

약산의 적정과 분리 실험 결과보고서

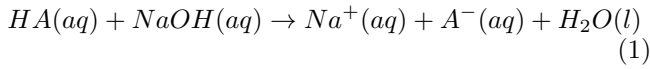
서울대학교 전기정보공학부 2018-12432 박정현,* 담당 조교님: 김지운 조교님, and 담당 교수님: David Yu-Kai Chen
(Dated: 실험 일자 09.19.2023, 제출일자 09.24.2023)

본 실험에서는 산업기 적정을 이용해 미지의 물질의 농도를 측정하고 역상크로마토그래피를 이용해 극성에 따라 물질을 분리하여 각각의 몰농도를 측정한다. 이를 통해 산업기 반응에 대한 이해도와 크로마토그래피에서 극성에 따른 이동상, 정지상의 역할을 이해한다. 실험 결과에서 sharp, broad한 이유와 기타 오차가 발생한 이유를 논하였다.

I. ASSIGNMENT

A. Problem1

약산을 HA 이라고 가정하자. 이때 $NaOH$ 와의 반응은 아래와 같다. 이 때 아래의 식이 성립한다.



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2)$$
$$(3)$$

식을 정리하면 아래와 같은 Henderson-Hasselbalch 식으로 정리된다.[3]

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (4)$$

$NaOH$ 는 강산이므로 투입한 $NaOH$ 만큼 반응할 것이고 반 당량점에서는 $[HA] = [A^-]$ 가 성립하므로 $pH = pK_a = 4.85$ 이다. 따라서 이온화 상수는 아래와 같다.

$$K_a = 10^{-4.85} [mol/L] \quad (5)$$

$$= 1.41 \times 10^{-5} [mol/L] \quad (6)$$

당량점에서 대해서 아래의 식이 성립한다.

$$n_{HA} V_{HA} M_{HA} = n_{NaOH} V_{NaOH} M_{NaOH} \quad (7)$$

각각의 경우 모두 하나의 작용기가 반응하므로 $n = 1$ 이다. 따라서 약산의 농도는 아래와 같다.

$$M_{HA} = \frac{V_{NaOH} M_{NaOH}}{V_{HA}} \quad (8)$$

$$= \frac{39.30mL \times 0.1000mol/L}{50.00mL} \quad (9)$$

$$= 0.07860 [mol/L] \quad (10)$$

B. Problem2

아세트산, 살리실산과 아스피린(아세트 살리실산)의 분자구조는 각각 Fig.1[2], 2[3], 3[2]와 같다. 아세트산의 경우

$COOH$ 가 극성을 띠고 분자 크기중 절반 가량이 아세틸기가 차지하므로 가장 강한 극성을 띠는 것이다. 살리실산의 경우 카복실기와 하이드록시기를 가지지만 분자의 대부분이 페닐기로 구성되어 약한 극성을 나타낸다. 반면에 아스피린의 경우 카복실기와 메틸에스터기를 가지고 있다. 아스피린의 극성 뿐만 아니라 메틸에스터기의 산소 원자들의 비공유 전자쌍들이 강한 극성을 만들고 크기 또한 분자의 크기에서 절반 가까이 점유하고 있기 때문에 살리실산보다는 더 큰 극성을 띠는 것이다. 하지만 아세트산보다 분자에서 극성을 만드는 부분의 크기가 작으므로 아세트산보다는 작은 극성을 띠는 것이다. C18카트리지에서 이동상은 극성, 정지상은 비극성 분자에 해당하므로 아세트산, 아스피린, 살리실산 순서로 물질이 나오게 된다.

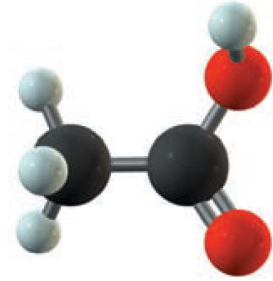


FIG. 1. 아세트산 분자구조

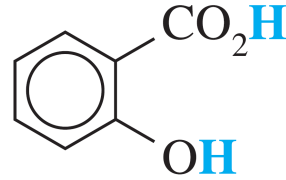


FIG. 2. 살리실산 분자구조

또한 이온 교환 방식의 크로마토그래피에서 동일한 결과를 확인할 수 있다.[4] 해당 크로마토그래피에서도 극성이 강할 경우 더 빠르게 이동하게 되므로 C18 카트리지를 이용한 크로마토그래피와 동일한 결과를 보일 것을 예상할 수 있다. Fig.4는 해당 실험 결과이다.

* alexist@snu.ac.kr

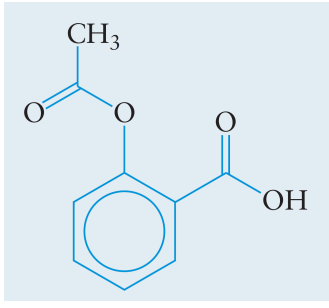


FIG. 3. 아스피린 분자구조

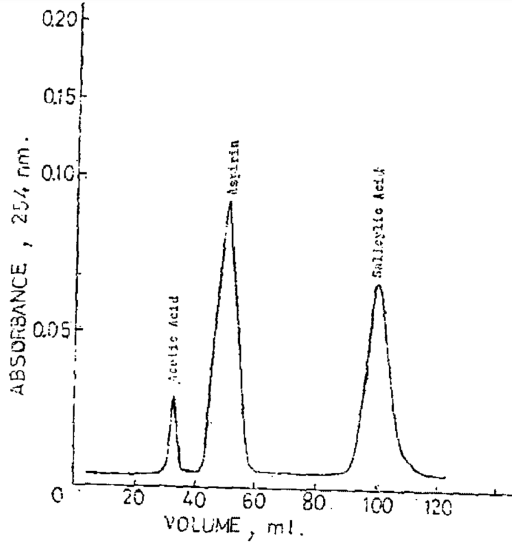
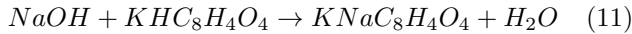


FIG. 4. 아세트산, 아스피린, 살리실산 분리실

II. INTRODUCTION

A. NaOH 표준화

KHP와 NaOH 화학 반응식은 아래와 같다.



본 실험에서 사용된 표준 용액은 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 6mM이다. 이 때 당량점에서 아래의 식이 성립한다. 이 때 위의 반응식에서 각각 하나의 H^+ , OH^- 가 반응하게 되므로 n_{KHP} , n_{NaOH} 의 값은 1이다.

$$n_{\text{KHP}}M_{\text{KHP}}V_{\text{KHP}} = n_{\text{NaOH}}M_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} \quad (12)$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{KHP}}V_{\text{KHP}}}{M_{\text{NaOH}}} \quad (13)$$

이때 증류수 바탕적정에 투입된 NaOH의 양을 뺀 뒤 사용된 위의 식을 이용해 NaOH의 농도를 계산할 수 있다.

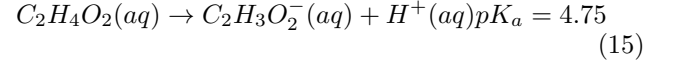
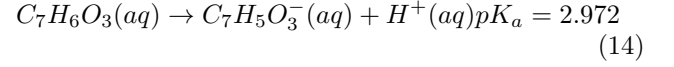
B. 약산의 total acidity

$\text{CH}_3(\text{COOH})$, $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH})$ 은 각 $pK_a = 4.75$ [2], $pK_a = 2.972$ [3]의 pK_a 값을 가지며 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 와의

| KHP 부피[mL] | NaOH 부피[mL] |
|----------------|--------------------------------------|
| 0.1 ± 0.01 | $3.38 - 3.18 - 0.04 = 0.16 \pm 0.02$ |
| 0.5 ± 0.01 | $4.30 - 3.50 - 0.04 = 0.76 \pm 0.02$ |
| 0.5 ± 0.01 | $5.11 - 4.35 - 0.04 = 0.72 \pm 0.02$ |

TABLE I. 측정된 화학 반응여부

반응은 아래와 같다.



따라서 total acidity에 대해서 아래의 식이 성립한다. 단, M_{H^+} 는 약산이 모두 반응하는 총 몰수를 부피로 나눈 몰농도이다.

$$M_{\text{H}^+}V_{\text{acid}} = V_{\text{NaOH}}M_{\text{NaOH}} \quad (16)$$

III. DATA AND RESULTS

A. NaOH 표준화

KHP용액을 적정한 결과는 아래와 같다. 단, Tab.I에서 오차는 최소 눈금으로 인한 오차이다. 해당 데이터를 선형 회귀하면 Fig.5와 같다.

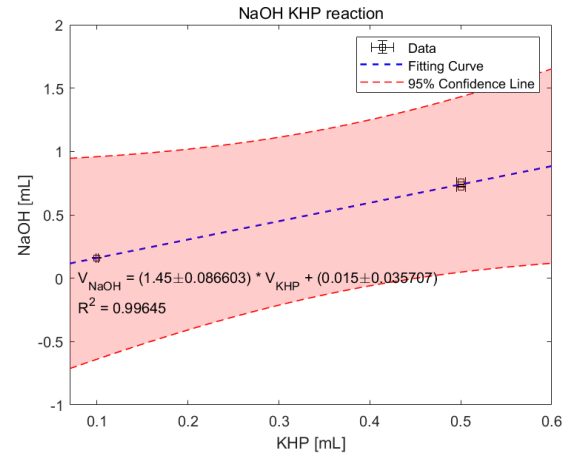


FIG. 5. NaOH, KHP 반응부피에 대한 그래프

그래프의 기울기를 이용해 NaOH의 몰수를 계산하면 아래와 같다. 이 때 오차는 선형회귀 결과의 분산을 이용해 계산하였다.

$$M_{\text{NaOH}} = 4.14 \pm 0.24[\text{mM}] \quad (17)$$

| | |
|--------------------|---------------------|
| $M_{NaOH} = 1mM$ | $M_{NaOH} = 4.14mM$ |
| $8.8 \pm 0.01mmol$ | $36.4 \pm 0.04mmol$ |

TABLE II. 약산용액이 1.0mL일 때의 Total Acid

B. 약산의 total acidity

약산의 혼합용액 0.10mL에 대해서 반응한 NaOH 용액의 부피는 아래와 같다. 식 (16)을 이용했을 때 total acid는 아래와 같다. 단, 각각의 경우는 NaOH의 농도를 1mM로 둔 경우와 실제 측정된 4.14mM의 경우에 대해 계산한 결과이다. 그리고 0.1mL의 약산 용액을 적정한 경우와 비교하여 1.0mL의 약산 용액을 적정한 경우 10배를 곱해야 한다.

$$V_{NaOH} = (9.81 - 8.89 - 0.04) = 0.88 \pm 0.01[mL] \quad (18)$$

C. 약산의 분리

C18카트리지를 1mL씩 밀며 적정했을 때 반응한 NaOH의 부피는 아래와 같다. 이를 그래프로 나타내면 Fig.6와 같아진다. 총 반응부피는 $V_{total} = 6.74mL$ 에 해당한다. 이 때 가장 처음피크 부근의 총 반응부피는 $V_{firstpeak} = 6.17mL$ 이다. 이동상이 극성에 해당하므로 먼저 나온 물질은 아세트산, 그리고 나중에 나온 물질은 살리실산임을 알 수 있다. 당량점에서 $nMV = n'V'M'$ 이 성립하고 0.1mL의 약산이 반응한 부피가 $V_{NaOH} = 0.88mL$ 이므로 C18 카트리지와 잘 결합하는 분자와 잘 결합하지 않는 분자들의 몰 비율은 $(8.8 - 6.17) : 6.17 = 2.6 : 6.2$ 이다. 이 때 C18 카트리지의 경우 무극성 분자와 잘 결합하고 무극성 분자는 살리실산, 극성 분자는 아세트산이므로 살리실산과 아세트산의 비율이 2.6 : 6.2임을 알 수 있다. 따라서 각각의 총 몰수는 Tab.IV, V와 같다.

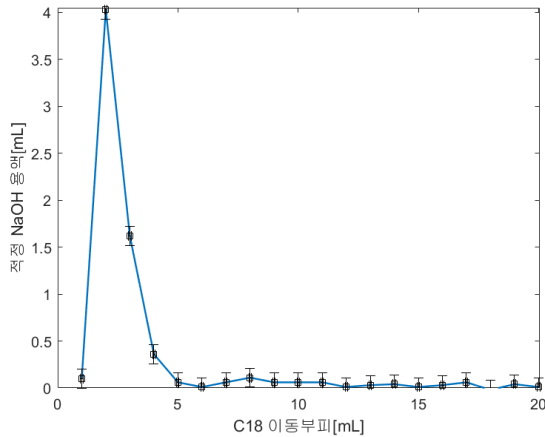


FIG. 6. 크로마토그래피 후 적정 결과 그래프

| 이동 부피 $\pm 0.01[mL]$ | 반응한 $V_{NaOH} \pm 0.01[mL]$ |
|----------------------|--------------------------------|
| 1 | $10.75 - 10.61 - 0.04 = 0.10$ |
| 2 | $14.82 - 10.75 - 0.04 = 4.03$ |
| 3 | $16.48 - 14.82 - 0.04 = 1.62$ |
| 4 | $16.88 - 16.48 - 0.04 = 0.36$ |
| 5 | $17.00 - 16.90 - 0.04 = 0.06$ |
| 6 | $17.05 - 17.00 - 0.04 = 0.01$ |
| 7 | $17.15 - 17.05 - 0.04 = 0.06$ |
| 8 | $17.30 - 17.15 - 0.04 = 0.11$ |
| 9 | $17.40 - 17.30 - 0.04 = 0.06$ |
| 10 | $17.50 - 17.40 - 0.04 = 0.06$ |
| 11 | $17.60 - 17.50 - 0.04 = 0.06$ |
| 12 | $17.65 - 17.60 - 0.04 = 0.01$ |
| 13 | $17.72 - 17.65 - 0.04 = 0.03$ |
| 14 | $17.80 - 17.72 - 0.04 = 0.04$ |
| 15 | $17.85 - 17.80 - 0.04 = 0.01$ |
| 16 | $17.92 - 17.85 - 0.04 = 0.03$ |
| 17 | $18.10 - 18.00 - 0.04 = 0.06$ |
| 18 | $18.12 - 18.10 - 0.04 = -0.02$ |
| 19 | $18.20 - 18.12 - 0.04 = 0.04$ |
| 20 | $18.25 - 18.20 - 0.04 = 0.01$ |

TABLE III. 크로마토그래피 후 각각의 적정 결과

| 아세트산 [mmol] | 살리실산 [mmol] |
|-------------------|-------------------|
| $6.2 \pm 0.1mmol$ | $2.6 \pm 0.1mmol$ |

TABLE IV. $M_{NaOH} = 1mM$ 인 경우

IV. DISCUSSION

NaOH의 표준화에서 1mL 가 아닌 0.1mL, 0.5mL으로 표준화를 진행하였다. 시약의 부피를 측정하는 장비의 최소눈금으로 인해 발생하는 오차와 피펫에서 떨어뜨리는 적정용액의 최소부피로 인해 측정값과 오차사이의 상대비율이 증가하였고 결국 최종 실험결과에 큰 오차를 발생시켰을 것으로 예상된다. 한 부피에서만 적정하는 것이 아닌, 0.1...0.9, 1.0mL의 KHP용액을 적정하고 해당 값을 선형 회귀하면 더 정확한 NaOH의 몰농도를 측정할 수 있을 것이다.

NaOH 표준화에서 발생한 오차를 고려하여 이상적으로 농도가 1.0mM인 경우와 4.14mM인 경우를 분리하여 실험을 수행하였다. 그 결과 각각 8.8mmol, 36.4mmol의 total acidity가 측정되었다. 분리실험에서 이상적으로 모두 반응했을 경우 8.8mL가 반응했어야 했지만 6.74mL만이 반응하였다. 이것은 정지상과 결합한 살리실산이 완전히 배출되지 않아 발생한 것으로 결론지었다.

Fick's second law는 식(19)와 같다.[5] D 는 확산계수로 물질과의 상호작용이 작아 빠르게 이동할수록 큰 값을 가진다. 따라서 본 실험에서 살리실산이 아세트산보다 작은 확산계수를 가짐을 알 수 있다. 해당식의 해는 (20)와 같다.

| 아세트산 [mmol] | 살리실산 [mmol] |
|--------------------|--------------------|
| $25.5 \pm 0.3mmol$ | $10.9 \pm 0.1mmol$ |

TABLE V. $M_{NaOH} = 4.14mM$ 인 경우

아세트산의 경우 빠르게 카트리지를 지나가므로 Dt 값이 충분히 작아 sharp한 peak를 가진다. 반면에 살리실산은 D 가 작음에도 불구하고 느리게 이동하여 Dt 값이 커지게 되고 매우 broad한 peak를 가지게 된다.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (19)$$

$$n(x, t) = \frac{A}{\sqrt{Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (20)$$

Normal phase chromatography를 이용하여 약산을 분리하는 경우 살리실산이 먼저 검출될 것이다.[1] 예를 들어 순수한 silica 혹은 amino를 정지상으로 사용하고 이동상으로 벤젠과 같은 무극성 분자들로 구성된 액체를 이용할 수 있다.[3] 또한 더 정확한 수치를 얻기 위해 HPLC를 이용해 각각의 물질의 농도를 측정할 수 있을 것이다.[1]

V. 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).
- [4] T.-J. Hsu, C.-C. Liao, and M.-Y. Chen, *Journal of the Chinese Chemical Society* 26, 21 (1979).
- [5] 1 C.J. Adkins and C.J. Adkins, *An Introduction to Thermal Physics* (Cambridge University Press, Cambridge Cambridgeshire, 2004).