

페놀류의 해리상수에 미치는 온도, 압력의 영향

呂壽東<sup>1</sup> · 朴鍾煥

경북대학교 사범대학 화학교육과  
 (1984. 9. 11 접수)

Effects of the Temperature and the Pressure on  
 Dissociation Constant of Phenols

Soo-Dong Yoh<sup>1</sup> and Jong-Hwan Park

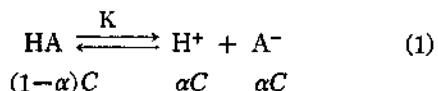
Department of Chemistry, Teacher's College Kyungpook National  
 University, Taegu 635, Korea

(Received September 11, 1984)

약산의 해리도는 전해질의 종류, 용매의 종류에 따라 달라진다. 또 같은 용매같은 전해질일 지라도 온도나 압력에 따라서도 그 해리도가 달라진다. 압력이 증가할때의 약산의 해리상수는 증가하는 것과 감소하는 것이 있다. 증가하는 경우는 하전을 갖지 않은 산으로서 해리할때에 생성되는 이온의 용매화 작용에 의해서 부피가 감소되기 때문이다.<sup>1</sup> 그러나 처음부터 이온으로 존재하고 반응 전후에 전하의 증가가 없는 경우에는 오히려 부피가 증가하여 압력이 높아지면 해리상수가 감소한다.

페놀유도체의 이온화에 대한 압력효과는 1974년 Hamann 등이<sup>2</sup> 분광광도법으로, 1983년 Hwang 등이<sup>3,4</sup> 분광광도법 및 기전력법으로 측정한다. 본 연구에서는 *p*-BrPhOH, *m*-NO<sub>2</sub>PhOH의 해리상수를 전기전도도법으로 구하여 페놀류의 해리상수에 대한 Hammett 식의 적용성을 고찰하는 자료로 삼고자 하였다.

해리상수의 결정은 Arrhenius 식을 따랐다.



$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\Lambda^2 C}{A_0(A_0 - \Lambda)} \quad (2)$$

여기서 당량 전도도는

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C} \left( \kappa = \frac{K'}{R} \right) \quad (3)$$

로 표시되는데 고압에서 용액의 상대밀도( $\rho_r$ )를 측정하기 곤란하므로 여기서는 물의 값<sup>5</sup>을 사용하여

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C \cdot \rho_r} \quad (4)$$

식을 이용하였다.

무한 희석시 당량 전도도  $\Lambda_0$ 는 강전해질의 경우에는 Kohlrausch 식을 이용한 외삽법이나 Onsager의 이론식을 사용하여 구할 수 있으나 약 전해질의 경우에는 여하한 외삽법도 적용하기 곤란하므로 Kohlrausch의 이온 독립이동의 법칙에 따라 각 이온들의 독립된 당량 전도도로부터 산출한다.

산 HA의 경우

$$\Lambda_0(\text{HA}) = \Lambda_0(\text{KA}) + \Lambda_0(\text{HCl}) - \Lambda_0(\text{KCl}) \quad (5)$$

와 같이 되므로 강전해질인 KA, HCl 및 KCl의  $\Lambda_0$  값으로부터  $\Lambda_0(\text{HA})$ 를 구할 수 있다. 본 연구에서는  $\Lambda_0(\text{HCl})$ 와  $\Lambda_0(\text{KCl})$  값은 문헌치<sup>6-8</sup>를 이용하고  $\Lambda_0(\text{KCl})$ 은 측정할 염 KA의 당량 전

도도와 농도의 평방근을 도시하여 얻어지는 직선을 외삽하여 구했다.

온도 압력에 따른 파라브로모페놀 및 메타니트로페놀의 당량 전도도 값을 식 (4)에 의해 측정하여 Table 1에 나타내었다.

이때 여러 농도에서 구한  $\Lambda$  값이 linear 하게 나타나므로 각각 하나의 농도에서 측정한 값을 나타내었다.

Table 1에서 당량 전도도는 온도 압력의 증가에 따라서 증가함을 알 수 있다. 염 KA의 당량 전도도와 농도의 평방근을 도시하여 얻어지는 직선을 외삽하여 구한(Fig. 1, 2)염의  $\Lambda_0$  값을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 얻은  $\Lambda_0$ (KA)와  $\Lambda_0$ (HCl) 및  $\Lambda_0$ (KCl)의 문헌치로부터 *p*-BrPhOH와 *m*-NO<sub>2</sub>PhOH의  $\Lambda_0$  결정하여 Table 3에 나타내었다.

Table 1.  $\Lambda$  (cm<sup>2</sup>mho mole<sup>-1</sup>) of solutions

Sub.	T (°C)	P				
		1 (bar)	500	1000	1500	2000
<i>p</i> -Br C <sub>0</sub> =1.02 ×10 <sup>-4</sup> M	25	0.89	1.00	1.08	1.18	1.27
	30	1.09	1.17	1.25	1.33	1.43
	35	1.30	1.35	1.43	1.50	1.60
	40	1.59	1.65	1.74	1.84	1.94
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>0</sub> =1.00 ×10 <sup>-3</sup> M	25	1.46	1.60	1.77	1.96	2.21
	30	1.97	2.10	2.21	2.35	2.50
	35	2.31	2.43	2.55	2.69	2.82
	40	2.69	2.80	2.93	3.05	3.20

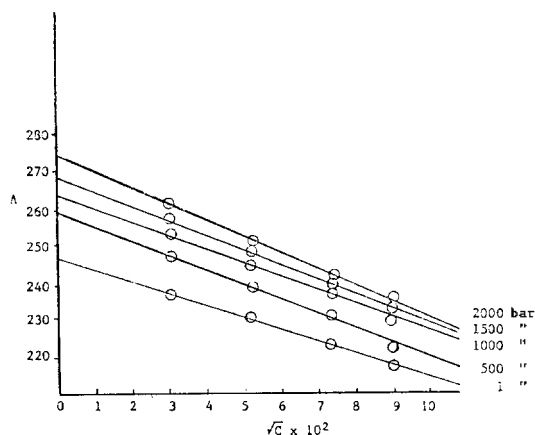


Fig. 1.  $\Lambda$  vs  $\sqrt{c}$  for *p*-BrPhOK at 25°C.

또한 Table 1과 Table 3에 의해 그 해리도( $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ )를 Table 4에 나타내었다.

또 해리상수의 값과 해리상수에 대한 압력의 영향을 고압과 대기압에서의 비( $K_p/K_1$ )로써 나타낸것이 Table 5, 6이다.

Table 5, 6으로 부터 해리상수는 온도와 압력의 증가에 따라 증가하며 약산의 일반적인 경향과 일치한다.

이들 해리상수로서 이 산들의 해리반응의 열역학 파라미터를 구한 것이 Table 7이다.

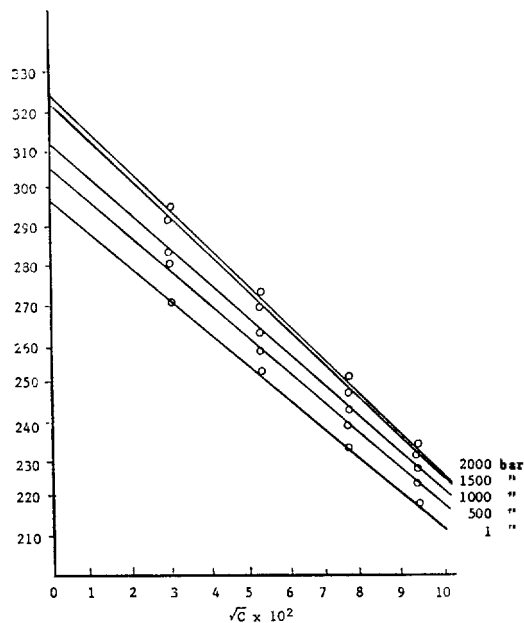


Fig. 2.  $\Lambda$  vs.  $\sqrt{C}$  for *m*-NO<sub>2</sub>PhOK at 25°C.

Table 2.  $\Lambda_0$ (cm<sup>2</sup>mho. mole<sup>-1</sup>) of *m*-NO<sub>2</sub> PhOK and *p*-BrPhOK at Various Temperatures and Pressures

Sub.	T	P				
		1 (bar)	500	1000	1500	2000
<i>p</i> -Br	25	246.9	258.8	263.5	269.0	274.4
	30	283.4	296.0	303.1	312.4	317.9
	35	315.3	326.5	336.2	345.7	351.3
	40	354.6	360.7	370.6	378.9	387.3
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	25	297.1	305.3	311.5	322.1	324.4
	30	338.8	351.8	356.8	362.7	364.6
	35	375.8	385.5	393.9	398.1	400.5
	40	407.2	417.3	424.2	429.7	429.8

Table 3.  $\Lambda_0$  (cm<sup>2</sup> mho mole<sup>-1</sup>) of *p*-BrPhOH and *m*-NO<sub>2</sub>PhOH at various temperatures and pressures

Sub.	T	P				
		1(bar)	500	1000	1500	2000
<i>p</i> -Br	25	523.2	544.0	557.4	569.3	581.4
	30	585.5	597.7	613.6	629.5	641.7
	35	643.2	644.2	662.4	678.7	691.2
	40	708.2	692.4	709.9	725.4	740.6
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	25	573.4	590.5	605.4	622.4	631.4
	30	640.5	653.5	667.3	679.8	688.4
	35	703.7	703.2	720.3	731.1	740.4
	40	760.8	749.0	763.5	776.2	783.1

Table 4. Degree of dissociation ( $\alpha \times 10^3$ ) for *p*-BrPhOH and *m*-NO<sub>2</sub>PhOH

Sub.	T	P				
		1(bar)	500	1000	1500	2000
<i>p</i> -Br	25	1.70	1.84	1.94	2.07	2.18
	30	1.86	1.96	2.04	2.11	2.23
	35	2.02	2.10	2.16	2.21	2.31
	40	2.25	2.38	2.45	2.54	2.62
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	25	2.55	2.71	2.92	3.15	3.50
	30	3.08	3.21	3.31	3.46	3.63
	35	3.28	3.46	3.54	3.68	3.81
	40	3.54	3.74	3.84	3.93	4.09

Table 5. Values of  $K_a (\times 10^{10})$  and  $K_p/K_1$  for *p*-BrPhOH

T	P		1 (bar)		500		1000		1500		2000	
	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>
25	2.95	1.00	3.53	1.20	4.00	1.36	4.64	1.57	5.24	1.78		
30	3.54	1.00	4.00	1.13	4.42	1.25	4.82	1.36	5.48	1.55		
35	4.17	1.00	4.60	1.10	4.96	1.19	5.29	1.27	5.83	1.40		
40	5.18	1.00	5.91	1.14	6.38	1.23	6.92	1.34	7.50	1.45		

Table 6. Values of  $K_a (\times 10^9)$  and  $K_p/K_1$  for *m*-NO<sub>2</sub>PhOH

T	P		1 (bar)		500		1000		1500		2000	
	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>p</sub> /K <sub>1</sub>
25	0.652	1.00	0.751	1.15	0.889	1.36	1.06	1.63	1.33	2.04		
30	0.952	1.00	1.05	1.10	1.14	1.20	1.27	1.33	1.43	1.50		
35	1.08	1.00	1.23	1.14	1.31	1.21	1.44	1.33	1.56	1.44		
40	1.26	1.00	1.43	1.13	1.54	1.22	1.63	1.29	1.80	1.67		

Table 7. Thermodynamic Properties of Dissociation Reaction of *p*-BrPhOH and *m*-NO<sub>2</sub>PhOH

Sub.	P (bar)	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mole)	$\Delta S^\circ$ (e. u./mole)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mole)	T (°C)	$-\Delta V^\circ$ (cm <sup>3</sup> /mole)
<i>p</i> -Br	1	6.86	-20.6	13.10	25	6.95
	500	6.23	-22.4	13.03	30	5.27
	1000	5.60	-24.3	12.97	35	4.09
	1500	4.76	-26.9	12.92	40	4.61
	2000	4.19	-28.5	12.84		
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1	7.82	-10.9	11.12	25	8.66
	500	7.77	-10.9	11.06	30	4.99
	1000	6.64	-14.4	11.01	35	4.51
	1500	5.26	-18.8	10.95	40	4.34
	2000	3.68	-23.8	10.88		

여기서  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 는 대체로 압력이 증가하면 다같이 규칙적으로 감소하고 있다. 또 실험 범위 내에서는  $\Delta H^\circ$ 가 양의 값을 가지고 있어 이는 해리반응이 흡열과정이며 압력이 증가하면 이온의 수화가 촉진되어 해리가 증가함을 의미한다.

그러나 한편으로는 수화가 증가하면  $\Delta S^\circ$ 가 더욱 감소하여 해리를 억제하게 된다. 이 두가지 효과가 복합되어  $\Delta G^\circ$ 로서 나타나게 되며 본 실험에서  $\Delta G^\circ$ 의 감소에 영향을 미치는 것은  $\Delta H^\circ$ 의 영향이다.

Table 7에서  $\Delta G^\circ$ 의 값은 양의 값을 가지지만 압력이 커짐에 따라 감소함을 볼 수 있다. 따라서 압력의 증가가  $\Delta G^\circ$ 를 감소시켜 해리를 증대시킨다고 볼 수 있으며 그 증가의 정도는 Table 5, 6에서와 같이 압력이 1-2000bar로 증가할 때 약 2배 정도의 값이나, 일염화아세트산 ( $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) 보다는 적은 값을 나타내었으며, 기전력법<sup>4</sup>이나 분광광도법<sup>2,3</sup>등으로 측정된 폐놀 유도체의 값과 비교해 보면 절대값은 방법에 따라 약간의 차가 있으나 그 경향성이 일치함을 보였다.

해리상수의 압력 의존성으로부터  $\Delta V^\circ$ 의 값을 계산하면 음의 값을 가지며 이는 해리에 의한 electrostriction의 현상으로 앞서 언급한 바와 일치한다.

### 실 험

실험에서 사용한 시약은 특급(Tokyo Kasei)을 그대로 사용하였고 폐놀류의 농도는 산화 환원 적정법으로 정하였으며, potassium 염의 농도는 무게를 정확히 달아서 정하였다.

Potassium 염의 합성은 potassium phenoxide의 제법<sup>10</sup>에 준하였다. 실험에 사용한 전도도수는 4차 증류수로서 비전도도가  $10^{-6}\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  이하인 물을 사용하였다.

전도도의 측정용기는 바이렉스 유리관에 백금

판을 봉입하고 묽은 질산으로 세척하여 사용하고 KCl 용액으로 용기상수를 결정하였다.

전도도셀의 상단에는 테프론관을 연결하여 압력을 가했을 때 압력이 테프론관을 압축하여 내부액에 전달되도록 하였다.<sup>11</sup> 이와 같이하여 만든 전도도셀에 측정용액을 넣고 다시 강철로 된 고압용기에 장치하고 전기선을 양극에 연결하여 절연된 상태로 외부 측정 회로에 연결한다. 고압용기는 가압장치(NOVA, Swise)에 부착하여 항온조( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )내에 설치한다. 항온과 항압이 될 후 약 40분간 평형을 유지하였다가 전도도를 측정하였다. 전도도 측정기는 Conductivity Meter LBR (Germany)를 사용하였다.

본 연구는 1983년도 문교부기초과학 육성연구비의 지원에 의한 것으로 감사를 드린다.

### 인 용 문 헌

1. R. C. Neuman Jr. and M. J. Amrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2730 (1972).
2. S. D. Hamann and M. Linton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **70**, 2239 (1974).
3. J. U. Hwang et al., *J. of Korean Chem. Soc.*, **26**, 311 (1983).
4. J. U. Hwang et al., *Research Rev. of Kyungpook Univ.*, **35**, 257 (1983).
5. G. C. Kennedy et al., *Amer. J. of Sci.*, **256**, 590 (1958).
6. A. Fisher, B. R. Mann, and J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 1093 (1961).
7. M. Nakahara and J. Osugi, *The Rev. of Phys. Chem. of Japan*, **47**, 1 (1977).
8. M. Nakahara and K. Shimizu, *ibid.*, **42**, 12 (1972).
9. J. U. Hwang et al., *Research Rev. of Kyungpook Univ.*, **33**, 305 (1982).
10. L. Kornblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2710 (1959).
11. J. U. Hwang et al., *J. of Korean Chem. Soc.*, **18**, 320 (1974).