DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 25, No. 2, 1981
Printed in the Republic of Korea

에탄올-물 혼합용매에서 전도도법에 의한 벤조산의 해리상수에 관한 연구

趙玟壽† · 李淳起 · 李啓水
전남대학교 자연과학대학 화학과

(1980. 8. 14 접수)

Studies on the Dissociation Constants of Benzoic Acids in Ethanol-Water Mixtures by Conductometric Method

Minsoo Cho†, **Soonki Rhee** and **Kaesoo Rhee**
Departement of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-05, Korea

(Received Aug. 14, 1980)

요 약. 벤조산, 파라메톡시벤조산 및 파라니트로벤조산의 산해리상수를 25 °C 에서 에탄올의 무게퍼센트가 0, 10, 20, 30, 40, 50, 65 및 80 % 인 에탄올-물 혼합용매중에서 직접 전도도를 측정하는 방법과 약산의 시료를 과염소산용액으르 적정하면서 전도도를 측정하는 방법으르 구하고, 이 두가지 방법으로 구한 결과를 검토하고 다른 방법과 비교하였다.

ABSTRACT. The dissocication constants of benzoic acid, *p*-methoxybenzoic acid and *p*-nitrobenzoic acid have been determined at 25 °C in ethanol-water mixtures containing 0, 10, 20. 30, 40, 50, 65 and 80 weight % ethanol by the direct conductance measurements and the method involving titration of the acid sample with perchloric acid reagent. The results by the two methods have been discussed and compared with those by other methods.

서 론

약산의 해리에 관해서는 여러가지 방법으르 조사되어 있으나[1] 물을 포함하는 유기혼합용매에서 약산의 해리상수는 Harned, Grunwald 및 그 밖의 사람들에 의한 연구이외에 그리 많은 보고가 되어있지 않다[1~6]. 최근에 와서는 물에서 뿐만 아니라 물아닌용매 및 혼합용매에서 pH 혹은 전위차측정법[7~13]과 전도도측정법[14~17]에 의한 연구가 많이 이루어지고 있다. pH 혹은 전위차측정법으르 약산의 해리상수를 구하는데는 혼합용매 및 물아닌용매중에서 H^+ 이온농도를 정확히 측정할 수 없기 때문에 어려움이 따르며[18] H^+ 이온활동도를 정확히 구하기 위해서는 아직도 해명하기 어려운 용매효과에 관한 정확한 지식이 필요하고[14~20], 또한 유리전극의 액간접촉전위 및 감응도의 변화때문에 부정확성이 따르기 마련이다[21]. 이러한 부정확성을 피하기 위해서 산의 농도변화에 따른 전도도를 직접 측정하여 약산 및 꽤 강한 산들의 pK_a 를 구하는 방법이 사용되고 있다. Darken 및 최근에는 Schwartz 와 Howard[15]는 몇가지 상당히 강한 산들의 pK_a 값을 구하기 위해서 이 방법을 사용한 바 있다. 그러나 이 방법은 제한된 용해도에 따른 불순도 때문에 좋은 결과를 줄수 없다는 것이 알려져 있으므르 이를 피하기 위하여 Gelb 는 약산의 시료를 과염소산용액으르 적정하면서 전도도를 기록한 다음 같은 부피의 순수한 용매를 과염소산용액으르 적정하면서 전도도를 기록하여 산의 pK_a 값을 구하는 방법을 사용하였다[16]. 본 연구에서는 Gelb 에 의한 방법을 약간 수정한 방법과 산들의 농도변화에 따른 직접적인 전도도측정법에 의해서 pK_a 값을 구하고 보정했으며, 두 방법에 의한 결과를 검토하고 다른 방법들과 비교해 보고자

한다[23].

이 론

완전히 해리하는 과염소산과 부분적으로 해리하는 산 HX가 포함되어 있는 용액에서 HX의 산해리상수 K_a는

$$K_a=\frac{f_{\pm}^2[H^3O^+][X^-]}{[HX]}=\frac{f_{\pm}^2\alpha(\alpha C_{HX}+C_{HClO_4})}{1-\alpha} \quad (1)$$

이다. 여기서 α는 해리된 HX의 분율, C는 산의 농도이며 $f_{\pm}$는 평균이온활동도계수이다. 이러한 용액의 전도도 $\frac{1}{R}$은 용기상수를 θ라고 하면

$$\frac{1}{R}=\frac{1}{1000\,\theta}(C_{HClO_4}\Lambda_{HClO_4}+\alpha\, C_{HX}\Lambda_{HX}) \quad (2)$$

이며, Λ_{HClO_4}와 Λ_{HX}는 주어진 이온세기에서 각 산들의 당량전도도를 나타낸다. (2) 식을 사용해서 α를 구하고, 따라서 pK_a를 구하기 위해서는 이온세기의 함수로서 Λ_{HClO_4}와 Λ_{HX}를 알아야 한다. 제한된 이온세기에서 Λ_{HClO_4}와 Λ_{HX}를 계산할 수 있는 이론식 및 반실험식들이 개발되어 있지만 이들 식을 사용하는데는 복잡한 반복계산이 뒤따르며, 더욱이 Λ^{o}_{HX}를 알아야 한다. 이러한 어려움을 피하기 위해서는 다음과 같은 방법을 사용한다.

완전히 해리하는 산과 일부만 해리하는 산의 두가지를 포함하는 원용액과, 같은 용기를 사용해서 측정했을 때, 같은 전도도를 가지는 주어진 용매에 과염소산만을 포함하는 제 2의 용액을 제조한다. 이 과염소산용액을 *로 표시하면 전도도는

$$\frac{1}{R}=\frac{1}{R^*}=\frac{1}{1000\,\theta}C^*_{HClO_4}\Lambda^*_{HClO_4} \quad (3)$$

으로 주어지며, (2)식과 (3)식을 같게 놓으면 (4)식이 얻어진다.

$$C^*_{HClO_4}\Lambda^*_{HClO_4}=C_{HClO_4}\Lambda_{HClO_4}+\alpha C_{HX}\Lambda_{HX} \quad (4)$$

HX가 1:1 전해질이면 이온세기가 이들 두 용액에서 크게 다르지 않으므로 수용매와 혼합용매에서 $\Lambda_{HClO_4}=\Lambda^*_{HClO_4}$로 근사화할 수 있다[16~17]. 또한 Λ_{HClO_4}와 Λ_{HX}가 일반적으로 히드로늄이온의 당량전도도에 주로 의존한다는 관계로부터 $\Lambda_{HClO_4}=\Lambda_{HX}$로 근사화할 수 있다. 이 두가지 등식을 (4)식에 대입하면

$$C_{HClO_4}+\alpha C_{HX}=C^*_{HClO_4} \quad (5)$$

이 얻어지며, 이 식으로부터 α를 계산할 수 있다. 많은 경우 $f_{\pm}$는 실험적으로 알 수 없으므로 Debye-Hückel의 반경험적 확장식인 Davies[23] 식으로부터 추정한다.

$$-\log f_{\pm}=0.51\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}-0.3I\right) \quad (6)$$

여기서 I는 수용매 및 혼합용매중에서의 이온세기이다. 먼저 주어진 용매조성에서 산 HX용액의 전도도를 같은 용매조성의 과염소산시약을 첨가하면서 측정한다. 이것은 C_{HClO_4}에 대한 일련의 전도도값을 준다. 다음은 앞에서의 HX용액과 같은 부피, 같은 조성의 용매를 같은 용매조성의 $HClO_4$용액으로 적정하면서 전도도를 기록한다. 혼합산용액에 대해서 기록했던 것과 같은 전도도를 갖는 순수한 $HClO_4$의 농도($C^*_{HClO_4}$)는 그라프상에서 내삽함으로써 얻어진다. 이러한 절차는 각 C_{HClO_4}값에 대한 일련의 C^*_{HClO}값을 주며, (5)식으로부터 α를 계산할 수 있다. 혼합산용액의 이온세기는 $C_{HClO_4}+\alpha C_{HX}$가 되며, 따라서 (6)식에 의해서 $f_{\pm}$가 계산된다. α와 $f_{\pm}$가 구해지면 (1)식에 의해서 K_a 또는 pK_a값을 구할 수 있다. (5)식에서 $\Lambda_{HX}=\Lambda_{HClO_4}$라는 근사화는 (4)식을 다음과 같이 씀으로서 개선될 수 있다.

$$\alpha=(C^*_{HClO_4}-C_{HClO_4})/\beta' C_{HX} \quad (7)$$

여기서 $\Lambda^*_{HClO_4}=\Lambda_{HClO_4}$라는 근사화는 앞에서와 같이 그대로 두었으며, $\beta'=\Lambda_{HX}/\Lambda_{HClO_4}$이다. β'의 값을 정확하게 구하고 (5)식 대신에 (7)식을 사용해서 α를 구하면 보다 정확한 pK_a값을 (1)식으로부터 얻을 수 있다. 그러나 Gelb의 방법을 약간 변형시켜 β' 대신에

$$\beta=\frac{\Lambda^{o}_{HX}}{\Lambda^{o}_{HClO_4}} \quad (8)$$

을 사용하면 더욱 좋은 결과를 얻을 수 있음이 알려져 있다[17]. 여기서 Λ°_{HX} 및 $\Lambda^{\circ}_{HClO_4}$는 무한희석에서의 HX 및 $HClO_4$의 당량전도도이다. $\Lambda^{\circ}_{HClO_4}$는 Fuoss-Onsager 반이론식[24]

$$\Lambda=\Lambda^{\circ}-A_{\Lambda}\sqrt{C}+B_{\Lambda}C \qquad (9)$$

으로부터 구할 수 있는데, 여기서 A_{Λ}는 limiting Onsager slope이고, B_{Λ}는 ion size parameter이다. Λ°_{HX}와 K_a값들은

$$\Lambda C=-K_a\Lambda^{\circ}+K\Lambda^{\circ 2}/\Lambda \qquad (10)$$

을 사용하여 각 주어진 용매조성에서 일련의 묽은 HX 용액의 전도도를 직접 측정하고 $1/\Lambda$에 대해서 ΛC를 도시함으로써 구할 수 있다. 이 도시에서 절편은 $-K_a\Lambda^{\circ}$를 주고, 기울기는 $K_a\Lambda^{\circ 2}$을 준다. (10)식에 의한 방법은 특히 약전해질과 낮은 유전상수의 용매에 적당한 근사법이며, K_a와 Λ°는 Fuoss와 Kraus의 계산법[25,26]을 사용함으로서 더욱 개선될 수 있다. 이 식은

$$\frac{F(z)}{\Lambda}=\frac{1}{\Lambda^{\circ}}+\frac{1}{K_a\Lambda^{\circ}}\frac{C\Lambda f_{\pm}^2}{F(z)} \qquad (11)$$

이며, 여기서 $F(z)$는 Fuoss의 연속함수이고 나머지 기호들은 그들의 일상적인 의미를 가진다. $f_{\pm}$는 $-\log f_{\pm}=A\sqrt{\alpha C}$ 르부터 적당한 A값을 사용하여 계산할 수 있으며, $C\Lambda f_{\pm}^2/F(z)$에 대해서 $F(z)/\Lambda$를 도시하면 직선이 얻어지고, 기울기와 절편으로부터 Λ°와 K_a가 계산된다.

실 험

기기 및 시약. 전도도브리지는 Backman Model RC 18-A를 사용했으며, 전도도측정에 사용한 용기는 적정에 알맞도록 약 140 ml들이 용기를 3개 만들어 사용했는데, 0.01 D KCl 용액으로 측정한 결과 용기상수는 0.5412, 0.5527 및 0.3900 cm^{-1}이었다. 항온수조는 정밀도 ±0.02 °C인 Haake Type F4391 No. 78424를 사용하고, 혼합용매의 점도측정에는 Ubbelohde형 점도계를 사용하였다. 벤조산, 파라메톡시벤조산 및 파라니트르벤조산과 수산화나트륨, 프탈산수소칼륨은 Merck제 시약을 그대로 사용하였으며, 과염소산과 산화칼슘은 Wako제 특급시약을 그대로 사용했다. 전도도수는 일차증류수를 Pyrex 분별증류장치에서 알칼리성 $KMnO_4$를 첨가하여 재증류하고, 비전도도가 1×10^{-6} mhos·cm^{-1} 이하인 것을 사용했다. 에탄올은 Merck제 시약에 산화칼슘을 첨가하여 하루동안 방치한 후 분별증류해서 사용했다.

실험방법. 혼합용매는 물과 에탄올을 계산량에 의해 무게를 칭량함으로써 에탄올의 무게%가 0, 10, 20, 30, 40, 50, 65 및 80 %의 에탄올-물 혼합용매를 제조하였다. 해리상수를 구하기 위한 각 산용액은 위의 혼합용매를 25±0.02 °C로 항온시킨 후, 각 혼합용매조성에서 1×10^{-3} M 저장용액을 제조하였다. 직접적인 전도도측정법에서는 이 저장용액을 희석하여 농도변화에 따른 전도도를 측정함으로써 (10)식에 의해서 Λ°_{HX} 및 pK_a를 구하였다. Λ°_{HX} 및 pK_a는 (11)식을 사용하여 보정하였는데 계산에 이용된 각 혼합용매의 점도는 물을 표준물질로 사용하여 상대점도를 측정하였으며, 유전상수는 문헌값[24]을 사용하였다.

적정법에서는 위에서 제조한 각 산의 저장용액 100 ml를 전도도측정용기에 취하고 프탈산수소칼륨을 일차표준물질로 사용하여 표정한 NaOH 용액으로 농도를 정한 같은 용매조성의 5×10^{-3} M 과염소산용액을 2.5 ml 간격으로 첨가하면서 전도도를 측정하여 C_{HClO_4}에 대해서 전도도를 도시하고, 다음은 앞에서와 같은 조성의 용매 100 ml를 전도도측정용기에 취해 위의 과염소산용액을 같은 방법으로 첨가하면서 전도도를 측정하여 C_{HClO_4}에 대해서 전도도를 도시하였다. 이 두 도시에서 혼합산의 전도도와 같은 과염소산만의 농도를 내삽법으로 구하고 (5)식에 의해서 α를 계산하였다. 내삽한 $C^{*}_{HClO_4}$가 이온세기이므로 이 값을 (6)식에 대입하면 $f_{\pm}$값이 계산되며 따라서 (1)식에 의해서 pK_a값을 구하였다. 다음은 (9)식에 의해서 각 용매조성에서 $\Lambda^{\circ}_{HClO_4}$를 구하고, (10)식에 의해서 Λ°_{HX}를 구함으로써 β값을 보정하고 (7)식에 의해서 α를 구함으로서 pK_a값을 보정하였다.

Table 1. Conductance measurements by titration of 100 m*l* acid Sample and water with $5\times10^{-3}M$ $HClO_4$ (f= 1.0106) at 25 °C.

Sample	$HClO_4(5\times10^{-3}M)$	2.5 m*l*	5.0 m*l*	7.5 m*l*	10.0 m*l*	12.5 m*l*	15.0 m*l*
Benzoic acid	R (ohms)	4245.3	3288.5	2630.1	2188.0	1873.2	1645.3
($1\times10^{-3}M$)	$1/R\times10^4$(ohms^{-1})	2.3556	3.0409	3.8021	4.5704	5.3385	6.0779
	$C\times10^4$ (M)	1.3014	2.5409	3.7227	4.8507	5.9287	6.9577
p-Methoxybenzoic	R	5241.0	3746.0	2865.5	2320.3	1955.3	1693.5
acid	$1/R\times10^4$	1.9080	2.6695	3.4922	4.3098	5.1143	5.9049
($1\times10^{-3}M$)	$C\times10^4$	1.3014	2.5409	3.7227	4.8507	5.9287	6.9577
p-Nitrobenzoic acid	R	2431.0	2080.0	1821.5	1618.2	1494.0	1348.2
($1\times10^{-3}M$)	$1/R\times10^4$	4.1135	4.8077	5.4900	6.1797	6.8521	7.4172
	$C\times10^4$	1.3014	2.5409	3.7227	4.8507	5.9287	6.9577
Water	R	9762.0	4896.0	3338.2	2565.4	2.0991	1876.5
	$1/R\times10^4$	1.0244	2.0425	2.9956	3.8980	4.7639	5.5975
	$C\times10^4$	1.3014	2.5409	3.7227	4.8507	5.9287	6.9577

Table 2. Conductance of acid sample in water of 25 °C.

Acid	$C\times10^4(M)$	R(ohms)	Λ (ohm$^{-1}\cdot$cm$^2\cdot$eq^{-1})	$1/\Lambda\times10^3$ (ohm$\cdot$cm$^{-2}\cdot$eq)	$\Lambda C\times10^2$ (ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1})
Benzoic acid	10.0	6359	85.11	11.75	8.51
	7.5	8016	90.02	11.11	6.75
	5.0	9521	113.69	8.80	5.68
	2.5	15375	140.80	7.10	3.52
	1.0	26808	201.88	4.95	2.02
p-Methoxybenzoic	10.0	8456	65.36	15.30	6.54
acid	7.5	10180	72.39	13.81	5.43
	5.0	12955	85.33	11.72	4.27
	2.5	18210	121.41	8.24	3.04
	1.0	35060	157.64	6.34	1.58
p-Nitrobenzoic acid	10.0	3257	169.70	5.89	16.97
	7.5	3651	201.84	4.95	15.14
	5.0	5245	210.74	4.75	10.54
	2.5	8786	251.63	3.97	6.29
	1.0	18530	298.27	3.35	2.98

결과 및 고찰

각 용매조성에서 $1\times10^{-3}M$ 산시료와 같은 조성의 용매를 $5\times10^{-3}M$ $HClO_4$ 용액으로 적정하면서 전도도를 측정했는데, 그 값을 대표적으로 수용매의 경우에 대해서 *Table* 1에 나타내었다.

Table 1의 자료에 의한 $1/R$ *vs.* C_{HClO_4} 도시는 *Fig.* 1에서 보는 것과 같이 좋은 직선성을 보여주고 있으며 앞에서 설명한 절차에 따라 구한 pK_a 값 및 β 보정을 해서 구한 pK_a 값을 수용매뿐만 아니라 각 혼합용매에 대해서 *Table* 3에 종합하였다. 산시료의 농도변화에 따른 전도도를 각 용매조성에서 측정하고, 대표적으로 수용매에 관한 자료를 *Table* 2에 나타내었다.

Table 2의 자료에 의한 ΛC *vs.* $1/\Lambda$ 도시를 *Fig.* 2에 나타내었으며, 최소자승법으로 구한 기울기와 절편으로부터 계산한 pK_a, Λ°_{HA} 값을 같은 방식으로 구한 각 혼합용매에 대한 값들과

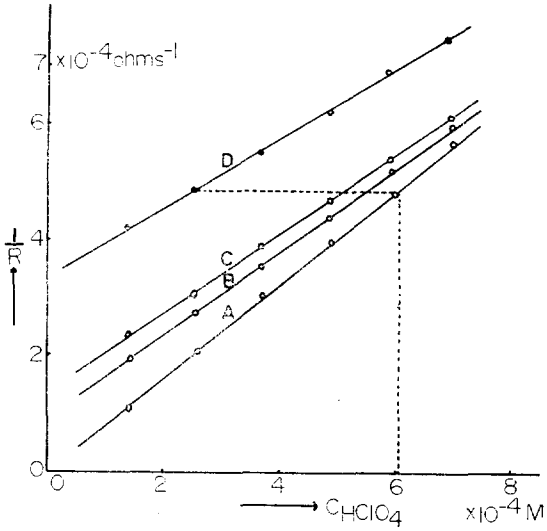

Fig. 1. Plot of $\frac{1}{R}$ *vs.* C_{HClO_4} in the titration of acid samples ($1\times10^{-3}M$) and pure water with perchloric acid ($5\times10^{-3}M$, $f=1.0106$). A: Titration of 100 m*l* water with perchloric acid. B: Titration of 100 m*l* *p*-methoxybenzoic acid with perchloric acid. C: Titration of 100 m*l* benzoic acid. D: Titration of 100 m*l* *p*-nitrobenzoic acid with perchloric acid.

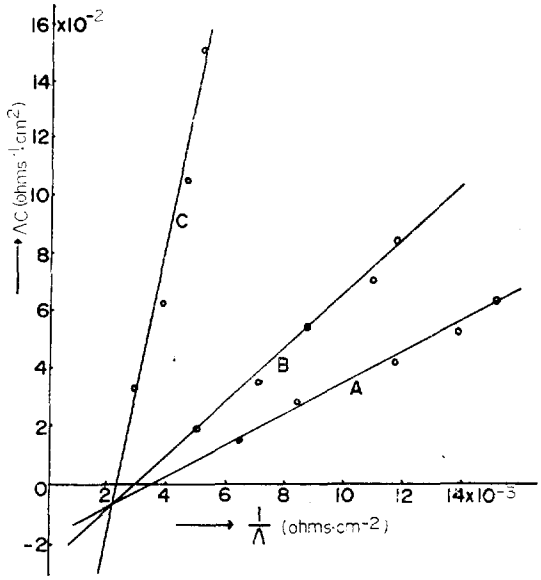

Fig. 2. Plot of ΛC *vs* $\frac{1}{\Lambda}$ in the change of acid concentration in water A: *p*-Methoxybenzoic acid; B: benzoic acid; C: *p*-nitrobenzoic acid.

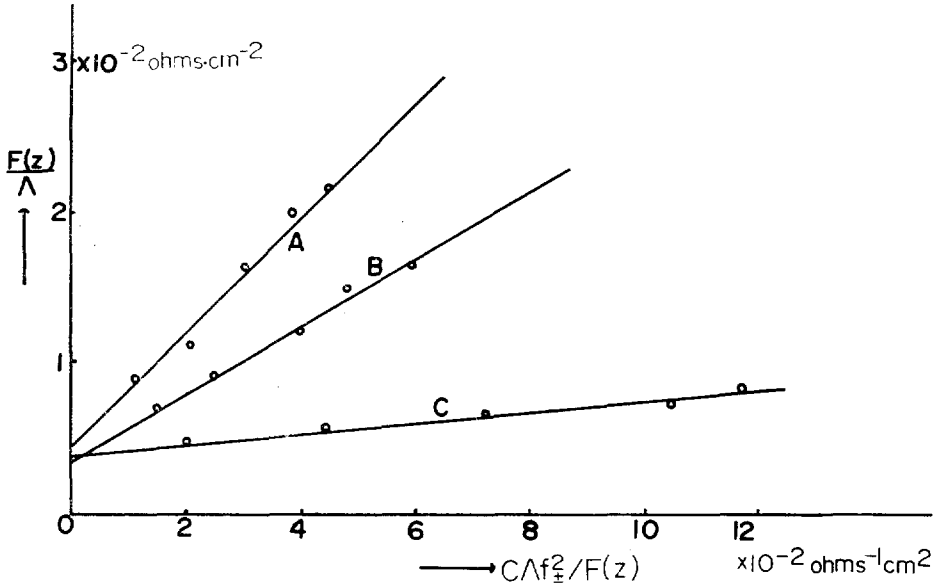

Fig. 3. Plot of $F(z)/\Lambda$ *vs.* $C\Lambda f_{\pm}^2/F(z)$ in the charge of acid concentration in water. A: *p*-Methoxybenzoic acid; B: benzoic acid; *C*: *p*-nitrobezoic acid.

Table 3. pK_a values of benzoic acid, *p*-methoxybenzoic acid and *p*-nitrobenzoic acid obtained by conductometric and titration method.

Wt % of EtOH	η Centi-poise	D	$HClO_4$	Benzoic acid					*p*-Methoxybenzoic acid					*p*-Nitrobenzoic acid				
			Λ_0	Λ_0	pK_a				Λ_0	pK_a				Λ_0	pK_a			
					a	b	c	d		a	b	c	d		a	b	c	d
0	0.8937	78.36	415.00	351.27	4.18	4.06	4.14	4.07	368.00	44.4	4.31	4.33	4.30	338.02	3.45	3.33	3.34	3.28
10	1.4545	72.80	324.78	219.03	4.40	4.21	4.09	4.11	264.91	4.76	4.66	4.59	4.60	282.62	3.61	3.53	3.42	3.42
20	1.6945	67.00	239.35	171.54	4.64	4.49	4.37	4.23	169.34	4.92	4.76	4.73	4.75	224.19	3.76	3.72	3.73	3.74
30	2.0344	61.10	197.62	138.91	4.83	4.67	4.80	4.82	134.63	5.19	5.02	5.15	5.17	157.70	3.97	3.84	3.87	3.89
40	2.1133	55.00	160.03	84.67	5.43	5.15	4.95	5.02	83.68	5.90	5.61	5.27	5.28	108.25	4.24	4.04	3.96	3.97
50	2.0972	49.00	134.62	61.89	5.56	5.22	5.12	5.16	—	5.99	—	—	—	86.86	4.47	4.25	4.21	4.23
65	1.9368	40.62	101.72	—	5.74	—	—	—	—	6.12	—	—	—	65.34	4.85	4.64	4.68	4.72
80	1.6828	32.84	78.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37.74	5.14	4.82	5.09	5.22

In column (a) are the pK_a values before β-correction, in column (b) are those after β-correction, in column (c) are those before Fuoss modification and in column (d) are those after Fuoss-Kraus modification.

더불어 *Table* 3에 나타내었다. Fuoss-Kraus 계산에 의한 $F(z)/\Lambda$ *vs.* $C\Lambda f_{\pm}^2/F(z)$ 도시는 수용매의 경우를 *Fig.* 3에 예시했으며, 각 혼합용매에 대해서 기울기와 절편으로부터 구한 pK_a 값과 계산에 이용한 유전상수(D) 및 점도(η)를 *Table* 3에 종합하였다.

Table 3에서 보는 바와 같이 산들의 Λ° 값은 혼합용매중의 알코올의 함량이 증가함에 따라 점점 감소하는 경향성을 보여주고 있으며, 특히 물에 가까운 조성에서 감소폭이 크고, 알코올의 의 함량이 증가함에 따라 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 물에 가까운 조성일 수록 점도가 급격히 증가하는 경향과 관계가 있는 것처럼 보이나 알코올의 함량이 큰 쪽에서는 점도가 오히려 감소하는 경향을 보이고 있어 알코올의 함량이 큰 쪽에서는 점도의 영향보다는 유전상수의 영향이 큰 것으로 생각되어 진다. 수소결합성 용매인 알코올이 물과 혼합될 때 이온의 이동도 또는 전도도가 줄어드는 엄밀한 이유는 알기 어려우나 Onsager[27] 등이 말한 이온의 완화시간효과, 전기영동효과 또는 유전완화효과 등을 들 수 있을 것이다. Frank 및 Ives[28] 등에 의하면 수소결합성 수산기를 가진 알코올류가 물에 혼합되면 알코올의 농도가 특히 작을 때에 용매-용매간의 상호작용이 가장 크다고 하였다.

산들의 pK_a 값 역시 알코올의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있어 알코올의 함량이 증가함에 따라 이온으로의 해리가 어려워짐을 뒷받침해 주고 있다. 치환기의 효과로부터 예측되는 바와 같이 같은 용매조성에서의 pK_a 값은 파라메톡시벤조산>벤조산>파라니트로벤조산의 순서로써 벤조산에 전자주는기인 메톡시기가 치환된 파라메톡시벤조산보다 전자끄는기인 니트로기가 치환된 파라니트로벤조산이 더 해리가 용이함을 보여주었다. 또한 pK_a 값을 구하는 두 방법이 아주 상이함에도 불구하고 두 방법으로 구한 pK_a 값들이 비교적 좋은 일치를 보여주고 있으며 몇몇 예외를 제외하고는 일반적으로 적정법으로 구한 pK_a 값들이 다소 큰 값을 가졌다. 이러한 경향성은 다른 문헌[17]에서도 볼 수 있으며, 두 방법의 차이점에 기인하는 것으로 생각된다. 벤조산 및 치환된 벤조산 pK_a 값이 pH 측정법에 의해서 구해졌고[29], pH 또는 전위차측정법[2,3,13]에 의한 벤조산의 pK_a 값이 보고된 바 있으나 혼합용매의 조성이 다르고 벤조산을 제외한 치환된 산의 종류가 본실험과 달라 직접적인 비교는 할 수 없으나 근사적으로 비교해 보면 대체로 전도도측정에 의한 pK_a 값이 다소 작은 값을 가졌다. pH 측정 및 전위차측정법의 한계 및 난점을 고려하면 다소의 차이가 예측될 수 있을 것이다.

Table 3에서의 빈 자리는 알코올의 함량이 매

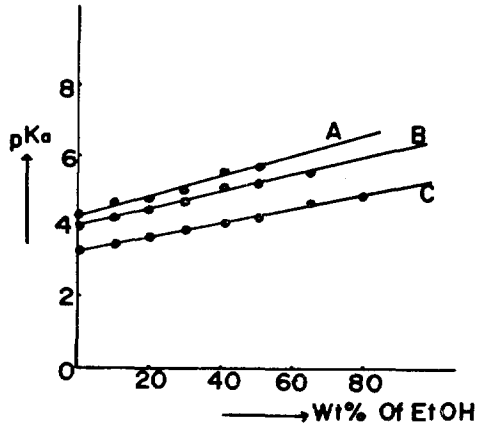

Fig. 4. Plot of the pK_a values *vs.* wt% of ethanol after β-correction. A: *p*-Methoxybenzoic acid; B: benzoic acid; C: *p*-nitrobenzoic acid.

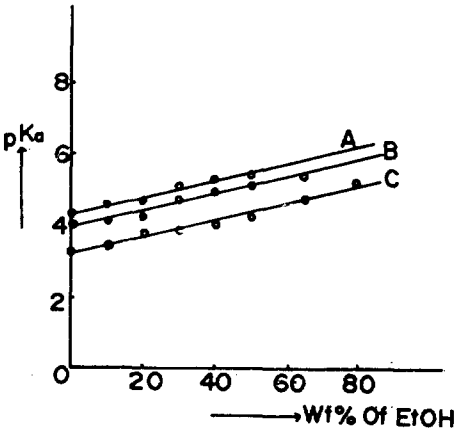

Fig. 5. Plot of the pK_a values *vs.* wt % of ethanol after Fuoss-Kraus modification. A: *p*-Methoxybenzoic acid; B: benzoic acid; C: *p*-nitrobenzoic acid.

우 크면 산의 전도도가 용매의 전도도에 가깝게 되어 측정이 어려울 뿐만 아니라 오차 역시 크기 때문이다. 알코올의 함량이 증가하면 산의 용해도는 증가하나 전도도는 감소하는데 이는 대부분의 산이 해리하지 않고 분자상태로 녹음을 암시해 주고 있다. 또한 산의 농도를 1×10^{-2} M이상으로 증가시키면 (10)식에 의한 ΛC *vs.* $\frac{1}{\Lambda}$ 도시에서 절편이 양이 되어 Λ^{o} 및 K_a값을 구할 수가 없었다. 따라서 Fuoss-Kraus식이 아주 묽은 용액에서만 사용할 수 있음을 재확인할 수 있었다.

에탄올의 무게퍼센트의 증가에 따른 각 산의

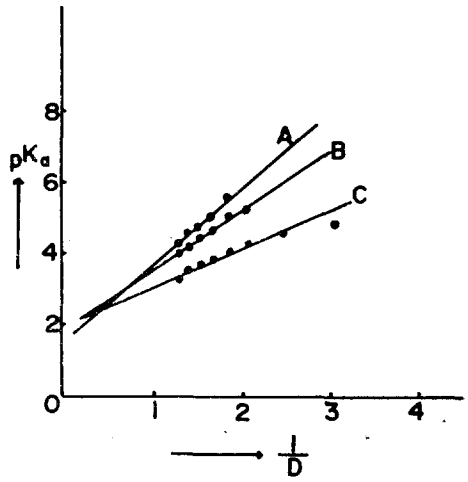

Fig. 6. Plot of the pK_a values *vs.* $\frac{1}{D}$ after β-correction. A: *p*-Methoxybenzoic acid; B. benzoic acid; C: *p*-nitrobenzoic acid.

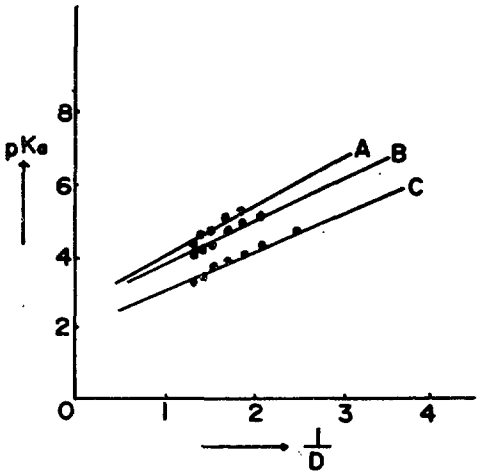

Fig. 7. Plot of the pK_a values *vs.* $\frac{1}{D}$ after Fuoss-Kraus modification. A: *p*-Methoxybenzoic; B: benzoic acid; C: *p*-nitrobenzoic acid.

pK_a값을 도시하면 *Fig.* 4 및 *Fig.* 5에서 보는 바와 같이 거의 일차함수로 주어짐을 볼 수 있었다. 이는 본 실험범위에서는 각 산의 pK_a값의 증가가 에탄올의 무게퍼센트의 증가에 비례함을 보여주며, 에탄올의 함량이 증가함에 따라 이온으로의 해리가 점점 어려워짐을 보여주고 있다. *Fig.* 6과 *Fig.* 7에는 $\frac{1}{D}$(D는 유전상수)

에 대한 각 산의 pK_a 값을 도시하였다. 알코올의 무게퍼센트가 아주 높은 경우를 제외하고는 비교적 좋은 직선성을 보여주고 있으며 적정법에 의한 pK_a 값이 더 좋은 직선성을 보여 주었다. 이것은 벤조산의 해리도가 유전상수가 커짐에 따라 커짐을 보여주는 것이며 해리현상이 bulk 용매효과로 좌우됨을 말해준다.

끝으로 본 연구를 시종 지도하여 주신 인하대학교 이익춘 박사님께 감사드립니다.

REFERENCE

1. H. S. Harned and B. B. Owen, "The Physical chemistry of Electrolyte Solutions", 3rd Ed., Reinhold Publishing Corp, New York, N. Y., 1958.
2. E. Grunwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4934 (1951).
3. E. Grunnald and B. J. Berkonitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4939 (1951).
4. A. L. Bacarella, E. Grunwald, H. P. Marshall and E. L. Purlee, *J. Org. Chem.*, **20**, 747 (1955).
5. H. O. Spivey and T. Shedlovsky, *J. phys. Chem.*, **71**, 2171 (1967).
6. J. O. Frohliger, R. A. Gartska, H. W. Irmin and O. W. Stemard, *Anal. Chem.*, **40**, 1408 (1968)
7. E. M. Woolley, D. G. Hurkot and L. G. Hepler, *J. Phys. Chem*, **74**, 3908 (1970).
8. E. M. Woolley and L. G. Hepler, *Anal. Chem.*, **44**, 1520 (1972).
9. K. P. Anderson, E. A. Butler and E. M. Woolley, *J. Phys. Chem.*, **75**, 93 (1971).
10. K. P. Anderson, E. A. Butler and E. M. Woolley, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2564 (1973).
11. E. M. Woolley and R. G. George, *J. Solution Chem.*, **3**, 119 (1974)
12. K. P. Anderson, E. A. Butler and E. M. Woolley, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2244 (1974)
13. C. C. Panichajakul and E. M. Woolley, *J. Phys. Chem.*, **47**, 1860 (1975)
14. L. M. Schnartz and L. O. Howard, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4374 (1970).
15. L. M. Schnartz and L. O. Howard, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1978 (1971).
16. R. I. Gelb, *Anal. Chem.*, **43**, 1110 (1971).
17. A. K. Mandal and S. C. Lahiri, *Journal f. Prakt. Chemie Band*, 319, Heft 3, 1977, S. 377-382.
18. O. Poporych, *Anal. Chem.*, **46**, 2009 (1974).
19. O. Popovych, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **1**, 73 (1970).
20. R. G. Bates, "Determination of pH", 2nd Ed., Chapter 8, Wiley Interscience, New York, 1973.
21. S. C. Lahiri and S. Aditya, *J. Ind. Chem. Soc.*, **51**, 319 (1974).
22. L. S. Darken, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1007 (1959).
23. C. W. Davies, "Ion Association", Butlerworths, London, 1962.
24. J. E. Desnoyers, M. Arel and P. A. Ledne, *Cana. J. Chem.*, **47**, 549 (1969).
25. R. M. Fuoss and C. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 476, 2390 (1933).
26. B. M. Fuoss and F. Accascina, "Electrolytic Conductance." Interscience Publishers, New York, 1959.
27. R. G. Bates, "H-Banded Solvent Systems", Ed. A. K. Covington and P. James, P. 49, Taylor and Francis Ltd., London, 1968.
28. F. Franks and D. J. G. Ives, *Quant. Rev., London*, **20**, 1 (1960).
29. R. A. Thua, *C. R. Acad. Sci. Ser.*, C267, 993 (1968).