DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 26, No. 5, 1983
Printed in the Republic of Korea

약산의 해리반응에 미치는 압력의 영향

黃正儀 · 鄭倧在† · 朴龍泰 · 池鍾基 · 박은숙
경북대학교 자연과학대학 화학과

(1982. 10. 26 접수)

Pressure Effect on the Dissociation Reactions of Some Weak Acids

J. U. Hwang, J. J. Chung†, Y. T. Park, J. G. Jee and E. S. Park
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

(Received October 26, 1982)

요 약. Anilinium ion, *o*-toluidinium ion, phenol 및 *o*-chorophenol의 해리상수를 10~40°C 온도범위와 1~2000 bar의 압력범위에서 분광광도법으로 측정하였다. phenols에서는 일반적인 약산에서처럼 온도와 압력이 증가할수록 해리상수가 증가하였으나 anilinium ions의 해리상수는 온도가 증가할수록 증가하였고, 압력이 증가할수록 감소하였다. 해리상수의 압력의 효과는 해리반응시의 하전의 증감으로 설명된다. 즉 phenols와 같이 하전이 증가하는 산은 압력이 증가할수록 해리상수가 증가하나 anilinium ions와 같이 하전의 증감이 없으면 해리상수는 감소한다. 이들 해리상수값에서 열역학적 파라미터, $\Delta H°$, $\Delta G°$, $\Delta S°$, ΔV 및 β를 계산하고 해리반응의 성질을 고찰하였다.

ABSTRACTS. The dissociation constants of anilinium ion, *o*-toluidinium ion, phenol and *o*-chlorophenol were measured spectroscopically in aqueous solution over the temperature range of 10~40°C and at the pressures up to 2,000 bars. The effects of temperature and pressure on the dissociation of the phenols are the same as those of the ordinary weak acids. Meanwhile the dissociation constants of anilinium ions are increased with temperature raising and decreased with pressure elavation. The effects of pressure on the constants can be explained by taking account of change of charge during dissociation reaction; there are increase in charge in the dissociation of phenols but anilinium ions are not. Several thermodynamic properties, $\Delta H°$, $\Delta G°$, $\Delta S°$, ΔV and β are calculated from those constants, and the dissociation reactions are discussed by them.

서 론

약전해질의 해리도는 전해질의 종류, 용매의 종류에 따라 달라지지만 일정용매중에서 같은 전해질이라 하더라도 온도와 압력에 따라 달라진다. 지금까지 많은 종류의 약산과 약염기에 대해서 압력에 따른 해리도 또는 해리상수의 변화가 측정되고 있기는 하지만 고압기술의 미숙으로 아직까지는 미흡한 상태이다. 일반적으로 산이나 염기의 해리상수는 온도와 압력이 증가하면 증가하는 것이 보통이나[1~5] 해리상수가 오히려 감소하는 것도 있다.[6] 이는 해리열과 해리시 부피변화와 관계됨을 알 수 있다. 해리열과 부피변화는 산이나 염기 자체의 변화에도 관계되지만 용액내 반응에서는 주로 용매와 용질간의 상호작용에 있다고 생각된다. 해리상수의 온도와 압력에 따른 변화는 용질~용매간의 상호작용을 알아보는데 중요한 역할을 한다. 특히 해리시 하전량의 증감이 있으면 해리열이나 부피변화가 크며 하전량의 증가는 흡열반응이며 부피의 감소를 가지고 올 것이다. 이러한 반응은 온도와 압력이 증가하면 해리상수가 증가한다.

그러나 온도 상승이나 압력 증가에 따라서 해리상수가 감소하는 것도 있다. 이러한 현상은 처음부터 이온으로 존재하여 해리시 하전의 증감이 없고 부피가 증가하여 압력이 증가하면 해리상수가 감소하게 된다. 높은 압력에서 해리상수를 측정하는데는 보통 전도도법, 기전력법, 분광광도법 및 밀도법이 많이 이용되고 있는데 본 연구에서는 분광광도법을 이용하였다. 산과 그의 짝염기의 흡수파장이 다른 영역에 있고 분광기의 흡수파장 범위내에 있으면 흡수파의 강도를 측정함으로서 해리상수를 구할 수 있다. 1914년 Gibson과 Loeffler[7]는 지시약을 사용하여 고압에서 산과 염기의 강도를 측정하였고 1950년에 Sager와 Siewers[8]는 4-aminobenzophenone의 해리상수를 측정하였으며 이외에 Bate[9], Biggs[10,11], Robinson[12] 등에 의해서 계속 연구되어 왔다. Bate[13] 등은 많은 완충용액의 산도함수(acidity function)를 측정하여 분광 광도법의 개량을 시도하였으나 대기압에서만 이용되고 있다. Bolton[14~18] 등은 phenols와 anilinium ion 및 *o*-toluidinium ion의 해리상수를 측정한 바 있으며 고압에서의 분광광도법의 응용은 1973년 Neuman[19] 등이 Loeffler의 방법을 개량하여 지시약법으로 몇가지 완충용액의 pH를 측정한 바 있고 Hamann[20,21] 등은 aniline과 phenols에 대해서 1~3000bar 범위에서 해리상수를 결정하였다.

본 연구에서는 대기압에서는 그의 해리상수를 알고 있으나 고압에서는 측정되지 아니한 anilinium ion, *o*-toluidinium ion, phenol 및 *o*-chlorophenol의 해리상수를 분광광도법으로 측정하고 그들 반응의 열역학적 파라미터 $\Delta H°$, $\Delta G°$, $\Delta S°$, ΔV, β 등을 계산하여 해리반응의 성질들을 조사하여 보았다.

2. 측정원리

분광광도법의 원리는 von Halban[22]의 원리로서 Robinson[23] 등에 의해서 대기압에서 치환페놀에 응용한 것을 고압에 확장 응용하게 되었다. 즉 순수한 산(HA)과 그의 짝 염기(A^-)의 흡광도를 각각 A_{HA}와 A_{A^-}라고 하면 산의 흡광도 A는

$$A=(1-\alpha)A_{HA}+\alpha A_{A^-} \tag{1}$$

로 나타낼 수 있고 해리도 α는 다음과 같다.

$$\alpha=\frac{A-A_{HA}}{A_{A^-}-A_{HA}} \tag{2}$$

이 때 A, A_{HA} 및 A_{A^-}는 완충용액, 산성용액 및 염기성용액에서(같은 농도에서)의 흡광도이다. 이들 관계를 이용하여 다음 반응들에 대한 해리상수의 관계식을 유도하면 다음과 같다.

$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + H_3O^+ \tag{3}$$
$$ROH + H_2O \rightleftharpoons RO^- + H_3O^+ \tag{4}$$

이들 반응의 해리상수는

$$K_a(RNH_3^+)=\frac{a_{RNH_2}\cdot a_{H_3O^+}}{a_{RNH_3^+}}=\frac{m_{RNH_2}\cdot m_{H_3O^+}}{m_{RNH_3^+}}\cdot\frac{\gamma_{RNH_2}\cdot\gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{RNH_3^+}} \tag{5}$$

$$K_a(ROH)=\frac{a_{RO^-}\cdot a_{H_3O^+}}{a_{ROH}}=\frac{m_{RO^-}\cdot m_{H_3O^+}}{m_{ROH}}\cdot\frac{\gamma_{RO^-}\cdot\gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{ROH}} \tag{6}$$

이때 a, m 및 γ는 각각 활동도, 몰랄농도, 활동도 계수를 나타낸다. $\gamma_{RNH_2}=\gamma_{ROH}\fallingdotseq 1$(묽은용액에서)이라고 두고 위식을 해리도 α로서 나타내면

$$K_a(RNH_3^+)=\frac{\alpha}{1-\alpha}m_{H_3O^+}\cdot\frac{\gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{RNH_3^+}} \tag{7}$$

$$K_a(ROH)=\frac{\alpha}{1-\alpha}m_{H_3O^+}\cdot\gamma_{RO^-}\cdot\gamma_{H_3O^+} \tag{8}$$

(7)식에서 이온의 크기가 거의 같다면 $\gamma_{H_3O^+}/\gamma_{RNH_3^+}\fallingdotseq 1$이 되므로 (7)식은

$$K_a(RNH_3^+)\fallingdotseq\frac{\alpha}{1-\alpha}m_{H_3O^+} \tag{9}$$

또 (8)식에서 $\gamma_{RO^-}\cdot\gamma_{H_3O^+}=\gamma_{\pm}^2$를 대입하면 (8)식은

$$K_a(\mathrm{ROH}) = \frac{\alpha}{1-\alpha} m_{H_3O^+} \cdot \gamma_{\pm}^2 \quad (10)$$

이때 $\gamma_{\pm}$는 평균이온 활동도계수이다.

완충용액을 사용하면 완충용액의 산의해리상수를 $K_a(\mathrm{HA})$라고 할때

$$K_a(\mathrm{HA}) = \frac{m_{A^-} \cdot m_{H_3O^+}}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{HA}} \quad (11)$$

이며 이식을 (9)식과 (10)식에 대입하면

$$K_a(\mathrm{RNH_3^+}) = \frac{\alpha}{1-\alpha} K_a(\mathrm{HA}) \cdot \frac{m_{HA}}{m_{A^-}} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{RNH_3^+} \cdot \gamma_{A^-}} \quad (12)$$

$$K_a(\mathrm{ROH}) = \frac{\alpha}{1-\alpha} K_a(\mathrm{HA}) \cdot \frac{m_{HA}}{m_{A^-}} \cdot \frac{\gamma_{RO^-} \cdot \gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \quad (13)$$

$m_{HA} = m_A$-이면 (12), (13)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathrm{p}K_a(\mathrm{RNH_3^+}) = -\log\frac{\alpha}{1-\alpha} - \log K_a(\mathrm{HA}) + 2\log\gamma_{\pm} \quad (14)$$

$$\mathrm{p}K_a(\mathrm{ROH}) = -\log\frac{\alpha}{1-\alpha} - \log K_a(\mathrm{HA}) \quad (15)$$

이와 같은 식들을 이용하면 K_a, $\mathrm{p}K_a$ 등을 계산할 수 있다. 헤리도 α는 실험적으로 흡광도를 측정하여 (2)식에서 구하고 acetate buffer[24]와 borax buffer[25]의 산의 K_a값은 문헌치를 이용하였고 (*Table* 7) (14)식에서 $\gamma_{\pm}$값은 다음식에서 계산할 수 있다[26].

$$-\log\gamma_{\pm} = \frac{[1.823\times10^6 (DT)^{3/2} C^{1/2}]}{[1-50.29\times10^8 (DT)^{1/2} a \cdot c^{1/2}]} \quad (16)$$

여기서 c는 이온농도이고 a는 이온의 크기인데 5×10^{-8}cm로 하였으며 D는 유전상수이다. 용액의 D값은 측정된 값이 없으므로 물의 값으로 하였다. 물의 D값은 Brinkley식[27]에서 계산하였고 그 값을 *Table* 1에 나타내었다.

Table 1. Dielectric constants of water.

Press. (bar) / Temp. (°C)	D			
	1	500	1000	1500
10	83.95	85.77	87.37	88.72
20	80.18	81.93	83.44	84.70
30	76.58	78.23	79.71	80.86
40	73.85	74.74	76.13	77.31

2. 실 험

본 실험에 사용한 약산은 anilinium ion, *o*-toluidinium ion, phenol 및 *o*-chlorophenol이고 aniline은 Kanto Chemical Co.의 시약을 감압증류하여 사용하였고 phenol과 *o*-chlorophenol은 각각 Junsei Chemical Co., Kiside Chemical Co.의 시약을 그대로 사용하여 농도는 중화적정에서 결정하였다. *o*-toluidine은 합성하여 사용하였는데 합성법은 다음과 같다. 106.24m*l* (1.5mole)의 toluene을 500m*l* 용량의 둥근 바닥 플라스크에 넣고 여기서 65% HNO_3 72m*l*와 98% H_2SO_4 50.3m*l*를 섞은 혼합산을 천천히 떨어뜨리면서 온도를 20°C로 유지시킨다. 혼합산을 다 가하였으면 60~65°C에서 두시간 유지시킨 다음 실온으로 식히고 NaOH 수용액으로 중화시킨 후 수증기 증류한다. Ether로 추출한 다음 무수 $CaCl_2$로 탈수하고 ether를 날려보낸다. 이때 나온 액체를 냉장고 속에서 3시간 정도 넣어서 얼리고 다시 실온으로 할 때 생기는 고체를 걸러 낸다(P-isomer) 용액을 진공증류를 두세번 되풀이하여 노란색 액체인 *o*-toluidine (bp. 22°C)을 얻을 수 있다.

완충용액으로 사용되는 기타시약은 그대로 사용했으며 용액은 모두 정제한 전도도 용수로서 만들었다. 흡광도 측정에 사용한 cell은 Lentz cell (Hofer, Germany)로서 1,500 bar까지 가압할 수 있고 saphire window로서 파장이 250nm까지는 측정가능하다. 측정온도는 10°C에서 40°C까지 사이에서 10°C마다 측정했고 온도조절은 항온조(U.S.A., Brinkmann)에서 일정온도로 유지된 항온수를 순환시켜 측정 온도로 유지했다. 측정방법은 Lentz cell에 시료를 넣고

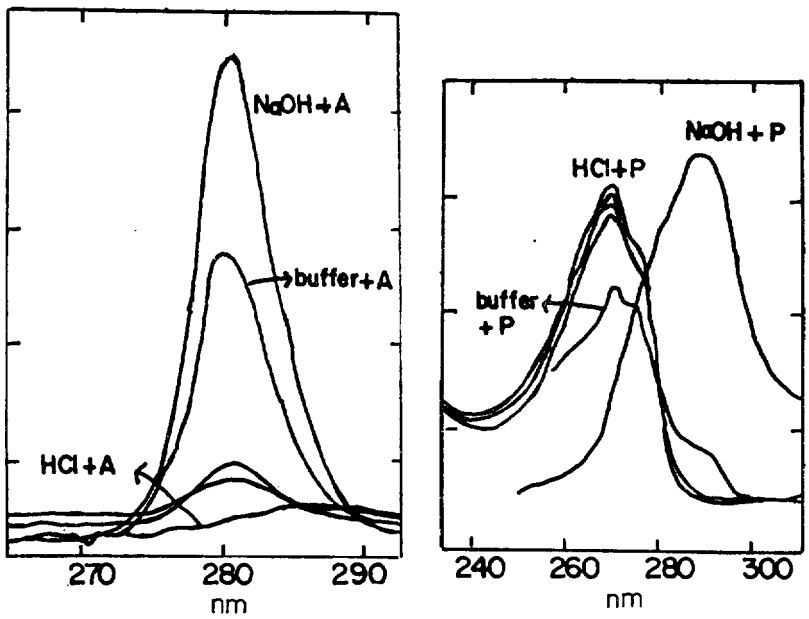

Fig. 1. Absorption spectra of (A) aniline (at 25°C, 1 bar, $m=1.37\times10^{-3}$) and (B) phenol (at 30°C, $m=5.14\times10^{-4}$) in acid (0.068*M* HCl), alkali (0.068*M* NaOH), and buffer solutions.

1시간동안 항온 한뒤 수동식 유압펌푸(Swiss, Nova)에서 발생한 유압(paraffin oil)을 액분리기를 통해서 시료에 가압한뒤 흡광도를 UV-Spectrometer(Japan, Shimadzu, UV-210A)로 측정하였고 압력은 Burdon 압력게이지 (Burdon, USA)로서 읽었다. (2)식에서 A_{HA}는 산성형의 흡광도로서 용액을 충분히 산성으로한 용액으로서 흡광도가 더욱 변하지 않는 0.068*M* HCl 용액중의 흡광도이며 A_{A^-}는 염기성형의 흡광도로서 0.068*M* NaOH 용액중에서의 흡광도이다. Anilinium ion과 *o*-toluidinium ion을 측정할 때는 acetate buffer를 phenol과 *o*-chlorophenol에서는 borax buffer를 사용하였는데 이 때 $m_{HA}=m_{A^-}$인 buffer를 사용하여 $pH=pK_a(HA)$가 되도록 하였다.

측정한 약산은 그의 흡수파가 모두 UV 영역에 있으며 Aniline과 phenol의 흡수스펙트럼은 *Fig.* 1과 같다. Aniline의 흡수파(λ_{max})는 280 nm에 있고 염기성형을 나타낸다. 그러나 phenol은 염기성형이 287nm이고 산성형은 269nm로서 두 파가 접근하고 있어서 측정이 어려웠다.

4. 결과 및 고찰

측정에 사용된 anilinium ion, *o*-toluidinium ion, phenol 및 *o*-chlorophenol중에 anilinium ion에 대하여 측정된 흡광도를 *Table* 2에 나타내었다. *o*-toluidinium ion, phenol 및 *o*-chlorophenol의 값도 이와 비슷한 값을 나타낸다. 이들 흡광도 *A*값을 (2)식에 대입하면 해리도 α를 계산할 수 있으며 $\gamma_{\pm}$값은 (16)식에서 계산할 수 있다. K_a(HA)값은 완충용액의 산의 해리상수인데 본 실험에서 사용한 acetate와 borax buffer의 산인 식초산과 붕산의 해리상수는 *Table* 3과 같다.

이와같이 구한 α와 K_a(HA), $\gamma_{\pm}$값을 anilinium ion과 *o*-toluidium ion에대해서는 (14)식에 phenol과 *o*-chlorophenol에 대해서는 (15)식에 각각 대입하여 pK_a' 값을 계산하여 *Table* 4에서

Table 2. Optical densities of the anilinium ion in the acetate buffer solutions at λ_{max} = 280nm.

Temp. (°C)	Soln	Press. (bar) 1	500	1000	1500
10	NaOH+A*1	1.85	1.88	1.91	1.94
	HCl+A	0.10	0.10	0.10	0.10
	0.040*2+A	0.51	0.42	0.34	0.27
	0.065*3+A	0.57	0.38	0.31	0.24
	0.095*4+A	0.40	0.31	0.24	0.16
20	NaOH+A	1.85	1.89	1.92	1.95
	HCl+A	0.11	0.11	0.11	0.11
	0.040+A	0.70	0.60	0.51	0.43
	0.065+A	0.65	0.55	0.46	0.38
	0.095+A	0.58	0.48	0.39	0.31
30	NaOH+A	1.86	1.89	1.92	1.95
	HCl+A	0.13	0.13	0.13	0.13
	0.040+A	0.87	0.77	0.67	0.57
	0.065+A	0.82	0.72	0.62	0.53
	0.095+A	0.75	0.65	0.55	0.46
40	NaOH+A	1.87	1.90	1.93	1.95
	HCl+A	0.15	0.15	0.15	0.15
	0.040+A	1.02	0.93	0.83	0.75
	0.065+A	0.97	0.89	0.79	0.70
	0.095+A	0.92	0.82	0.72	0.63

A*1; aniline($m=1.37\times10^{-3}$)
0.040*2; Ionic strength 0.040 in buffer solution
0.065*3; Ionic strength 0.065 in buffer solution
0.095*4; Ionic strength 0.095 in buffer solution

는 anilinium ion에 대해서만 나타내었다. 이들 값은 모두 이온강도가 I일 때의 값이다.

pK_a 값은 여러 이온강도에서의 pK_a' 값을 $I=0$로 외삽하여 구하였는데 그 결과를 *Table* 5에 나타내었다.

Table 4에서 온도가 높아지면 해리상수는 모두 증가한다. 그러나 압력이 증가하면 anilinium ion과 *o*-toluidinium ion은 감소하고 phenol과 *o*-chlorophenol은 증가한다. 이는 anilinium ion과 *o*-toluidinium ion에서는 해리상수에서 하전의 변화가 없지만 phenol과 *o*-chlorophenol에서는 하전의 증가를 가져오므로 압력변화에 따라 차이가 난다고 생각된다. 이와 같은 사실을 더욱 구체적으로 알아보기 위해 반응에 대한 열역학적 파라미터를 구해 보았다.

Fig. 2는 *o*-chlorophenol에 대한 pK_a *vs.* $1/T$의 plot로서 이 slope에서 해리반응의 $\Delta H°$를 (17)식으로 부터 구할 수 있고 *Fig.* 3은 $\Delta G°$ *vs.* P의 plot로서 이 slope에서 ΔV를 (18)식으로부터 구할 수 있다. 다른 약산들에 대해서도 같은 방법으로 $\Delta H°$와 ΔV를 구할 수 있다.

$$\Delta H° = -2.303R\left(\frac{\partial \log K_a}{\partial(1/T)}\right)_p \tag{17}$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G°}{\partial P}\right)_T \tag{18}$$

그리고 $\Delta G°$, $\Delta S°$ 및 isoequilibrium tempera-

Table 3. The dissociation constants of acetic acid and boric acid.

(A) Acetic acid

T(°C) \ P(bar)	1	500	1000	1500
	K_a			
10	$K_a=1.730\times10^{-5}$	2.128×10^{-5}	2.099×10^{-5}	3.252×10^{-5}
	$pK_a=4.762$	4.762	4.569	4.482
20	1.74×10^{-5}	2.157×10^{-5}	2.736×10^{-5}	3.298×10^{-5}
	4.756	4.666	4.563	4.482
30	1.750×10^{-5}	2.153×10^{-5}	2.730×10^{-5}	3.290×10^{-5}
	4.762	4.667	4.564	4.483
40	1.702×10^{-5}	2.093×10^{-5}	2.655×10^{-5}	3.200×10^{-5}
	4.769	4.679	4.576	4.495

(B) Boric acid

T(°C) \ P(bar)	K_a 1	500	1000	1500
	$K_a=4.198\times10^{-10}$	8.900×10^{-10}	1.751×10^{-9}	4.009×10^{-9}
	$pK_a=9.377$	9.051	8.757	8.391
	5.272×10^{-10}	1.051×10^{-9}	2.009×01^{-9}	4.112×10^{-9}
	9.278	8.978	8.697	8.368
	6.324×10^{-10}	1.246×10^{-9}	2.264×10^{-9}	4.364×10^{-9}
	9.199	8.904	8.645	8.360
	7.430×10^{-10}	1.441×10^{-9}	2.563×10^{-9}	4.607×10^{-9}
	9.12	8.841	8.591	8.337

Table 4. Dissociation constants of weak acids in various ionic strength Anilinium ion ($m=1.37\times10^{-3}$).

T (°C)	P(bar)	1			500			1000			1500		
	I	0.040	0.065	0.095	0.040	0.065	0.095	0.040	0.065	0.095	0.040	0.065	0.095
10	α	0.234	0.211	0.171	0.180	0.157	0.118	0.133	0.116	0.077	0.092	0.076	0.003
	$-\log\gamma_\pm$	0.075	0.089	0.102	0.072	0.087	0.099	0.071	0.084	0.096	0.069	0.083	0.094
	pK_a'	5.157	5.157	5.244	5.187	5.228	5.348	5.241	5.285	5.456	5.338	5.401	5.761
20	α	0.337	0.309	0.269	0.275	0.247	0.208	0.221	0.194	0.155	0.174	0.147	0.109
	$-\log\gamma_\pm$	0.078	0.090	0.103	0.074	0.088	0.100	0.072	0.086	0.098	0.070	0.084	0.096
	pK_a	4.898	4.926	4.984	4.939	4.794	5.047	4.966	5.010	5.104	5.018	5.078	5.202
30	α	0.428	0.399	0.358	0.364	0.335	0.295	0.302	0.274	0.253	0.242	0.220	0.181
	$-\log\gamma_\pm$	0.777	0.092	0.105	0.075	0.089	0.102	0.073	0.087	0.100	0.071	05085	0.097
	pK_a'	4.734	4.756	4.806	4.759	4.787	4.841	4.782	4.813	4.877	4.837	4.863	4.945
40	α	0.506	0.477	0.448	0.446	0.423	0.383	0.382	0.360	0.320	0.333	0.306	0.267
	$-\log\gamma_\pm$	0.078	0.094	0.107	0.075	0.091	0.104	0.074	0.089	0.101	0.073	0.087	0.099
	pK_a'	4.603	4.621	4.646	4.623	4.632	4.678	4.637	4.648	4.701	4.651	4.677	4.736

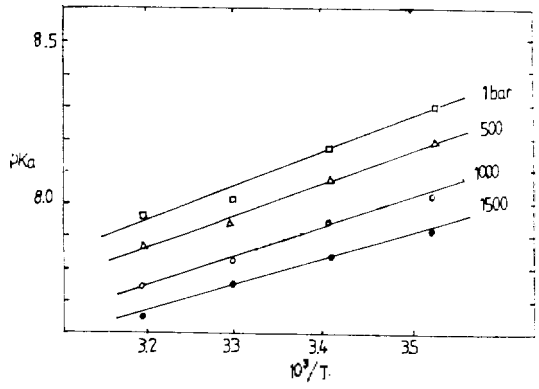

Fig. 2. Temperature dependence of pK_a for *o*-chlorophenol under various pressure.

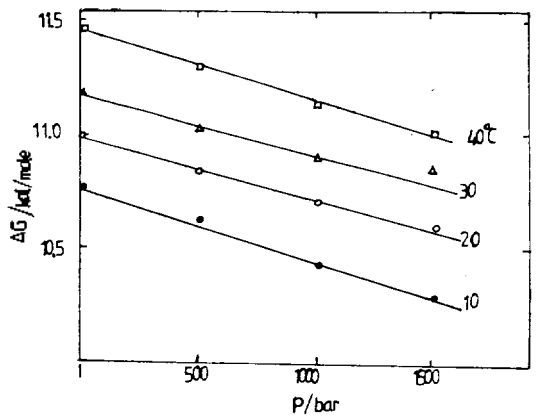

Fig. 3. Pressure dependence of ΔG for the *o*-chlorophenol at several temperatures.

Table 5. Dissociation constants of weak acids in zero ionic strengh.

(A) Anilinium ion ($C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftarrows C_6H_5NH_2 + H_3O^+$)

P(bar) / pK / T(°C)	1		500		1000		1500	
	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1
10	5.036	1.00	5.080	0.90	5.120	0.82	5.180	0.72
20	4.828	1.00	4.860	0.93	4.886	087	4.910	0.83
30	4.680	1.00	4.700	0.95	4.728	0.89	4.758	0.84
40	4.560	1.00	4.560	0.97	4.586	0.94	4.608	0.90

(B) *o*-Toluidinium ion ($C_6H_4CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftarrows C_6H_4CH_3NH_2 + H_3O+$)

P(bar) / pK / T(°C)	1		500		1000		1500	
	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1
10	4.748	1.00	4.818	0.85	4.608	0.69	4.992	0.57
20	4.548	1.00	4.632	0.82	4.699	0.72	4.754	0.62
30	4.350	1.00	4.424	0.84	4.454	0.79	4.502	0.70
40	4.142	1.00	4.222	0.83	4.292	0.71	4.358	0.61

(C) Phenol ($C_6H_5OH + H_2O \rightleftarrows C_6H_5O^- + H_3O^+$)

P(bar) / pK / T(°C)	1		500		1000		1500	
	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1
10	10.170	1.00	10.024	1.40	9.940	1.70	9.862	2.03
20	9.952	1.00	9.770	1.52	9.510	2.77	9.234	5.22
30	9.820	1.00	9.580	1.74	9.340	3.02	9.126	4.94
40	9.698	1.00	9.420	1.90	9.188	3.24	8.940	5.73

(D) *o*-Chlorophenol ($C_6H_6ClOH + H_2O \rightleftarrows C_6H_5ClO^- + H_3O^+$)

P(bar) / pK / T(°C)	1		500		1000		1500	
	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1	pK_a	K_p/K_1
10	8.308	1.00	8.200	1.28	8.048	1.82	7.940	2.33
20	8.186	1.00	8.080	1.28	7.970	1.64	7.862	2.11
30	8.060	1.00	7.940	1.32	7.848	1.63	7.760	2.00
40	7.798	1.00	7.884	1.24	7.760	1.65	7.676	2.00

ture β는 각각 다음 식에서 구할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = -2.303RT\log K_a \quad (T=298^\circ K) \tag{19}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (T=298^\circ K) \tag{20}$$

$$\beta = \frac{d(\Delta H^\circ)}{d(\Delta S^\circ)} \tag{21}$$

이렇게해서 구한 ΔH°, ΔG°, ΔS°, ΔV, β값을 *Table* 6에 나타내었다.

이들 값을 보면 ΔH° 값은 양의 값이므로 실험압력범위에서 해리과정이 흡열임을 뜻한다. 그래서 *Table* 4의 결과처럼 온도가 올라갈 수록 해리상수는 증가하게 되는 것이다. anilinium ion과 *o*-toluidinium ion에서는 압력이 증가하면 ΔH°와 ΔG°는 양의 값으로서 증가가며 ΔS°

Table 6. Thermodynamic parameters of the dissociation reaction.

(A) Anilinium ion ($C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+$)

P (bar)	$\Delta H°$ (kcal/mole)	$\Delta G°$ (kcal/mole)	$\Delta S°$ (cal/mole·deg)	T (°C)	ΔV (ml/mole)
1	6.39	6.48	0.32	10	4.28
500	6.68	6.55	0.47	20	2.65
1000	6.97	6.58	1.31	30	2.52
1500	7.28	6.62	2.21	40	3.57
					av. 3.23; β=385°K

(B) *o*-Toluidinium ion ($C_6H_4CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_4CH_3NH_2 + H_3O^+$)

P (bar)	$\Delta H°$ (kcal/mole)	$\Delta G°$ (kcal/mole)	$\Delta S°$ (cal/mole·deg)	T (°C)	ΔV (ml/mole)
1	7.75	6.05	5.70	10	8.95
500	8.13	6.16	6.16	20	7.98
1000	8.47	6.25	7.50	30	6.43
1500	8.76	6.33	8.15	40	7.77
					av. 7.78; β=420°K

(C) Phenol ($C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+$)

P (bar)	$\Delta H°$ (kcal/mole)	$\Delta G°$ (kcal/mole)	$\Delta S°$ (cal/mole·deg)	T (°C)	ΔV (ml/mole)
1	7.55	13.50	−19.97	10	−22.2
500	7.24	13.26	−10.20	20	−28.1
1000	6.86	12.97	−20.50	30	−26.5
1500	6.51	12.67	−20.67	40	−29.8
					av. −12.1; β=380°K

(D) *o*-Chlorophenol ($C_6H_5ClOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5ClO^- + H_3O^+$)

P (bar)	$\Delta H°$ (kcal/mole)	$\Delta G°$ (kcal/mole)	$\Delta S°$ (cal/mole·deg)	T (°C)	ΔV (ml/mole)
1	5.08	11.09	−20.16	10	−13.4
500	4.77	10.94	−20.03	20	−11.3
1000	4.38	10.78	−21.48	30	−10.9
1500	4.01	10.64	−22.24	40	−12.6
					av. −12.1; β=380°K

도 작은 양의 값으로서 압력이 증가할 수록 증가한다. 또 ΔV값이 양의 값이므로 해리시 부피가 증가함을 알 수 있다. 이것은 압력이 증가하면 해리시 용매화가 억제되어 해리반응이 저하됨을 뜻한다. phenol과 *o*-chlorophenol에서는 압력이 증가하면 $\Delta H°$와 $\Delta G°$는 양의 값으로서 압력이 증가할수록 감소한다. 또 ΔV값이 큰 음의 값이므로 해리시 부피가 감소한다. 이는 압력이 증가가면 해리시 분자배열이 잘 되어가고 생성된 이온에 많은 용매화가 일어나기 때문에 해리반응이 증가됨을 뜻한다. 그리고 isoequilibrium temperature는 각각 385, 420, 970, 380°K로서 모두 실험온도에서 엔탈피 지배를 받고 있다.

인 용 문 헌

1. S. D. Hamann, "Physico-Chemical Effects of Pressure," Butter, London, (1975).
2. R. S. Bradky, "High Pressure Physics and Chemistry", Academic Press, London and N. Y. (1963).
3. K. E. Weale, "Chemical Reaction at High Pressure", E & F. N. Spon, LTD. London (1967)
4. N. A. North, *J. Phys. Chem.*, **77**, 9312 (1972).
5. B. S. El'yanov and S. D. Hamann, *Aust., J. Chem.*, **28**, 945 (1975).
6. S. D. Hamann and M. Linton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1*, **71** (3), 485 (1975).
7. R. E. Gibson and O. H. Loeffler, *Trans, Amer. Geoghy. Un.*, 503 (1941).
8. E. E. Sager and I. J. Siewers, *J. Research Natl. Bur. Standard*, **45**, 489 (1950).
9. R. G. Batesand S. F. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta.*, **37**, 1069 (1954).
10. R. A. Robinson and A. I. Biggs, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 901 (1955).
11. A. I. Biggs, *J. Chem. Soc.*, 2572 (1961).
12. G. F. Allen, R. A. Robinson and V. E. Vower, *J. Phys. Chem.*, **66**, 171 (1963).
13. R. G. Bates and R. Gary, *J. Research Natl. Bur. Standard*, **65A**, 495 (1961).
14. P. D. Bolton, F. M. Hall and I. H. Reece *J. Chem. Soc.* (B), 709 (1967).
15. P. D. Bolton, F. M. Hall and I. H. Reece, *J. Chem. Soc.* (B), 717 (1966).
16. P. D. Bolton and F. M. Hall, *Austl. J. Chem.*, **21**, 939 (1968).
17. P. D. Bolton, F. M. Hall and I. H. Reece, *Spectrochimica Acta*, **22**, 1825 (1966).
18. P. D. Bolton, F. M. Hall and I. H. Reece, *ibid.*, **22**, 1149 (1956).
19. R. C. Neuman, U. M. Kauzmann and Zipp, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2339 (1973)
20. S. D. Hamann and M. Linton, *J. Chem. Soc. Faraday, 1*, **70**, 2239 (1974)
21. S. D. Hamann and M. Linton, *ibid.*, **71**, 485 (1975).
22. H. Von Halben and Ebert, *Z, Phys. Chem.*, **112**, 359 (1924)
23. R. A. Robinson, "The Structure of Electroytic Solutions", ed. by W. Hamer Wiley, New York 1959.
24. (a) S. D. Hamann and W. Strauss, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1084 (1955); (b) A. J. Ellis and D. W. Anderson, *J. Chem. Soc.*, 1765 (1961); (c) D. A. Lown, H. R. Thirsk and L. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 51 (1970), **64**, 2073 (1968); (d) A. Disteche and S. Disteche, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 350 (1965), **114**, 330 (1967); (e) P. A. Kryukov and E. D. Linov, VINITI 1102-69 (1969).
25. (a) G. K. Ward and F. J. Millere, *J. Soln. Chem.*, **5**, 417 (1974); (b) S. D. Hamann, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1359 (62), **67**, 2233 (1963).
26. A. Fisher. B. R. Mann and J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 1093 (1961).
27. B. B. Owen and P. R. Brinkley, *Phys. Rev.*, **64**, 32 (1943).