 \times 10^{-3} = \frac{[C_7 H_5 O_3^-][H^+]}{[C_7 H_6 O_3]}$$
 (3)

$$1.76 \times 10^{-5} = \frac{[C_2 H_3 O_2^-][H^+]}{[C_2 H_4 O_2]} \tag{4}$$

초기 아세트산, 살리실산 농도를 각각 $[C_2H_4O_2]_0$, $[C_7H_6O_3]_0$ 라고 가정하고 NaOH용액을 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.

$$C_2H_3O_2^-(aq) + H_2O(l) \to C_2H_4O_2(aq) + OH^-(aq)$$
(6)

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

$$\frac{x^2}{[C_2 H_4 O_2]_0 \frac{V_i}{V_f} - x} = \frac{10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}}$$
 (7)

NaOH는 강염기이고 아세트산은 상대적으로 약산에 해당하므로 x가 충분히 작음을 알수있으므로 근사적으로 아래의 식이 성립한다.

$$[OH^{-}] \simeq 2.3 \times 10^{-5} \sqrt{[C_2 H_4 O_2]_0 \frac{V_i}{V_f}}$$
 (8)

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

$$\frac{x^2}{[C_2 H_4 O_2]_0 \frac{V_i}{V_e} - x} = \frac{10^{-14}}{1.07 \times 10^{-3}}$$
(9)

이러한 경우에도 마찬가지 방법으로 pH를 계산할 수 있으며 당량점에서의 pH는 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 $pH=7.5\sim8.5$ 부근일 것이다. 페놀프탈레인의 변색번위가 8.0 9.6부근이므로 정량점 근처에서 색깔이변화할 것을 알 수 있다.[3] 하지만 정량점보다 많은 양의적정용액이 들어가야 변색이 되는데 이는 증류수에 NaOH을 바탕적정하여 해당값을 실험값에서 빼 정확한 당량점에서의 NaOH부피값을 측정할 수 있다.

III. 산의 분리와 적정

살리실산 각각의 분자 구조는 Fig.1와 같다.[3] 아세트산의 경우 메틸기 CH_3 에 카복실기(COOH)이 결합한 상태이므로 분자 구조에서 원자들 사이의 전기음성도 차이가 크고비대칭적이므로 극성분자에 해당한다. 반면에 살리실산의경우 대칭적인 육각구조에 카복실기와 OH가 결합한 상태이므로 아세트산과 비교했을 때 무극성 분자에 해당한다. 따라서 $C_{18}H_{37}$ 을 정지상, 극성이 높은 수용액을 이동상으로 사용하는 역상크로마토그래피에서 아세트산은 빠르게흘러나오고, 살리실산은 크로마토그래피 상에서 느리게 이동하게 될것이다.

IV. EXPERIMENTAL

V. 혼합 용액의 전체 산도

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

^{*} alexist@snu.ac.kr

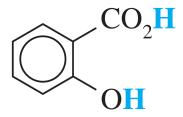


FIG. 1. 살리실산 분자구조

비커에 담은 뒤 살살 저어주면서 NaOH용액으로 적정한다. 이후에는 1.0mL의 증류수를 NaOH용액으로 적정하여바탕값을 측정한다.

VI. 산의 분리와 적정

C18 카트리지, 10mL와 1mL 시린지, 플라스크, 아세트 산과 살리실산 혼합용액을 준비한다. 5mL 정도의 증류수가

채워진 10mL의 시린지를 C18카트리지에 연결하여 밀어주며 카트리지를 세척한다. 이후에는 피펫을 이용해 1.0mL의 아세트산, 살리실산 혼합용액을 카트리지와 연결되어 있는 10mL 시린지에 채운뒤 카트리지 상층부 위에 시료를 올린다. 1mL 시린지를 이용해 1mL씩 증류수로 카트리지를 용리해 나오는 용리액을 $1\sim 20$ 시험관에 받은뒤 각각을 NaOH용액으로 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).