

초음파 공명법에 의한 methyl과 ethyl formate의 회전 이성체에 대한
초음파 완화현상의 연구

A Study of Ultrasonic Relaxation of Rotational Isomerism in Methyl and Ethyl
Formates using High - Q Ultrasonic Resonator Method

이명하, 배종림

대구대학교 자연과학대학 물리학과, 경상시 713-714

Myung-Ha Lee, Jong-Rim Bae

Department of Physics, Taegu University, Kyungsan 713-714

[요 약]

Methyl과 ethyl formate의 초음파 흡수계수를 0.15-2 MHz의 주파수 범위, 온도 5-30°C에 걸쳐 1 MHz이하에서 정확한 초음파 흡수측정이 가능한 광 회절 초음파 공명법을 이용하여 측정하였다. 그 결과, cis와 trans에 의한 초음파 완화 현상은 전형적인 단일 완화현상을 보였고, 그 스펙트럼으로부터 완화주파수와 완화강도를 결정할 수 있었다. 완화 주파수와 완화강도의 온도 의존성으로부터 활성화 에너지(ΔH^*)와 에너지 차(ΔH)를 구하였다. 측정된 methyl과 ethyl formate의 활성화 에너지는 각각 9.8과 8.9 kcal/mol이었고, 에너지 차는 각각 2.3과 2.2 kcal/mol로 나타났다.

I. 서 론

음파는 그 주파수 혹은 파장에 대응해서 물질중의 여러 가지의 자유도와 결합하여 그 양상을 음속, 흡수(흡수계수)의 스펙트럼으로 알려준다. 예를 들면 열역학적으로 평형상태에 있는 계에 대하여 음파가 계를 혼란상태로 만들고 그 혼란된 계가 새로운 질서 즉 평형상태로 되돌아가려고 하는 동적 과정인 초음파 완화현상은 계의 주파수 응답이라는 스펙트럼으로 나타난다.

Methyl과 ethyl formate의 초음파 완화현상이 100 kHz부근에 존재한다는 Karpovich의 보고가 있었던 이후로 많은 사람들에 의해 formate의 초음파 완화 현상에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다[1-5]. Methyl과 ethyl formate의 초음파 완화현상은 cis - trans의 이성체간의 평형상태가 초음파에 의해 혼란상태로 되기 때문에 일어난다. Methyl과 ethyl formate의 초음파 완화 주파수와 완화강도는 측정을 행한 연구자들마다 값이 다르기 때문에 회전 이성체간의 열역학적 파라메타인 활성화 에너지와 에너지 차의 신뢰성이 떨어진다[3-5]. 이것은 methyl과 ethyl formate의 완화 주파수가 종래의 초음파 공명법과 펄스법으로는 정확한 흡수측정이 불가능한 주파수 영역에 존재하기 때문이다.

Subrahmany와 Piercy는 펄스법을 사용하여 60-140°C의 온도의 범위에 걸쳐 methyl과 ethyl formate에 대하여 초음파 흡수측정을 행하였다[2]. 그들은 완화 주파수를 수 MHz 영역 이상으로 올리 기 위하여 짧은 점 이상으로 온도를 상승시켜 흡수측정을 행하여 활성화 에너지와 회전 이성체 간의 에너지 차를 구하였다. 이때 시료를 액체상태로 유지하기 위하여 시료에 압력을 가하면서 측정을 행하였다. 회전 이성체 간의 에너지 차는 적외선이나 Raman장치로는 그 측정이 불가능하기 때문에 초음파 측정기술로 에너지 차를 구하는 것은 매우 흥미 있는 일이다.

최근 우리는 펄스법과 종래의 초음파 공명법으로는 정확한 흡수측정이 어려운 1 MHz이하의 주파수 영역에 대하여 정확한 흡수측정이 가능한 광 회절 초음파 공명법을 개발하여 그 유효성을 확인하였다[6]. 이 측정법으로는 상온의 온도의 범위에서도 methyl과 ethyl formate의 완화현상의 관측이 가능하다.

이 연구의 목적은 methyl과 ethyl formate의 cis-trans 이성체 간의 신뢰성 높은 활성화 에너지와

에너지 차를 구하는 것이다. 광 회절 초음파 공명법은 0.1-2 MHz의 주파수 영역에서 정확한 초음파 흡수 측정이 가능하므로 이 연구의 목적을 수행하는데 알맞은 측정법이라 할 수 있다.

II. 실험

초음파 흡수계수의 측정을 온도 5-30°C, 주파수 0.15-2 MHz의 주파수 범위에서 수행하였다. 음속은 pulse-echo overlap법을 사용하여 3 MHz에서 측정하였다[7]. 온도는 0.02°C내에서 조절하였다. 시료는 특급시약(methyl formate)과 spectroscopic급(ethyl formate)을 Wako Pure Chemical Industries로 부터 구입하여 더 이상의 정제없이 사용하였다.

이 실험에 사용된 광 회절 초음파 공명법은 최근에 개발한 측정법이다[6]. 원통형의 공명기는 그림1에 나타낸 바와 같이 x-cut 수정진동자와 광물반경이 200 mm인 오목형의 반사판으로 구성된다. 공명기 공동(cavity)의 직경은 56 mm, 개질은 스텐레스, 진동자의 유효직경은 56 mm, 두께 기본 공명주파수는 2 MHz이다. 그림의 화살표는 온도 조절용의 항온수의 흐름을 나타낸다. 종래의 초음파 공명법은 두개의 평면 수정 진동자를 대향시켜 공명기를 구성하고 각각의 진동자는 초음파의 신호를 발신하고 수신한다. 평면 수정 진동자의 사용은 1 MHz이하에서 음파의 회절효과 때문에 흡수측정이 불가능하다. 따라서 본 실험에서는 음파의 회절효과를 줄여 1 MHz이하에서도 정확한 초음파 흡수측정을 가능하게 하기 위해 수신용의 평면 수정 진동자 대신에 오목 반사판을 사용하였다. 오목 반사판은 초음파의 신호를 검출할 수 없기 때문에 광을 이용하여 신호를 검출하였다. 그림2은 광 회절 초음파 공명법의 측정 장치의 개략도이다. 광원으로는 헬륨-네온 레이저(He-Ne laser)를 사용하였다. 공명기내에 음파의 정현파를 만들고 이 정현파의 파면에 평행하게 광을 입사시키면 정현파에 의해 광의 회절 즉 Raman-Nath회절이 일어난다. 이 회절된 광의 신호들은 정현파의 신호를 포함하고 있기 때문에 정현파의 진폭은 광 heterodyne system으로 부터 얻는다. 정현파의 주파수에 따른 진폭 즉 공명곡선은 공명주파수 부근에서 주파수를 연속적으로 변화시켜 구한다. 시료의 초음파 흡수계수는 공명곡선의 반치폭(half power width)에서 구한다. 이 장치의 정확도를 알기 위해, 미리 알고 있는 표준시료의 흡수계수를 기준으로 한 실험에서 5%이내의 정확도를 가짐을 알았다[6].

III. 결과 및 논의

그림 3과 4는 methyl과 ethyl formate의 파장당 흡수치($\alpha \lambda$, α : 초음파 흡수계수, λ : 파장)를 주파수의 함수로 나타낸 것이다. Methyl과 ethyl formate의 끓은점이 각각 32°C와 54°C이므로 이들 온도 근처에서 측정을 행하면 기포발생의 우려로 이들 온도보다 낮은 온도에서 측정을 행하였다. 측정된 전 온도 범위에서 $\alpha \lambda$ 의 주파수 의존성은 식(1)과 같이 단일 완화로 나타낼 수 있다[8].

$$\alpha \lambda = 2 \mu_m \frac{f / f_r}{1 + (f / f_r)^2} + B c f \quad \text{----- (1)}$$

여기서 μ_m 은 파장당 흡수의 최대치, f_r 는 완화 주파수, f 는 음파의 주파수, c 는 음속, B 는 고전흡수와 진동완화 등에 의한 흡수치이다. 실선은 적당한 완화 파라메타들을 식(1)에 대입하여 측정치에 가장 잘 일치하도록 fitting한 단일 완화 곡선이다. 화살표는 완화 주파수를 나타낸다. Table 1과 2는 이 fitting에서 결정한 methyl과 ethyl formate의 완화 parameter들을 각각 나타내고 있다.

Cis - trans 이성체 사이의 활성화 에너지(ΔH^\ddagger)는 Eyring rate 방정식을 사용하여 완화주파수의 온도 의존성으로부터 구할 수 있다. 완화 주파수와 ΔH^\ddagger 와의 관계식은

$$f_r = (kT/2\pi h) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \quad \text{----- (2)}$$

와 같다[8]. 여기서 h 는 Planck 상수, k 는 Boltzmann 상수, R 은 기체상수, ΔS^\ddagger 은 활성화 엔트로피이다. 따라서 그림5와 같이 온도에 따른 완화 주파수의 분포를 $\ln(f_r/T)$ 와 $1000/T$ 축으로 그리면 기울기에서 ΔH^\ddagger 가 결정된다. 그 결과 methyl과 ethyl formate의 활성화 에너지는 각각 $\Delta H^\ddagger=9.9$ 과 8.9 kcal/mol을 구하였다. 이들 값은 Table 3에서 다른 문헌치와 비교하였다. 본 연구에서 측정된 값들은

문헌치에 비하여 크게 나타났다.

Cis-trans 이성체간의 엔탈피차 ΔH 는 다음의 관계식[8]으로 표현되는 μ_m 의 온도 의존성으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{2\mu_m C_p}{\pi(\gamma-1)} = \left(1 - \frac{\Delta V}{V} \frac{C_p}{\Delta H \theta}\right)^2 C_i \quad \text{----- (3)}$$

$$C_i = R \left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \frac{\exp(-\Delta H/RT) \exp(\Delta S/R)}{\{1 + \exp(-\Delta H/RT)\}^2} \quad \text{----- (4)}$$

여기서 C_i : 일정한 압력에서의 비열의 완화분, C_p : 정압비열[9], γ : 비열비, V : molar체적, θ : 밀도의 온도변화에서 계산한 열팽창계수[10], ΔV : 체적변화, 그리고 ΔS 는 엔트로피 변화이다. 식(3)의 오른쪽 괄호안의 양은 우리가 실험한 온도의 범위내에서 그 의존성이 작기 때문에 일정한 값으로 간주할 수 있다. 그래서 $2\mu_m C_p / \pi(\gamma-1)$ 의 온도 의존성은 C_i 만으로 결정된다. 식(4)에서 C_i 는 $\Delta H/RT=2.4$ 에서 최대값을 가지는 오직 $\Delta H/RT$ 의 함수이다. 그림6, 7과 같이 $1000/T$ 수평축에 대해서 $\ln(2\mu_m C_p / \pi(\gamma-1))$ 와 $\log C_i$ 를 수직축의 값으로 plot해서 두 개의 기울기가 가장 잘 일치하는 ΔH 를 구한다. 그림6, 7에 보인 바와 같이 methyl와 ethyl formate의 에너지 차는 각각 $\Delta H=2.3$ 과 2.2 kcal/mol로 나타났다. 이 실험에서 구한 ΔH 은 Table 3에서 다른 문헌치와 비교하였다. 우리가 구한 값들은 Subrahmanyam and Piercy[2]의 값과 대략 일치하고 있다. 또한 우리가 구한 f_r 과 μ_m 을 높은 온도(60-140°C)으로 실험 외삽하면 그들의 값과 잘 일치하고 있다. Baily와 North는 methyl formate에 주파수 1-30 MHz에 걸쳐 23°C의 흡수측정에서 $\mu_m = 0.0040$ 과 $f_r=1.7$ MHz을 보고했다[3]. 그러나 우리의 결과는 20°C에서 $\mu_m=0.0238$ 과 $f_r=57$ kHz이다. 이러한 불일치는 아마도 Baily와 North는 시료의 초음파 완화 주파수영역인 수백kHz보다 훨씬 큰 1-30MHz사이의 값들을 사용했기 때문이라 여겨진다.

IV. 결론

주파수 0.1-2 MHz사이에서 정확한 초음파 흡수측정이 가능한 광 회절 초음파 공명법을 사용하여 methyl와 ethyl formate의 초음파 흡수측정을 행한 결과, methyl와 ethyl formate의 trans형에서 cis형으로 이동하는데 필요한 활성화 에너지(ΔH^*)는 각각 $\Delta H^*= 9.8$ 과 8.9 kcal/mol로 측정되었고 양 회전 이성체간의 에너지 차(ΔH)는 각각 $\Delta H=2.3$ 과 2.2 kcal/mol로 나타났다. 이들 값은 Subrahmany and Piercy의 결과와 잘 일치한다. 이러한 사실로 부터 광 회절 초음파 공명법은 종래의 펄스법으로는 정확한 흡수계수측정이 어려운 1 MHz이하영역에 완화 주파수가 있는 액체의 초음파 물성연구에 강력한 측정 수단임을 알 수 있다.

[참 고 문 헌]

1. J. Karpovich, J. Chem. Phys. 22, 1767(1954)
2. S. V. Subrahmanyam and J. E. Piercy, J. Acoust. Soc. Am. 37, 340(1965)
3. J. Bailey and A. M. North, Trans. Faraday Soc. 64, 1499(1968)
4. Y. Tannaka, Acustica, 23, 328(1970)
5. A. A. Ivanov, P. K. Khabibullaev and M. G. Khaliulin, Soviet Phys. Acoust. 22, 20(1976)
6. Jong-Rim Bae and Myung-Ha Lee, J. Kor. Phys. Soc. 29, 40(1996)
7. 배 종 립, 응용물리, 5, 136(1992)
8. A. J. Matheson, Molecular Acoustics(Wiely-Interscience, London, 1971)
Chap. 12
9. R. W. Gallant, Hydrocarbon processing, 47, 89(1968)
10. International critical tables(Mcgraw Hill New York, 1929) Vol.3, p.27

Table 1 Relaxation parameters in methyl formate

T (°C)	μ_{eq} (10^{-9})	B (s^2/m)	f_r (kHz)	c (m/s)
5	22.2	40×10^{-15}	21	1,216.8
10	23.1	40	30	1,193.3
15	24.3	40	41	1,172.4
20	23.8	40	57	1,150.1

Table 2 Relaxation parameters in ethyl formate

T (°C)	μ_{eq} (10^{-9})	B (s^2/m)	f_r (kHz)	c (m/s)
15	22.8	50×10^{-15}	52	1,158.9
20	23.4	50	67	1,128.0
25	24.4	50	88	1,115.4
30	24.1	50	132	1,092.8

Table 3 Estimated values of activation enthalpy and enthalpy difference between cis and trans isomers. The values are expressed in units of kcal/mol.

Ref.	Methyl formate		Ethyl formate	
	ΔH^\ddagger	ΔH	ΔH^\ddagger	ΔH
[2]	7.8	2 - 3	8.0	2 - 3
[3]	7.8	0.4	6.1	0.5
[4]	-	-	8.2	3.2
[5]	-	-	5.8	3.1
present	9.8	2.3	8.9	2.2

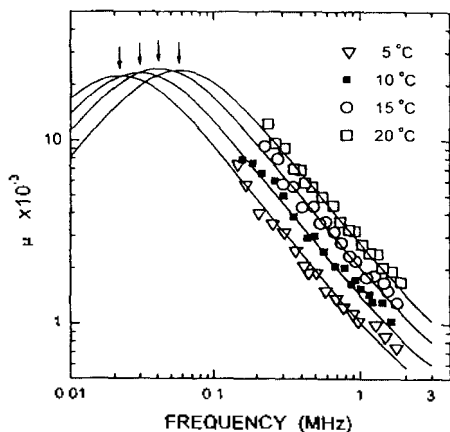


Fig. 3. Absorption per wavelength observed in methyl formate. Solid lines represent single relaxation curves. Arrows indicate relaxation frequencies.

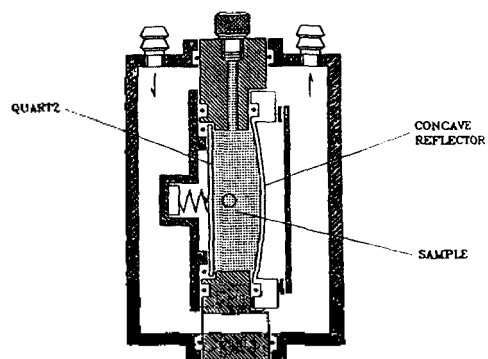


Fig. 1. Cross section of the resonator cell. The curvature of the concave reflector is exaggerated.

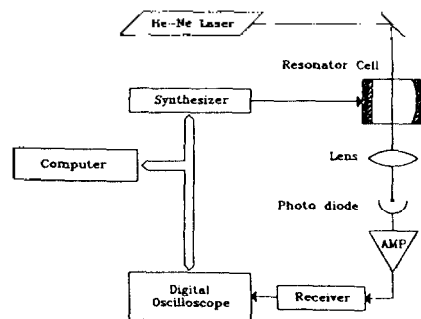


Fig. 2. Block diagram of the new resonator method. Measurement is semi-automatically controlled by a microcomputer.

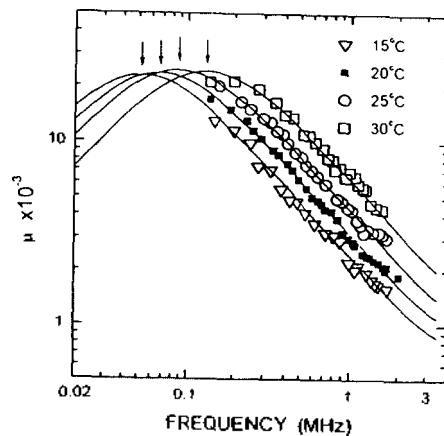


Fig. 4. Absorption per wavelength observed in ethyl formate. Solid lines represent single relaxation curves. Arrows indicate relaxation frequencies.

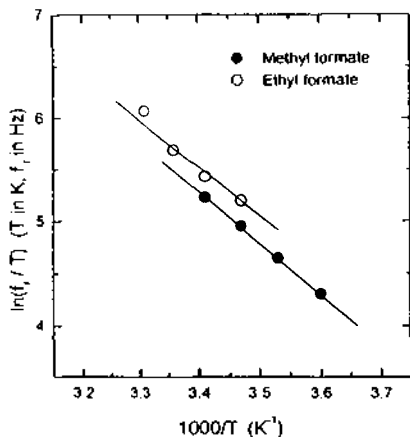


Fig. 5. Plots of $\ln(f_r/T)$ versus $1/T$ for methyl formate(●) and ethyl formate(○). The slope of the line fitted to the experimental points yields the activation energy.

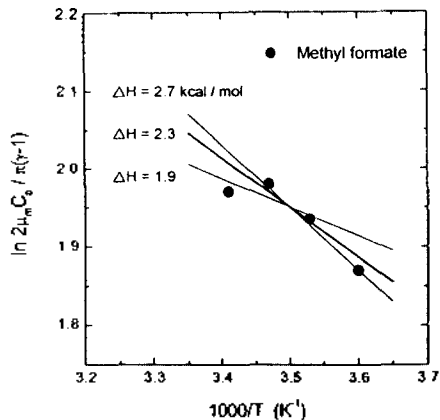


Fig. 6. Plot of $\log(2\mu_m C_p / \pi(\gamma - 1))$ versus $1/T$ for methyl formate. The thick solid line represents the best fitted curve of Eq.(3) with $\Delta H=2.3$ kcal/mol.

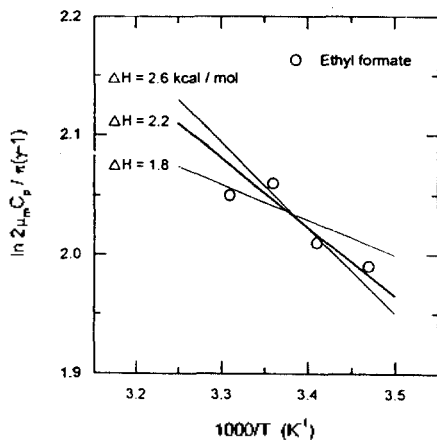


Fig. 7. Plot of $\log(2\mu_m C_p / \pi(\gamma - 1))$ versus $1/T$ for ethyl formate. The thick solid line represents the best fitted curve of Eq.(3) with $\Delta H=2.2$ kcal/mol.