

42nd International Chemistry Olympiad Japan, 2010

Preparatory Problems



Chemistry : the key to our future



목차

상수, 공식, 주기율표	3
이론 문제	4
고급 수준 영역	5
문제 1: 평형 상수	6
문제 2: 소리 속도	7
문제 3: 나노 물질의 구조	8
문제 4: Cl ₂ 의 진동상태	9
문제 5: 라만 분광법	10
문제 6: 이핵이원자 분자의 핵간 거리	12
문제 7: 원자궤도와 분자궤도	13
문제 8: 폴리엔의 전자 구조	14
문제 9: 응축상 물질의 전자 구조	17
문제 10: 이산화탄소 I	18
문제 11: 이산화탄소 II	19
문제 12: 이산화티타늄 합성	20
문제 13: 본-하버(Born-Haber) 순환	21
문제 14: 고체 상태 구조	22
문제 15: 산화물-이온 전도체	23
문제 16: 은의 체련과 정련	24
문제 17: 코발트(II) 착물	26
문제 18: 산화-환원 적정	27
문제 19: 체철과 결정 구조	28
문제 20: 산화 반응의 깃스 에너지	29
문제 21: 화산 기체 성분의 정량 분석	31
문제 22: 화산 기체의 진동 및 회전 스펙트럼	32
문제 23: 거대분자화학 개론	33
문제 24: 카르보닐 화합물의 환원	37
문제 25: 킬리아니-피셔(Kiliani-Fischer) 합성	38
문제 26: 해당 작용	39
문제 27: 멘톨 합성	41
문제 28: 우루시올 구조 연구	43
문제 29: 타미폴루 합성	45



문제 30: C ₄ H ₈ 이성질체의 핵자기(NMR) 스펙트럼	46
문제 31: [18]아놀렌의 핵자기(NMR) 스펙트럼	47
실험 문제	48
고급 수준 영역	49
문제 32: 콜로이드 적정: 폴리음이온(polyanion)을 이용한 양이온 계면활성제 적정	50
문제 33: EDTA 적정에 의한 아연-알루미늄 합금 분석	52
문제 34: 요소-과산화수소 제법	55
문제 35: 얇은 막 크로마토그래피(TLC)를 이용한 염료혼합물 분리	57
문제 36: 고체산 촉매에 의한 에틸아세테이트 가수분해	61
문제 37: 아연 페라이트(ferrite) 합성	64
문제 38: 정성분석을 통한 고분자와 작은 유기분자 확인	67
문제 39: 1,4-디하이드로-2,6-디메틸피리딘-3,5-디카복실산 디에틸 에스터 [한츠슈(Hantzsch ester) 에스터]	69
문제 40: 나트륨보로하이드라이드를 이용한 케톤의 환원	73



상수와 공식

아보가드로 상수:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	이상기체 방정식:	$pV = nRT$
기체 상수:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	깁스 에너지:	$G = H - TS$
패러데이 상수:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
플랑크 상수:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	네른스트 방정식:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{\text{ox}}}{P_{\text{red}}}$
빛의 속도:	$c = 3.000 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	로그 관계식:	$\ln x = 2.303 \log x$
섭씨 0 도:	273.15 K	비어-람베르트 법칙:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

평형상수 계산에서 모든 농도는 표준 농도인 1 mol L^{-1} 이다. 여기 문제에서 모든 기체를 이상기체로 생각하라.

주기율표

1																	18
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



이론 문제



고급 수준 영역

이론

고체 상태 구조: 금속, 금속의 염

열역학: 전기화학 전지, 평형상수 기전력 및 표준 깃스 에너지의 관계, 평형상수의 온도 의존도

양자화학: 에너지 양자화, 관련 분광법

전자구조: 원자궤도와 분자궤도, π 전자와 전기 전도도

핵자기 공명: ^1H NMR 스펙트럼 해석; 화학적 이동, 다중도, 상호작용 상수와 세기 적분

당류 화학: 선형 고리형 사이의 평형, 피라노스와 푸라노스, 호손 투영법과 형태 공식 및 반응

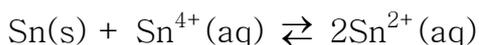


문제 1: 평형 상수

표에 주어진 표준전위, E° 를 사용하여 아래 질문에 답하라.

Half reaction	E°/V (298 K)
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27

a) 298K 에서 다음 반응의 평형 상수를 계산하라.



$K =$

b) 298K 에서 물에 대한 Hg_2Cl_2 의 용해도를 mol kg^{-1} 단위로 계산하라. 수용액에서 수은의 양이온은 Hg_2^{2+} 이다

$S =$

mol kg^{-1}

c) 두 개 전자가 관계하는 다음 반응을 사용하여 연료전지의 전압, E° 를 계산하라.



$E^\circ =$

V



문제 2: 소리 속도

일정 부피 조건에서 헬륨과 같은 단원자 분자 1 몰의 비열, $C_{V,m}$ 은 다음 식으로 표현된다:

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

여기서 R 은 기체 상수이다. $C_{V,m}$ 값은 단위 온도 당 기체 원자의 비행 운동 에너지 증가분에 해당하며, 원자의 비행속도는 0 K 에서 0 으로 줄어들 것으로 예상된다.

a) 온도 T 에서 몰 질량 M 인 기체 원자의 평균 비행 속도 v 에 대한 식을 유도하라.

$$v =$$

단원자 기체에서 소리 속도 v_s 는 기체 원자의 비행속도 v 에 비례한다(대략 같다). 상온 헬륨과 알곤에서 소리 속도는 각각 1007 m s^{-1} 와 319 m s^{-1} 이다.

b) 상온 네온에서 소리 속도 $v_s(\text{Ne})$ 는 얼마인가?

$$v_s(\text{Ne}) = \quad \text{m s}^{-1}$$

문제 3: 나노 물질의 구조

풀러렌은 속이 빈 구형 구조를 가진, 잘 알려진 새로운 나노 물질 그룹이다; 이 나노 물질은 탄소의 새로운 동소체이다. n 개 탄소로 이루어진 풀러렌은 12 개 오각형과 $(n/2 - 10)$ 개의 육각형으로 되어 있다. 여기서 n 은 20 이상의 짝수이다. 풀러렌에서 탄소-탄소 결합 길이는 0.14 nm 이며, 탄소 원자는 점 질량이라고 가정하고 아래 질문에 답하라.

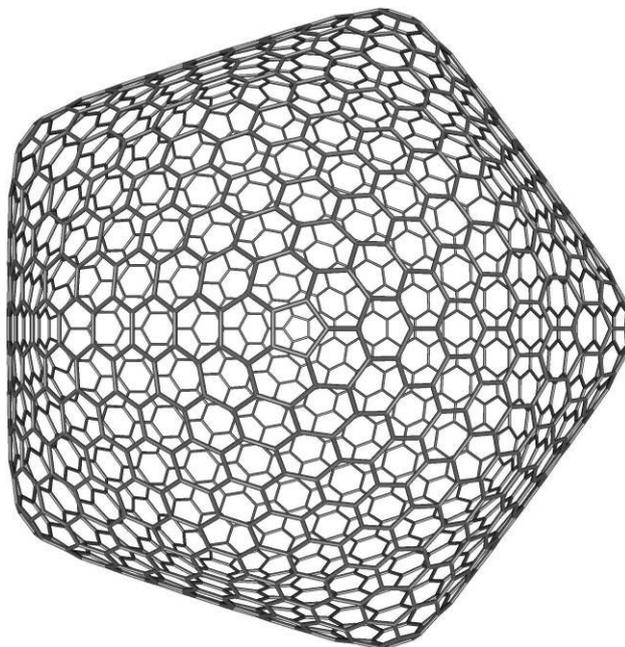


Fig. 1 Structure of a large C_{1500} fullerene

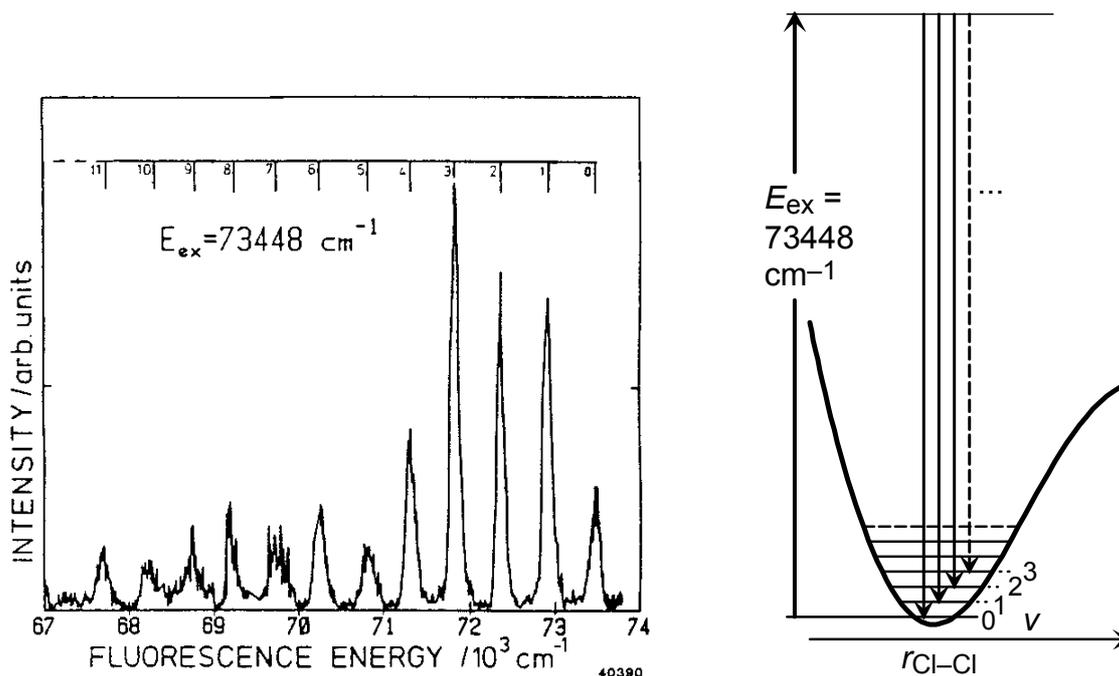
a) n 개 탄소로 이루어진 풀러렌의 표면적을 nm^2 단위로 계산하라.
($1 \text{ nm}^2 \equiv 10^{-18} \text{ m}^2$).

b) 풀러렌 분자가 완전한 구형이라고 생각하고 n 의 함수로, 풀러렌의 반지름을 nm 단위로 계산하라.

c) 그림 1 에는 C_{1500} 인 큰 풀러렌이 나와 있다. 이렇게 큰 풀러렌의 가상적 응용 예의 하나는 공기 중에 뜰 수 있는 “분자 풍선”이다. 300K, 1 기압에서 이런 속이 빈 구형 분자의 밀도는 공기(80% N_2 20% O_2) 밀도보다 작을 수 있다 이 조건을 만족하는 풀러렌의 최소 탄소 수와 최소 반지름(nm 단위)을 계산하라. 여기서 풀러렌 분자는 공기압력 아래에서 그 구조를 유지할 정도로 단단하며, 속이 빈 완전한 구형이라고 생각된다.

문제 4: Cl₂의 진동 상태

간혹 파장의 역수인 파수(cm^{-1})를 에너지 측도로 사용하며, 해당 파장 광자의 에너지와 같다. 아래 그림은 73448 cm^{-1} 에너지로 만든 들뜬 기체 상태 Cl₂의 방출 스펙트럼을 보여준다. 스펙트럼에는 여러 피크들이 나와 있는데, 각 피크는 양자수 v ($=0, 1, 2, \dots$)의 진동 상태에서 나타나는 형광에 해당한다.



- a) Cl₂의 전자 바닥상태의 인접한 진동 에너지 준위 사이 에너지 간격 E_v 가 대략 얼마인지 kJ mol^{-1} 단위로 계산하라. 이 계산에서 임의의 인접한 피크를 선택할 해도 좋다.

$$E_v = \quad \text{kJ mol}^{-1}$$

문제 5: 라만 분광법

이원자 분자의 진동 운동은 그림 I 에 나타난 것처럼 용수철의 신축-압축 운동과 비슷하게 생각할 수 있다. 이 가상의 용수철 세기는 힘상수 k 로 표현되며, 힘상수는 강한 결합에서는 크고, 약한 결합에서는 작다. 이원자 분자의 진동 운동을 양자역학을 통해 분석하면 진동운동 에너지가 분리된 값으로 표현됨을 알 수 있다. 진동운동 에너지 E_v 는 다음 식으로 표현된다:

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad h: \text{플랑크 상수}$$

여기서 v 는 진동운동 양자수로, 0, 1, 2, ... 중 임의의 자연수 값을 가지며, μ 는 분자의 환산질량이다. ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$: m_1 과 m_2 는 원자 질량).

레이저 빛과 같은 강한 빛을 분자에 쬐으면, 쬐여준 빛과 다른 에너지의 빛이 산란된다; 이 광학 현상을 라만 산란이라고 한다. 이 광학 과정에서, 라만 산란 빛과 쬐여준 빛의 에너지 차이는 그림 II 에 나타난 것처럼 분자의 진동 운동 에너지이다.

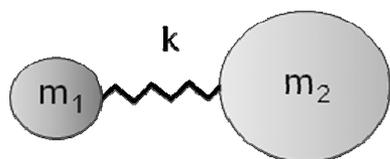


Figure I

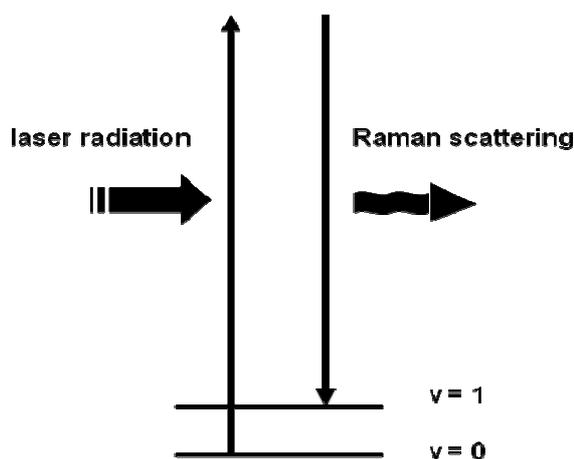


Figure II

a) H_2 , N_2 , and O_2 분자의 환산 질량 비를 구하라.

$$\mu_{\text{H}_2} : \mu_{\text{N}_2} : \mu_{\text{O}_2} = 1 : \boxed{a} : \boxed{b}$$



- b) 빛을 규정하는데 파장(nm)과 진동수($s^{-1} = \text{Hz}$)를 사용한다. 분광학에서 파수(cm^{-1})는 cm 당 파동의 수에 해당하는데, 이 역시 자주 사용된다. 500nm 녹색 빛의 진동수와 파수를 계산하라.

$$\text{진동수} = \boxed{\text{c}} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{파수} = \boxed{\text{d}} \text{ cm}^{-1}$$

- c) H_2 분자의 $v = 0$ 상태와 $v = 1$ 상태의 에너지 차이는 4160 cm^{-1} 이다. H_2 분자를 500nm 레이저 빛으로 쬐었을 때 라만 산란 빛의 파장을 계산하라.

$$\text{라만 산란 빛의 파장} = \boxed{\text{e}} \text{ nm}$$

- d) O_2 의 힘상수가 H_2 의 두 배라고 가정하고, 산소의 $v = 0$ 상태와 $v = 1$ 상태의 에너지 차이를 계산하라. O_2 를 500nm 레이저 빛으로 쬐었을 때 라만 산란 파장을 계산하라.

$$\text{에너지 차이} = \boxed{\text{f}} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{라만 산란 빛의 파장} = \boxed{\text{g}} \text{ nm}$$

문제 6: 이핵이원자 분자의 핵간 거리

간단한 분자의 구조를 분광법으로 결정하는데, 빛과 분자의 상호 작용은 파장의 함수로 나타난다. 분자의 회전 스펙트럼은 원적외선이나 마이크로파 영역에서 나타난다. 마이크로파 진동수는 매우 정확하게 측정할 수 있기 때문에 영구 쌍극자 모멘트를 가진 이원자 분자의 핵간 거리를 매우 정확하게 결정할 수 있다. H^{35}Cl 분자의 스펙트럼이 그림 1에 나와 있다. 회전 스펙트럼 선은 그 간격이 $\nu = 6.26 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 만큼 떨어져 있다.

이원자 분자의 회전에 대한 간단한 모형에 따르면, 회전운동 에너지 E_J 는 분리되어 있으며, 아래 식으로 쓸 수 있다.

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R_e^2} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

여기서 μ 는 환산질량¹이며, R_e 는 핵간 거리이다. 회전운동 에너지는 양자수 J 에 의존한다. 이원자 분자에 마이크로파를 쬐이면, 회전운동 상태 J'' 에서 상태 J' 로 전이가 일어나는데 그 조건은 $J' - J'' = \pm 1$ 이다.

H^{35}Cl 의 핵간 거리 R_e 를 계산하라.

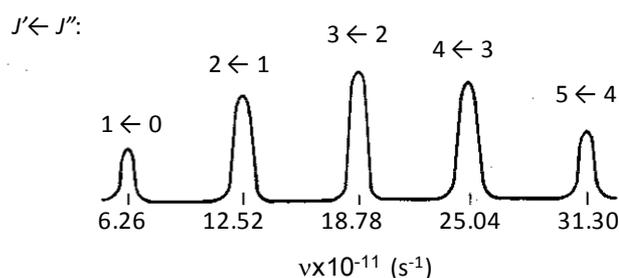


Fig. 1

주

1. 환산질량 μ 는 이체(two body) 문제에 나오는 유효 관성질량(inertial mass)이다. 한 물체의 질량이 m_1 , 다른 물체의 질량이 m_2 인 이체의 경우 환산질량은 다음과 같다.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

문제 7: 원자궤도와 분자궤도

- a) H_2^+ 의 분자궤도는 원자궤도 선형결합(the linear combination of atomic orbitals (LCAO))으로 쓸 수 있다고 알려져 있다. 이 분자궤도들은 다음과 같다.

$$\phi_a \propto 1s_A - 1s_B$$

$$\phi_b \propto 1s_A + 1s_B$$

여기서 $1s_A$ 는 핵 A에 중심을 둔 바닥상태 수소의 원자궤도이며, $1s_B$ 는 핵 B에 중심을 두고 있다. 그림 1에 분자궤도 에너지가 H_2^+ 의 핵간 거리의 함수로 나와 있다(전자와 양성자가 완전히 분리되어 있을 때 전자와 양성자 사이의 포텐셜 에너지가 0으로 되어 있음을 유념하라.) 어떤 에너지 곡선이 ϕ_a 에 대한 것인가?

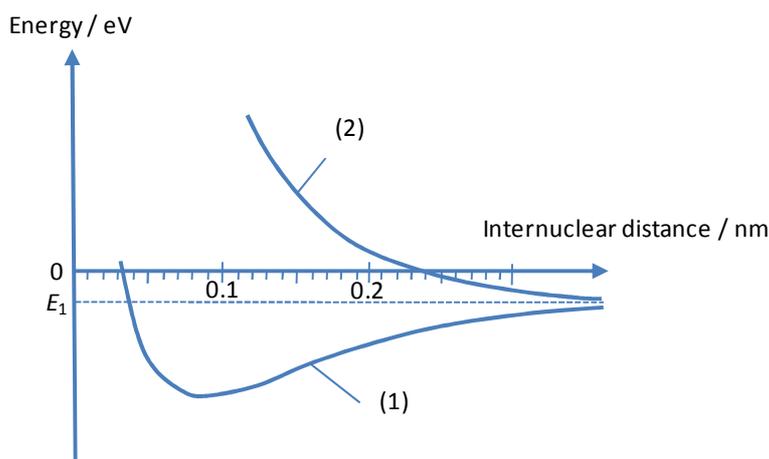


Fig. 1

- b) 안정한 H_2^+ 의 핵간 거리는 얼마인가?
- c) 그림 1의 두 에너지 곡선은 핵간 거리가 무한대가 되면 E_1 에 수렴한다. 수소 원자의 어떤 물리적 변수가 이 에너지의 절대값과 같은가?

문제 8: 폴리엔(polyene)의 전자 구조

직선 사슬 폴리엔(.....CH=CH-CH=CH-CH=CH.....)은 가시광선을 흡수하는 분자의 부분이다. 직선 사슬 폴리엔의 전자 거동에 관하여 생각해보자.

우선, 간단히, 4 개 탄소 원자가 있는 1,3-부타디엔(1,3-butadiene) π 전자에 대하여 히켈(Hückel) 근사를 적용한다. 탄소 골격 평면에 수직 방향을 z 축으로, 각 탄소 원자의 원자궤도($2p_z$ orbital)를 ϕ_i ($i = 1, 2, 3, 4$)로 정의한다. 분자궤도 ψ_k 는 다음 식에 따라 이 원자궤도들의 선형 결합으로 나타낸다:

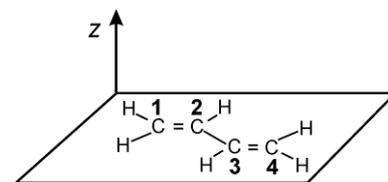


Fig. 1 : Illustration of the chemical structure of 1,3-butadiene. Each carbon atom is numbered.

$$(1) \quad \psi_k = \sum_i c_i \phi_i$$

쿨롱 적분을 α 로, 인접한 원자간 공명 적분을 β 로 정의하는데, 여기서 α 는 단일 탄소 원자의 $2p_z$ 궤도의 에너지이며, β 는 인접한 $2p_z$ 궤도 사이의 중첩에서 결정할 수 있다. 분자궤도와 그 고유 에너지 ϵ_k 는 아래 나온 함수들을 이용하여 변분법으로 구할 수 있다:

$$\epsilon_1 = \alpha - 1.62\beta \quad \psi_1 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4 \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = \alpha - 0.62\beta \quad \psi_2 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4 \quad (3)$$

$$\epsilon_3 = \alpha + 0.62\beta \quad \psi_3 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4 \quad (4)$$

$$\epsilon_4 = \alpha + 1.62\beta \quad \psi_4 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4 \quad (5)$$

a) 분자궤도 에너지 준위를 그리고, 스핀 방향을 고려하여 바닥상태 π 전자를 표시하라.

b) α 와 β 를 사용하여, 1,3-부타디엔의 바닥 상태에서 첫 번째 들뜬 상태로의 전이에 필요한 빛 에너지를 계산하라.

c) 1,3-부타디엔의 전자가 채워진 최고 에너지 분자궤도(the highest occupied molecular orbital (HOMO))와 전자가 채워지지 않은 최저 에너지 분자 궤도(the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO))를 그림 2의 에틸렌을 기초로 그려라. 다시 말하면, 수평선에 수직한 4 개 $2p_z$ 궤도를 그리고 각 궤도에 대하여 흰색과 검은 예비 문제

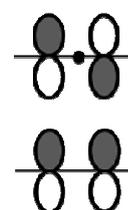


Fig. 2: Illustration of π molecular orbitals of ethylene. Solid circle represents a node.

색으로 부호를 표시하라. 또한 검은 점으로 마디(node)를 표시하라. 분자궤도에 대한 각 $2p_z$ 궤도의 기여도 차이를 고려할 필요는 없다.

다음에, 탄소 원자가 매우 많은 계, 예컨대 폴리아세틸렌과 같은 계에서 π 전자 거동을 생각해보자. 간격 a 인, 사슬에 수직으로 배열한 $2p_z$ 궤도의 수가 N 인 1 차원 사슬을 생각하자. 사슬을 따라 Na 인 주기적 경계조건을 가정하면, π 전자의 에너지는 다음 식으로 나타낼 수 있다:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka \quad k = \frac{2\pi p}{Na}, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \left(-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a} \right) \quad (6)$$

- d) π 전자의 에너지가 최대, 최소인 준위 사이의 에너지 간격을 계산하라.
- e) 1 차원 사슬의 에너지 준위 간격이 매우 작기 때문에 에너지 준위는 연속 상태를 형성한다. 따라서 HOMO 에서 LUMO 로 열에 의한 전이가 상온에서도 쉽게 일어난다. 이런 열전이 전자는 사슬에서 유동적이고 전기 전도도가 나타날 수 있지만, 순수한 폴리아세틸렌의 전기 전도도가 좋지 않다. 이는 폴리아세틸렌의 탄소 원자가 주기 a 로 배열되어 있지 않기 때문이다; 대신 단일 결합과 이중 결합이 반복되기 때문에 이 원자들은 $2a$ 주기로 배열된다. 그림 3(a)와 (b)에 나타난 것처럼, 주기가 a 또는 $2a$ 인 1 차원 사슬의 HOMO 와 LUMO 를 각각 생각할 때, 주기가 a 에서 $2a$ 로 바뀌면 HOMO 와 LUMO 의 에너지는 어떻게 달라지는가? 아래 보기에서 올바른 답을 골라라.

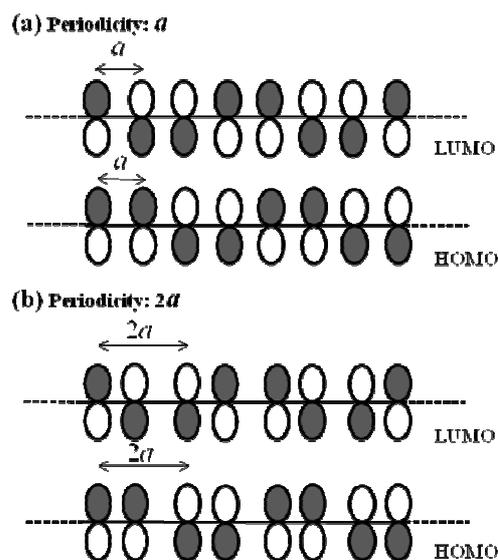


Fig. 3 : Illustration for the LUMO and the HOMO of the 1D chain with a periodicity of a (upper) and $2a$ (lower).

- (a) HOMO 는 불안정해지고, LUMO 는 안정해진다.
- (b) HOMO 는 안정해지고, LUMO 는 불안정해진다.
- (c) HOMO 와 LUMO 모두 안정해진다.
- (d) HOMO 와 LUMO 모두 불안정해진다.



e) 주기 $2a$ 인 1 차원 사슬은 연속 상태에서 에너지 간격을 보여주며, 이는 그림 4 에 나온 것처럼, 원자가 띠(valence band)와 전도 띠(conduction band)를 만든다. 원자가 띠는 전자로 채워져 전기전도도를 보여주는 비어있는 상태가 없기 때문에, 폴리아세틸렌은 부도체이다. 폴리아세틸렌에 화학물질을 첨가하면, 원자가 전자는 이동성을 갖는다. 이 화학물질은 알칼리 할라이드(alkali halide) 수용액을 산화하여 얻는데, 그 구성 원자의 내부 전자껍질 전자의 수는 아르곤(Ar)과 같다. 이 물질의 화학식은 무엇인가?

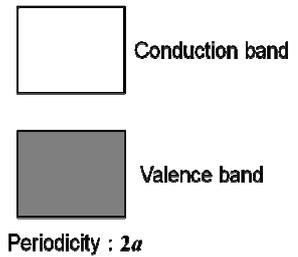


Fig. 4 : Illustration for the continuum electronic states of the 1D chain with a periodicity of $2a$.

문제 9: 응축상 물질의 전자 구조

응축상 물질의 전자 구조는 분리된 원자의 전자구조와는 보통 다르다. 예컨대 Na 원자의 1 차원 사슬의 에너지 준위가 그림 1 에 나와 있다. 여기에 3s 에서 나온 Na 의 에너지 준위 변화를 볼 수 있다. Na 원자의 수 (N)가 증가할수록 에너지 준위 차이는 감소한다. 매우 큰 N 에 대하여, 에너지 준위 간격은 열에너지보다 훨씬 작아지며, 3s 에서 나온 준위의 집합은 에너지 준위의 띠(그림 1 의 마지막 부분)로 생각할 수 있다. 에너지 준위 띠를 차지하는 Na 3s 전자는 사슬 전체에 퍼져 금속 성질을 갖도록 한다. 따라서 3s 전자는 1 차원 상자에 갇힌 자유입자로 생각할 수 있다.

- a) 1 차원 상자에 갇힌 자유입자의 고유 에너지는 다음과 같이 나타난다.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

여기서 n 은 양자수, h 는 플랑크 상수, m 은 전자 질량, L 은 1 차원 Na 사슬의 길이이다. 사슬의 길이를 $L = a_0(N-1)$ 로 가정하고 - 여기서 N 은 Na 원자의 수, a_0 는 인접한 원자 사이의 거리 - 가장 높은 에너지의 전자가 채워진 에너지 준위의 에너지를 계산하라.

- b) 질량 1.00 mg Na 원자들이 $a_0 = 0.360$ nm 인 1 차원 사슬을 만든다고 가정하라. 전자가 채워진 가장 높은 에너지 준위에서 전자가 채워지지 않은 가장 낮은 에너지 준위까지의 에너지 간격을 계산하라.
- c) 상온의 열에너지가 25 meV 라고 가정할 때, 전자가 채워진 가장 높은 에너지 준위와 전자가 채워지지 않은 가장 낮은 에너지 준위 사이의 에너지 차이가 열에너지 (25 meV)보다 작다면 몇 개의 Na 원자가 필요한가? Na 원자의 수가 짝수라고 가정하고 Na 원자의 수를 계산하라.

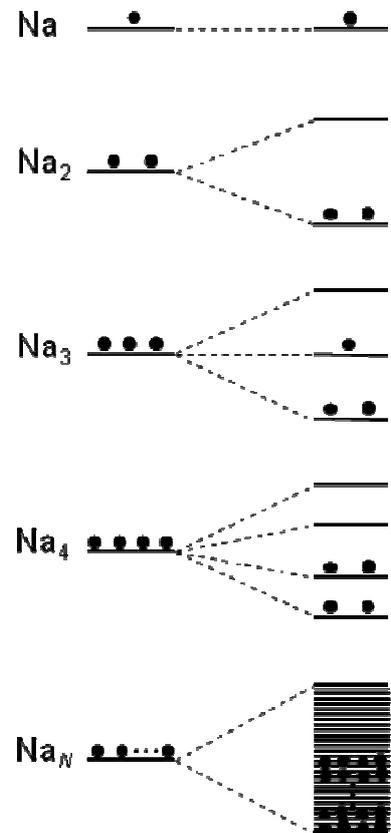


Fig. 1



문제 10: 이산화탄소 I

유기화합물의 산화와 연소는 발열 반응이다. 석유, 석탄 천연가스와 같은 화석연료의 연소에 의한 반응열은 주요 에너지원으로 이용되고 있다.

- a) 대기 중 298K 에서 1 몰 메탄을 완전히 연소할 때 발생하는 반응열 ΔH° 를 아래 메탄, 이산화탄소, 물의 표준 생성엔탈피 데이터를 사용하여 계산하라.

메탄	:	$74.82 \text{ kJ mol}^{-1}$
이산화탄소	:	$393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
물	:	$285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

- b) 실험실에서 탄산칼슘과 염산의 반응에서 이산화탄소를 만들 수 있다. 298K 1013 hPa 에서, 10.0 g 탄산칼슘과 1.00 mol L^{-1} 염산 수용액 50.0 mL 로부터 만들어진 이산화탄소의 부피를 mL 단위로 계산하라. 여기서 반응이 완결되었으며, 생성된 이산화탄소는 이상기체로 작용한다고 가정하라.



문제 12: 이산화타이타늄 합성

이산화타이타늄 원료로 사용되는 주요 광물의 하나가 일메나이트(ilmenite, FeTiO_3)이다. 이산화타이타늄 합성의 모델 공정(황산염 공정)은 다음의 (A)-(D) 과정들로 나누어진다.

- (A) 황산철(II)(iron(II) sulfate)과 황산산화타이타늄(titanyl sulfate, TiOSO_4)은 일메나이트를 진한 황산에 용해시키고 가열하여 만든다.
- (B) 황산철(II) 7 수화물은 위 용액의 농도를 조절하고 식혀서 침전으로 얻는다.
- (C) 황산철(II) 7 수화물 침전을 거른 후에, 거른 용액을 가열하고 가수분해 반응을 하여 수산화산화타이타늄(titanium hydroxide, $\text{TiO}(\text{OH})_2$) 침전을 얻는다.
- (D) 이산화타이타늄은 수산화산화타이타늄을 열분해(소성, calcination)하여 만든다.

이로부터 얻은 황화철(II)은 몇몇 페라이트(ferrite)의 원료로 사용된다. 과량의 황산은 석회석(탄산칼슘)으로 중화한다. 이 과정에서 얻은 석고(탄산칼슘 2 수화물)는 부산물로 사용한다.

- a) 천연 일메나이트에는 불순물이 많이 함유되어 있다. 타이타늄이 이산화타이타늄으로 변환할 때, 천연 일메나이트 중 타이타늄 함량이 35.0 질량%이며 원광에 타이타늄을 함유한 물질은 일메나이트 외에는 없다고 가정하고, 천연 일메나이트 원광 1000 kg 속에 들어 있는 일메나이트의 질량 m 을 계산하라.
- b) 하나의 화학식 형태로, 위 과정 (A)와 (B)를 통해 일어나는 화학반응식을 써라.
- c) 하나의 화학식 형태로, 위에서 언급한 과정 (A)-(D) 모두를 통해 일어나는 화학반응식을 써라.
- d) 실험실에서 순수한 일메나이트 10.0 g 으로부터 이산화타이타늄을 얻는데 진한 황산(18 mol/L) 25.0 mL 가 사용되었다. 과정 (A)-(D) 모두를 완전히 진행하고 과량의 황산을 중화시키는 데 필요한 최소한의 탄산칼슘의 질량 m 을 계산하라.



문제 13: 본-하버(Born-Harber) 순환

무한대로부터 서로 접근하는 기체 상태 이온들이 1 몰 이온쌍을 만들 때 에너지가 만들어진다. 대기압 0K 에서 만들어지는 이 에너지를 격자 에너지라고 정의한다. 이온성 결정의 격자 에너지는, 헤스의 법칙을 그 생성 엔탈피에 적용하여 간접적으로 구한다.

- a) 염화포타슘(KCl)의 본-하버 순환을 그리고, 다음 열역학 데이터를 사용하여 격자 에너지를 계산하라.

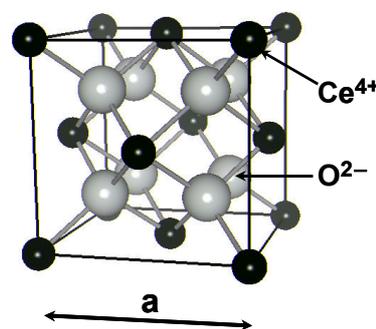
KCl (s)의 생성 엔탈피	- 437 kJ mol ⁻¹
K (s)의 승화 엔탈피	89 kJ mol ⁻¹
K (g)의 이온화 에너지	419 kJ mol ⁻¹
Cl ₂ (g)의 해리 엔탈피	242 kJ mol ⁻¹
Cl (g)의 전자친화도	- 349 kJ mol ⁻¹

여기서 표시 “g” 와 “s”는 각각 기체와 고체를 나타낸다.

문제 14: 고체 상태 구조

CaF_2 결정 구조의 단위세포가 다음 그림에 나와 있다. 소량의 Y_2O_3 를 CaF_2 와 같은 결정 구조를 갖는 CeO_2 에 첨가하고 가열하면 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ 고용체(solid solution)가 얻어지는데, 이 때 양이온 자리에는 Ce^{4+} 와 Y^{3+} 가 균일하게 분포하고, 음이온 자리에는 산소 빈자리가 형성된다. 여기서, 세륨 이온의 원자가는 +4 로 일정하다고 가정한다.

- a) CaF_2 결정 구조 단위 세포에 존재하는 양이온과 음이온의 수는 몇 개인가?



- b) $\text{CeO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ 의 몰비율을 0.8 : 0.1 로 합성한 고체의 음이온 자리에 산소 빈자리의 비율은 얼마인가?
- c) 위의 고용체 1.00 cm^3 에 포함된 산소 빈자리의 수를 계산하라. 이 때, 단위세포의 부피 a^3 은 $1.36 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ 이다.



문제 15: 산화물-이온 전도체

CaF_2 결정구조를 가지면서 산소 격자 결합이 많은 산화물은 고온으로 가열하면 산화이온 전도체의 성질을 보이며, 고체 전해질이라 부른다. 다공성 백금(Pt)과 그 양면에 고체 전해질로 있는 전지는 산소센서, 산소펌프, 연료전지 등에 사용된다.

산소펌프에 전압을 걸어주면 환원전극(cathode)에서 산소 분자가 산화이온으로 환원되고, 산화이온은 산화전극(anode)쪽으로 이동하여 산소 분자로 산화된다. 한편 연결되지 않은 두 전극 사이 산소의 부분압이 달라지면, 두 전극 사이에 기전력이 생기는데, 이 현상을 산소센서에 이용한다.

- 산소펌프가 작동하는 동안 산화전극과 환원전극에서 일어나는 반응식을 써라.
- 1.93A 전류를 500 초 동안 흘려서 산소이온이 환원전극에서 산화전극으로 이동하도록 하였다. 압력 1.01×10^5 Pa, 온도 800°C 인 산화전극에서 생산된 산소 기체의 부피(mL)를 계산하라. 답은 유효숫자 2 개로 표시하라.
- 두 전극의 산소의 부분압력 P_1 , P_2 의 비가 800°C 에서 $P_1/P_2 = 100$ 로 유지될 때의 기전력 (V)을 계산하라. 고체전해질의 전기전도는 무시하라.



문제 16: 은의 제련과 정련

일본 이와미-긴잔 은광은 16~17 세기에 다량의 은을 생산하던 곳이었다. 원광에는 천연 은과 알젠타이트(황화은)를 포함되어 있었다. 원광에서 순수한 은을 얻기 위해 제련할 때 갈레나(황화납)를 사용하였다. 이 때 원광을 황화납과 섞은 후 용기에서 녹였다. 가열하는 동안 은과 납의 합금이 만들어지는데 이 합금의 밀도가 높아 용기 바닥에 가라앉았다. 이렇게 얻은 합금을 유약을 칠하지 않은 다공성 세라믹판에 놓고 공기를 불어 넣어주면서 가열하였다. 합금은 녹고 판에 방울들이 만들어진다. 납은 공기와 화학적으로 반응하여 합금에서 제거되었고, 다른 불순물도 또한 동시에 제거되어 금속 은만 얻을 수 있었다.

- 황화납에서부터 금속 납으로 변하는 두 단계 화학 반응식을 써라. 첫 번째 단계에서 황화납을 불어넣어주는 공기 속에서 가열하였고, 두 번째 단계에서는 공기와 차단된 채 가열하였다. 답안을 작성할 때 서로 다른 중간체 화합물을 이용하여 가능한 두 경로를 보여야 한다.
- 만약 같은 실험 방법을 황화은의 존재 하에서 적용하면 은과 납의 합금이 얻어진다. 황화은과 문제 a)의 중간체 화합물 사이의 화학 반응식을 써라. 일반적으로 합금의 조성은 계속 변할 수 있고, 합금의 화학식은 정량적으로 표현할 수 없다. 얻어진 합금의 화학식이 AgPb_2 라고 가정하고 질문에 답하라.
- 약 800°C , 공기 중에서 합금을 가열하는 과정 동안 합금 내에서 일어나는 납에 대한 화학 반응식을 써라.
- 다음 중 질문 c)에서 얻은 납 화합물을 합금에서 제거할 수 있는 이유를 가장 그럴 듯하게 설명한 것은 무엇인가? 아래 A-E 중 하나를 골라라.
 - 납화합물은 세라믹판과 화학적으로 반응하여 합금에서 제거된다.
 - 납화합물이 세라믹판을 적시고 모세관 현상에 의해 다공성 세라믹으로 흡수된다.
 - 납화합물이 증발하여 합금에서 제거된다.
 - 납화합물이 밀도가 작아 은으로부터 분리된다.
 - 납화합물이 밀도가 커서 은으로부터 분리된다.



e) 만약 금이 원광에 포함되어 있다면 어떤 일이 일어날까? 다음 중 하나를 골라라.

A: 금이 침전할 때 은은 산화한다.

B: 금이 합금의 바닥 쪽에 침전되어 은으로부터 분리할 수 있다.

C: 금이 합금 표면을 감싸서 은으로부터 분리할 수 있다.

D: 금이 합금의 중심부에 침전하여 은으로부터 분리할 수 있다.

E: 금은 금속 은과 균일한 합금을 만들어 은으로부터 분리할 수 없다.



문제 17: 코발트(II) 착물

염화코발트는 실리카겔 활성도를 나타내는 지시약으로 널리 사용된다. 건조 상태에서는 푸른 색, 물을 흡수한 상태에서는 붉은색을 나타낸다. 순수한 화합물의 경우, 무수 염화코발트(II)는 푸른색이고 6 수화물은 붉은색이다. 이 화합물의 수용액은 모두 붉은색을 띤다. 한편, 무수 염화코발트(II)의 에탄올 용액은 푸른색을 나타내고, 물을 첨가하면 용액의 색이 붉게 변한다.

- 무수 염화코발트(II)의 에탄올 용액에 있는 코발트 착물의 배위수와 배위 구조를 써라.
- 염화코발트의 에탄올 용액에 그 두 배에 해당하는 물을 첨가해도 푸른색은 남아 있다. 용액에 있는 주요 코발트 착물의 화학식을 써라.
- 많은 양의 물을 용액에 첨가할 때 일어나는 화학 반응식을 써라.
- 수용액에 존재하는 코발트 착물의 배위수와 배위 구조를 써라.
- 에탄올 용액에 일정량 물을 첨가하면 용액은 보라색이 된다. 소량의 염산을 보라색 용액에 첨가할 때 일어나는 색 변화를 예측하고 설명하라.
- 보라색 용액의 온도가 낮아질 때 일어나는 색 변화를 예측하고 설명하라.
- 염화코발트(II) 6 수화물의 화학식을 써라.



문제 18: 산화-환원 적정

스테인레스스틸(Fe-Cr 합금) 시료의 크롬 함량을 다음 과정을 통해 분석한다. 아래 a) - f) 문제에 답하라. Cr 의 원자질량을 52.00 으로 가정하라.

- i) 가열한 황산 (1.8 mol L^{-1}) 20 mL 에 0.1000 g 스테인레스스틸 시료를 넣고 녹인다.
 - ii) 이 용액에 4 mL 진한 질산을 가하고, 용액이 푸른색에서 초록색이 될 때까지 10 분 정도 가열한다.
 - iii) 0.5% 질산은 수용액 10 mL 와 6 g 과황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 을 동시에 용액에 가하고, 과황산암모늄이 완전히 분해될 때까지 20 분 동안 가열하면, 용액이 오렌지색으로 변한다.
 - iv) 5% NaCl 수용액 10 mL 를 가한다.
 - v) $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 황산암모늄철(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 수용액 20 mL 를 부피 피펫에 넣는다.
 - vi) 뷰렛을 사용하여 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 과망간산포타슘 (KMnO_4) 수용액을 적정한다. 용액이 연한 자주빛이 되면 종말점인 것으로 간주한다.
-
- a) 과정 ii)의 화학반응을 기술하라.
 - b) 과정 ii) 이후 용액에는 3 가 크롬이온이 존재한다. 과정 iii) 이후 크롬 이온은 어떤 형태로 존재하는가?
 - c) 과정 iv)에서 일어나는 반응을 기술하라. 또한 이과정의 목표에 대해 언급하라.
 - d) 과정 v) 에서 중금속 이온들 사이에 일어나는 이온반응을 기술하라. 이 과정에서 용액은 어떤 색이 되는가?
 - e) 과정 vi)에서 일어나는 반응을 기술하라.
 - f) 과정 vi) 의 적정에 사용된 양이 12.00 mL 이었다. 이 스테인레스 시료 중 크롬 함량을 구하라.



문제 19: 제철과 결정 구조

일반적으로 철은 철광석을 탄소와 함께 환원하여 생산한다. 그 주된 과정은 용광로와 변환기를 거쳐 진행된다. 선철(용융된 Fe-C 합금)은 아래로부터 뜨거운 공기를 불어 넣어주면서 철광석, 부자재(CaO), 그리고 코크스를 위로부터 공급하여 생산한다. 그리고 나서 불순물과 탄소를 제거하기 위해 변환기와 같은 용기에서 선철을 산화하여 용융된 철을 얻는다. 탄소함량이 4.50 질량%인 선철, 탄소함량이 90 질량%인 코크스, 7 질량% SiO₂, 3 질량% Al₂O₃ 를 공급할 때, 문제 a) - e) 에 답하라. 철의 밀도는 상온에서 7.90 g cm⁻³ 이다.

- 철광석의 주성분은 Fe₂O₃ 이고, 이것은 (i) 코크스와 가열된 공기와의 반응에 의해 만들어진 CO 또는 (ii) 코크스의 탄소에 의해 환원되어 Fe 과 CO₂ 를 형성한다. 각 화학반응을 기술하라.
- 철광석에는 90 질량% Fe₂O₃ 외에 7 질량% SiO₂, 3 질량% Al₂O₃ 와 같은 맥석(불순물)을 함유되어 있다. 이것은 코크스와 부자재 CaO 맥석과 반응하여, 슬래그로 버려지는 액체 산화물을 형성한다. 1 kg 선철을 얻을 때 부산물로 슬래그 몇 kg 이 생산되는가? 첨가한 부자재 CaO 질량은 SiO₂ 와 같다고 가정하라.
- 변환과정에서 선철에 O₂ 를 불어주어서 탄소를 제거한다. CO 와 CO₂ 의 몰수가 같다면 27 °C, 2.026×10⁵ Pa 에서 1.00 kg 의 선철로부터 탄소를 완전히 제거할 때 필요한 산소의 부피(L)는 얼마인가?
- 용광로와 변환기에서 과정 (i)만 거쳐서 철광석으로부터 철 1.00 kg 을 생산할 때 문제 a)에서 몇 kg 의 CO₂ 가 생성되었는가? 변환기에서 생산된 CO 기체 (CO₂ 와 같은 몰수)는 산화되어 CO₂로 배출된다고 가정하라. 계산을 할 때 부자재 CaO를 생산하기 위한 CaCO₃ 하소(calcination)과정에서 생성되는 CO₂ 를 포함하라.
- 철의 결정격자구조는 체심입방체(body center cubic, bcc)이다. 상온에서 철의 원자반지름을 구하라.

문제 20: 산화 반응의 깁스 에너지

산화 반응의 깁스 에너지에 관한 다음 질문에 답하라.

a) 다음 문장의 빈칸을 적당한 용어나 화학식으로 채워라.

금속 “M”을 1 몰 산소 기체로 산화하여 산화물 M_mO_n (m, n : 자연수)을 만들 때, 반응을 (i)으로 쓸 수 있다. 이 반응의 표준 깁스 에너지 변화, ΔG° 는 절대온도 T 에서의 이 반응의 표준 (ii) 변화, ΔH° 와 표준 (iii) 변화, ΔS° 를 사용하여 (ii)으로 쓸 수 있다. 반면에, 순수한 금속 M 과 순수한 산화물 M_mO_n 이 절대온도 T 에서 평형을 이룰 때, 산소의 부분압력 p_{O_2} 을 ΔG° 와 기체상수 R 로 (v)과 같이 유도할 수 있다. 여러 가지 산화반응에 대한 ΔG° 값들을 절대온도의 함수로 그린 도식을 “엘링햄(Ellingham) 도식”(그림 1)이라고 부른다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼, 대부분 반응들은 직선을 이루며, 윗부분에 있는 금속들과 비교할 때 아래쪽에 있는 금속들은 (vi)하는 경향이 있다.

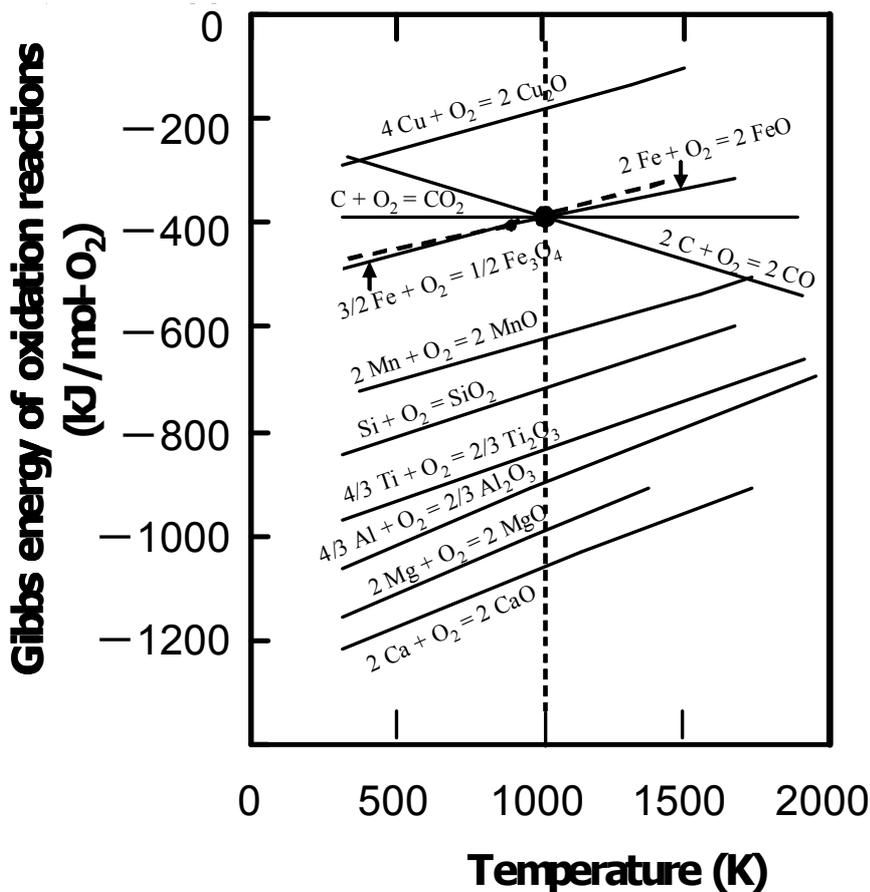


그림 1. 산화 반응의 깁스 에너지-온도 도식 (엘링햄 도식)



- b) 그림 1 에서 반응물과 생성물 모두 응축 상태 (고체 혹은 액체)일 때, 도식의 각 직선의 기울기는 거의 같은 값을 보인다. CO_2 기체의 경우 직선은 수평이며, CO 기체의 경우 절대값은 같지만 부호는 반대인 기울기를 보인다. 그 이유를 설명하라.
- c) Cu_2O 를 Al 으로 환원할 때 화학 반응을 설명하라.
- d) 위 문제 c)에서의 반응열을 Al 1 몰 당 반응열로 표시하라.
- e) 그림 1 에서 산소 기체 부분 압력 p_{O_2} 가 일정한 임의의 직선과 CO 기체 부분 압력과 CO_2 기체 부분 압력 비, $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ 가 일정한 임의의 직선이 각각 지나는 점들을 보여라.
- g) 1000K 평형 상태에서 고체 FeO 에 CO 기체를 붙여넣어 Fe 로 환원할 때, 몇 %의 CO 기체가 소모될 것인가?



문제 21: 화산 기체 성분의 정량 분석

화산 분기공(화산 기체가 나오는 구멍) 기체의 성분에 관한 문제 a) - c) 에 답하라.

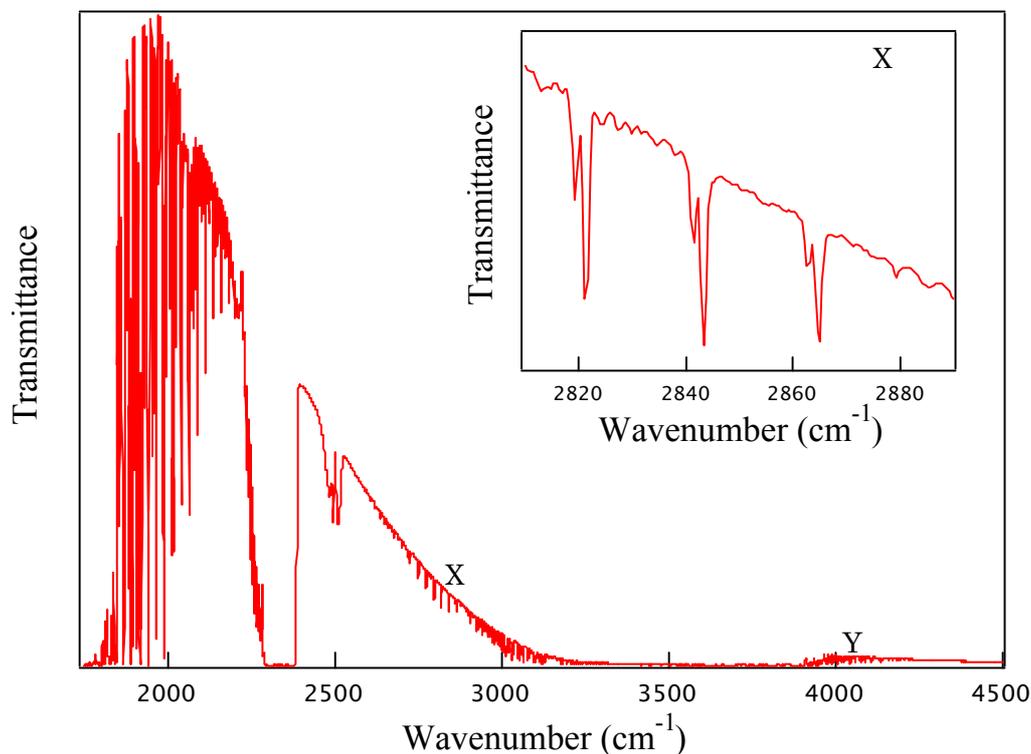
화산 분기공 기체를 채취하기 전에, 5 mol L^{-1} NaOH 용액 20 mL 를 주사기에 넣고, 주사기에서 공기를 제거하였다. 화산분기공에 티타늄 관을 끼우고, 뜨거운 분기공 기체로 충분히 가열하여 분기공 기체가 관에 포화되는 것을 방지하였다. 고무관으로 티타늄관을 주사기에 연결하고, 주사기를 천천히 당겨서 분기공 기체를 주사기에 담았다. 시료채취를 채취하는 동안 주사기를 젖은 수건으로 식혀주었다. 기체 포집을 마치고, 주사기가 주변 산의 대기(0 °C, 1013 hPa)와 평형상태가 되도록 한 후, 주사기 눈금으로 측정한 기체와 액체 성분의 부피는 각각 50.0 mL 과 38.0 mL 이었다. 주사기 안 38.0 mL 의 용액 중 10 mL 를 분취하고, 모든 황 화학종을 산화제를 사용하여 황산이온으로 산화시켰다. 용액에 묶은 HCl 용액을 가한 후, 10% BaCl₂ 용액 20 mL 를 가하니 흰색 침전이 생겼다. 이 침전을 건조하여 무게를 재었더니 0.30 g 이었다.

표준조건(0 °C, 1013 hPa)에서 기체 1 mol 의 부피는 22.4 L 라고 가정한다.

- NaOH 용액의 부피가 수증기 이외의 다른 기체 흡수에 의해 변화하지 않는다고 가정하고, 채취한 분기구 기체 중 수증기 성분의 부피를 %단위로 계산하라. 용액의 밀도는 1.0 g mL^{-1} 로 실험하는 동안 일정하였다.
- 주사기로 채취한 분기구 기체 중 황의 함량을 몰단위로 계산하라. 표준조건(0 °C, 1013 hPa)에서 H₂S 와 SO₂ 기체 성분의 총 부피를 계산하라. 답은 유효숫자 2 개로 표시하라.
- H₂S 대 SO₂ 의 몰비는 H₂S 과 SO₂ 기체의 반응성의 차이를 이용하여 추정한다. 분기구 기체를 0.03 mol L^{-1} KIO₃-KI 용액 30 mL 와 4M HCl 용액 3 mL 가 들어있는 시험관에 채취하였다. H₂S 와 SO₂ 기체 에서 일어난 화학반응식을 각각 기술하라.

문제 22: 화산 기체의 진동 및 회전 스펙트럼

최근 화산 기체의 화학적 구성을 원거리 분광법을 사용하여 결정하였다. 아래 그림에는 화산 기체의 적외선 흡수 스펙트럼(진동-회전 스펙트럼)이 나와 있다. 그림의 “X”와 “Y”는 두 할로젠화 수소 화합물을 나타낸다. Y 는 규산염(silicate)를 녹이는 것으로 알려져 있다.



망원경에 장착된 FTIR 을 사용하여 원거리에서 얻은 화산 기체의 적외선 흡수 스펙트럼. X와 Y는 할로젠화 수소를 나타낸다.

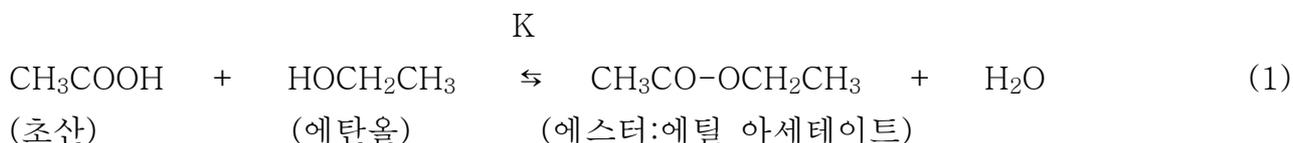
- X와 Y의 화학식은 무엇인가?
- 삽입된 그림에 X 흡수 띠가 갈라져 있다. 이 갈라짐은 X의 할로젠 동위원소 때문으로, 동위원소의 존재비는 3:1이다. 비가 낮아지는 순서로 이 동위원소는 무엇인가?



문제 23: 거대분자화학 개론

1925 년 노벨상 수상자인 스타우딩거박사(독일)가 발표한 거대분자(종종 고분자라고 부르는) 개념은 현재 플라스틱, 섬유, 고무 등으로 사용되는 새로운 유기물질의 환상적인 세상을 열었다. 거대분자는 대략 두 가지 범주로 나뉘는데, 비닐과 비닐이 아닌 고분자들이다. 비닐 단량체(=α-올레핀)가 개시제 또는 촉매 존재 하에서 연속 고분자로 만들어지는 전자와는 달리, 후자는 두 개 작용기가 있는 단량체, 예컨대 $H_2N-R-COOH$ (폴리아마이드 형성), $HO-R-COOH$ (폴리에스터), $H_2N-R-NH_2 + HOOC-R'-COOH$ (폴리아마이드), $HO-R-OH + HOOC-R'-COOH$ (폴리에스터) 등을 단계 중합(혼합)을 통해 얻을 수 있다. 두 작용기를 가진 단량체 사이의 단계 중합의 마지막 두 예에서 쉽게 이해할 수 있듯이, 구성 단량체의 화학양론적 균형이 높은 분자량 고분자를 얻기 위한 가장 중요한 요소들 중 하나이다.

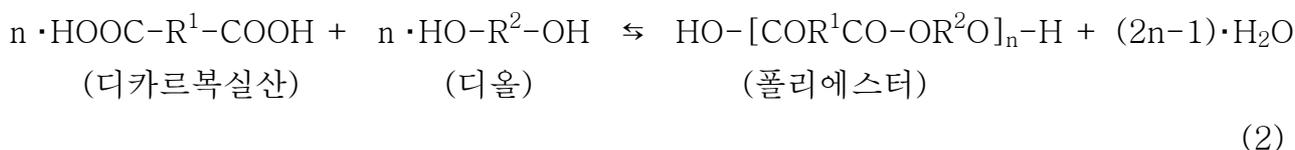
에스터화 평형처럼 단계 중합의 기초과정들이 평형을 이룰 때 평형을 오른쪽으로 이동하는 것 또한 중요하다. 여기서 두 작용기를 가진 단량체들의 화학양론적 혼합물에서 유도되는 고분자 길이와 평형상태의 관계를 다루고자 한다. 아래 반응 (1)은 78 °C (에탄올의 끓는 점)에서 평형상수가 비교적 작은, $K \approx 4.20$ 인 에스터화 반응의 전형적인 예이다.



- a) 반응 (1)의 에스터화 반응이 각 1.00 몰의 출발물질들로부터 평형을 이룰 때 경우 에틸아세테이트의 양(g)을 계산하라.

반응 (1)의 한 개 작용기를 가진 분자들을 디카르복실산과 디올로 바꾸면, 해당 폴리축합(polycondensation) 반응에 의해 선형 사슬의 폴리에스터가 형성된다.

폴리축합이 여러 단계의 평형으로 구성되었음에도 불구하고 표현식은 각 단계의 같은 평형상수를 가정할 때 종종 아래 반응식 (2)로 간단하게 쓸 수 있다.





고분자 사슬의 길이는 재료화학에서 매우 중요하다. 긴 사슬 고분자는 섬유나 얇은 필름을 제조하기에 충분한 기계적 강도를 갖는다. 반면에 짧은 사슬 고분자는 접착제, 코팅제, 세탁제 등으로 유용하게 사용된다. 고분자 사슬의 길이를 논하기 위해 R^1 과 R^2 의 구조로 결정되는 분자량보다 중합 정도 (약자로 X) ^{*1)} 를 생각하는 것이 더 편리하다. 예를 들면, 반응식 (2)에서 X 는 디카르복실산 또는 디올에 대해 1 인 반면 폴리에스터에 대해서는 $2n$ 이다 (괄호 안에 구조는 이미 “이량체”임을 주의할 것)^{*2)}. 고분자는 길거나 중간 또는 짧은 사슬 분자들의 혼합물이기 때문에 X 는 평균 값^{*1)} 이다. 반응식 (2)의 괄호 밖에 있는 $HO-$ 와 $-H$ 기은 말단기이며, $-COR^1CO-OR^2O-$ 기는 설명한대로 반복 단위 구조가 이미 이량체이다. 그러므로 반응식 (2)에서 그 단위분자량, M_u 다음과 같이 정의된다.

$$MM_u = \text{반복 단위 분자량} \div 2 \quad (3)$$

고분자의 평균분자량을 $M^{*3)}$ 라고 하면 X, M, M_u 사이의 관계는 다음과 같다;

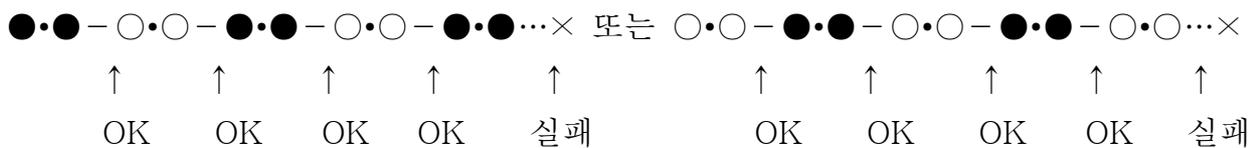
$$X = (M - \text{말단기 분자량})/M_u \quad (4)$$

문제 a)의 계산에서 이해한 것처럼 정해진 반응의 평형상수가 비교적 적을 때 평형상태에서도 상당한 양의 출발물질이 반응하지 않고 남는다. 작용기의 소모 정도 분석을 통해 생성물의 양을 결정할 수 있다. 미리 “반응 정도(양)” p 를 다음과 같이 정의한다;

$$\text{반응 정도} = p (\leq 1) = [\text{반응하지 않은 작용기의 양}] \div [\text{초기 작용기의 양}] \quad (5)$$

예를 들면 반응 (1)에서 각 1.00 몰의 두 개 작용기를 가진 단량체에서 시작하여 일정 시간 후에 $p = 0.80$ 에 달하면 그때 0.80 몰 의 에스터를 얻어진다.

유기합성에서 $p \times 100$ 은 수율(%)과 같다. 만약 유기합성에서 $p=0.80$ 을 얻으면 일반적으로 만족할만한 높은 수율이다. 그렇지만 $p=0.80$ 은 단계 중합 합성에서 충분하지 않다. 아래에서 볼 수 있는 것처럼 $p=0.80$ 은 5 번 중에서 4 번의 성공 — 한 번의 실패를 의미한다. (●●와 ○○는 각각 디카르복실산과 디올을 나타낸다). 이 경우 X 는 5.0 로 끝난다.



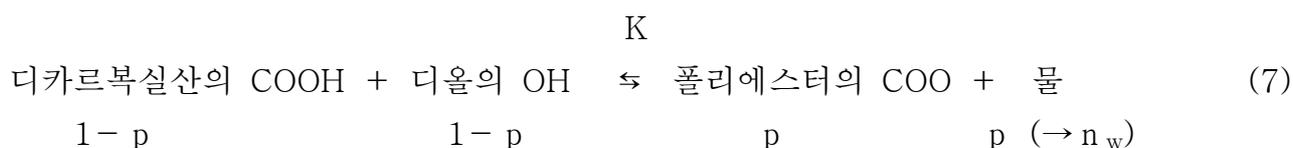
결론적으로 큰 X 값을 위해서는 고분자를 만드는 데 $p \rightarrow 1$ 이어야 한다. 윌레스 캐러더스박사(미국)는 X 와 p의 관계에 대해 연구하여 결론으로 식 (6)을 보였다.

$$X = 1/(1 - p) \quad [\text{캐러더스 식}] \quad (6)$$

초보자들도 알파-올레핀들의 사슬 중합 반응에 의해 $M \geq 10^6$ ($X \geq 10^4$ 에 해당)인

폴리스티렌과 같은 비닐고분자를 쉽게 만들 수 있지만 정교하게 제조된 나이론-6,6 또는 PET [폴리(에틸렌테레프탈레이트) 또는 폴리(옥시에틸렌옥시테레프탈레이트)]의 M은 단지 $1 \sim 8 \times 10^4$ 이다. 보통 PET의 M은 4.000×10^4 로 이는 $X \approx 416.3$ ($M_u = 96.09$)이며, 테레프탈릭산과 1,2-에탄디올 사이 폴리축합반응의 p 값이 0.9976 보다 커야 한다[식 (6)에 의하면 $416.3 \geq 1/(1 - p)$ 이기 때문에]. 큰 값의 M 또는 X를 가진 단계 중합에 의한 고분자들을 만들기 위해서는 훨씬 많은 노력이 필요하다는 것을 이해해야 한다.

(a)에서 예측한 것처럼, 에스터화 폴리축합반응의 경우에 K가 상대적으로 작으므로 $p \rightarrow 1$ 이 되는 반응 조건을 달성하기 위해서는 상당한 일을 필요하다. $p \rightarrow 1$ 를 실현하기 위해 반응과정에 생성되는 부산물을 제거하는 것도 하나의 전략이다. 더 쉽게 생각하기 위해 반응식 (2)를 반응식 (7)로 단순화해보자; 각각 (정확히) 1 몰의 -COOH (디카르복실산) 그리고 -OH (디올)로부터 출발하면, 평형에서 p 몰의 에스터 결합이 생기며 각각 (1 - p) 몰의 -COOH 와 -OH 기들이 반응하지 않고 남아있다. 평형을 오른쪽으로 이동하려면 몰의 양을 p 몰에서 무시할 정도의 적은 양 n_w 몰로 제거해야 한다.



b) K를 p와 n_w 로 표현하라.



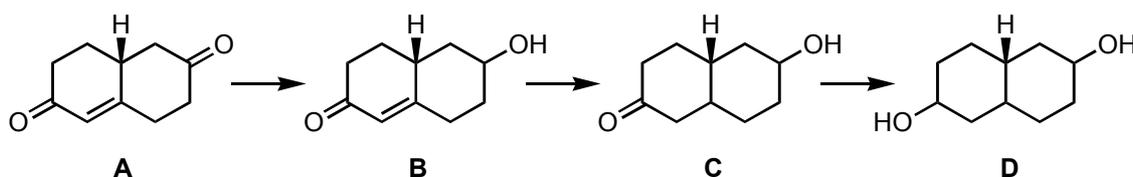
- c) b)로부터 유도된 식과 캐러더스 방정식으로부터 X 를 $\beta (= K/n_w)$ 의 함수로 표시하라. 만약 논리적으로 가능하면, $p \leq 1$ 과 $\beta \gg 1$ 를 고려하여 식을 가능한 한 단순화하라.
- d) $[-\text{COOH}]_0 = [-\text{OH}]_0 = 1.00$ 몰과 $K=4.00$ 을 가정할 때 $X \geq 100$ 을 달성하기 위한 n_w 의 상한값을 계산하라. 답은 유효숫자 세 자리로 나타내어라.

참조

- *1) 보통 “중합도의 평균 정도”를 표현하며 X_n 으로 나타낸다.
- *2) $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ 또는 HO-R-COOH 와 같은 다른 종류의 두 개 작용기들을 가진 이중 작용기 단량체에서 유도된 고분자의 경우, $\text{H-[HN-R-CO]}_n\text{-OH}$ 또는 $\text{H-[O-R-CO]}_n\text{-OH}$ 와 같은 구조에서 반복단위가 단량이므로 n 값은 곧 X 에 해당한다.
- *3) 보통 “평균분자량수 (분자량)”으로 표현되며 M_n 으로 나타낸다. 정의: $M_n = (\sum M_i N_i / \sum N_i)$, 여기서 M_i 와 N_i 는 각각 i -번째 거대분자 사슬의 분자량과 그 수이다.

문제 24: 카르보닐 화합물의 환원

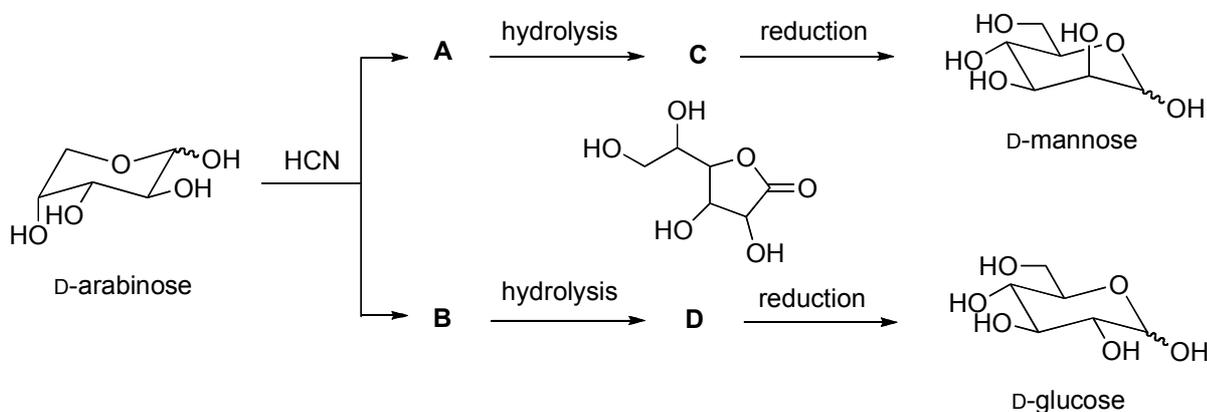
화합물 A 에 있는 카르보닐기 중 하나를 환원하면 화합물 B 가 얻어지며, 이 B 의 화합물에는 B1 과 B2 의 두 입체이성질체가 있다. 이 두 이성질체들을 분리 한 후, 탄소-탄소 결합을 환원하면 각각 B1 과 B2 로부터 화합물 C 가 두 종류 입체이성질체 혼합물로 만들어진다. 이 이성질체들을 분리하면 모두 네 종류 생성물 C_{ij} (i,j=1,2)가 얻어진다. 그리고 이 네 종류의 생성물들의 다른 한 쪽의 카르보닐 기를 환원하면 D 가 생성되는데 이 때 D 또한 각 반응에서 두 종류 입체이성질체의 혼합물이 된다. 각 반응의 입체이성질체들을 분리한 후 모두 여덟 종의 생성물 D_{ijk} (i,j,k=1,2)가 얻어진다.



- a) 여덟 종의 생성물 D_{ijk} (i,j,k=1,2) 중 똑같은 구조의 화합물이 있는가? 만약 있다면 이 조건을 만족하는 모든 화합물의 구조를 그려라.
- b) 여덟 종의 생성물 D_{ijk} (i,j,k=1,2) 중 이론적으로 광학 회전도가 0인 화합물이 있는가? 만약 있다면 이 조건을 만족하는 모든 화합물의 구조를 그려라.
- d) 여덟 종의 생성물 D_{ijk} (i,j,k=1,2) 중 광학이성질체 쌍에 해당하는 화합물들이 있는가? 만약 있다면 이 조건을 만족하는 모든 화합물의 구조를 그려라.

문제 25: 킬리아니-피셔(Kiliani-Fischer) 합성

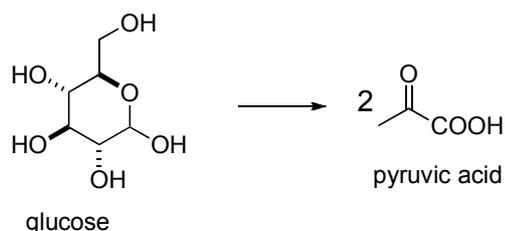
D-아라비노스는 대부분 고리형태로 존재하며, 일부는 열린 형태의 구조와 평형을 이루고 있다. D-아라비노스를 시안화수소(HCN)를 처리할 경우 시아노하이드린 **A** 와 **B** 의 입체이성질체 혼합물이 형성된다. 이 시아노하이드린 **A** 와 **B** 를 가수분해하면, 각각에 해당되는 카르복실산들이 만들어지고, 이들을 가열하면 각각의 락톤화가 일어나 오각형의 락톤 **C** 와 **D** 가 만들어진다(아래의 락톤들의 평면 구조를 참조). 이 락톤 **C** 와 **D** 는 나트륨아말감(또는 나트륨 보론하이드라이드)에 의해 환원되어 D-만노스와 D-글루코스가 각각 만들어진다. 이 사슬-확장 과정은 킬리아니-피셔 합성으로 알려져 있다.



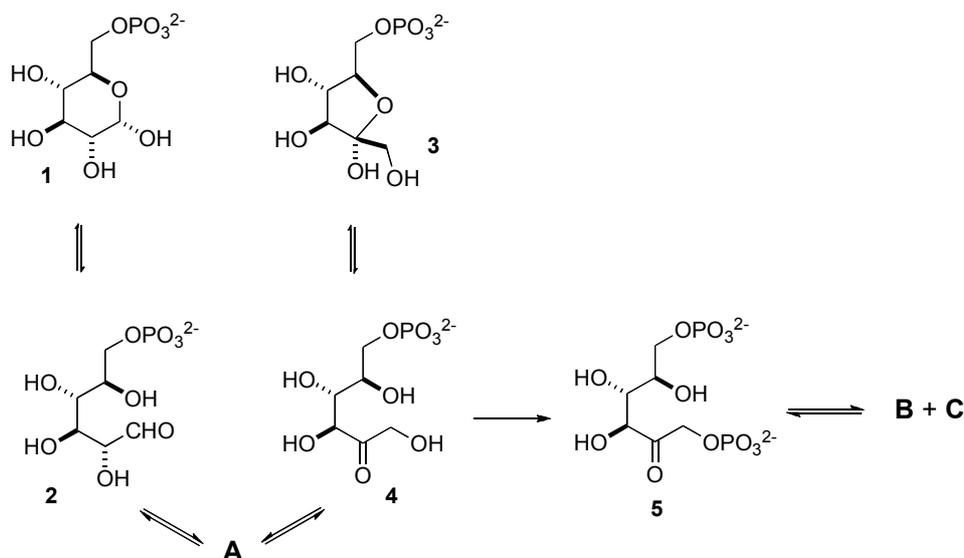
- D-아라비노스의 열린 형태를 피셔 투영도로 그려라.
- 시아노하이드린 **A**와 **B**의 피셔 투영도로 그려라.
- 락톤 **C**와 **D**의 입체구조들을 그려라.

문제 26: 해당 작용

글루코스는 대부분 생명체에서 단기 활동 에너지원으로 사용된다. 글루코스는 다양한 효소들의 촉매작용에 의한 반응을 통해 피루브산으로 대사된다.



이 대사과정의 첫번째 절반은 다음과 같다. 첫 번째 단계는 알파-글루코스의 인산화 반응으로, 알파-글루코스-6-인산(1)이 생긴다. 그 다음 1 이 글루코스-6-인산의 열린 형태(2)로 전환되고, 다시 프락토스-6-인산(4)의 열린 형태로 이성질화가 일어난다. 이 이성질화 반응은 2 와 4 의 토토머 A 를 통해 일어난다. 4 의 인산화 반응은 프럭토스-1,6-인산을 만들고, 이것은 역-알돌 반응에 의해 카보닐 화합물 B 와 C 로 깨어진다. 화합물 B 와 C 는 2 와 4 와 유사하게 같은 토토머를 경유하여 상호 변환이 가능하며 둘 다 피루브산을 만든다.



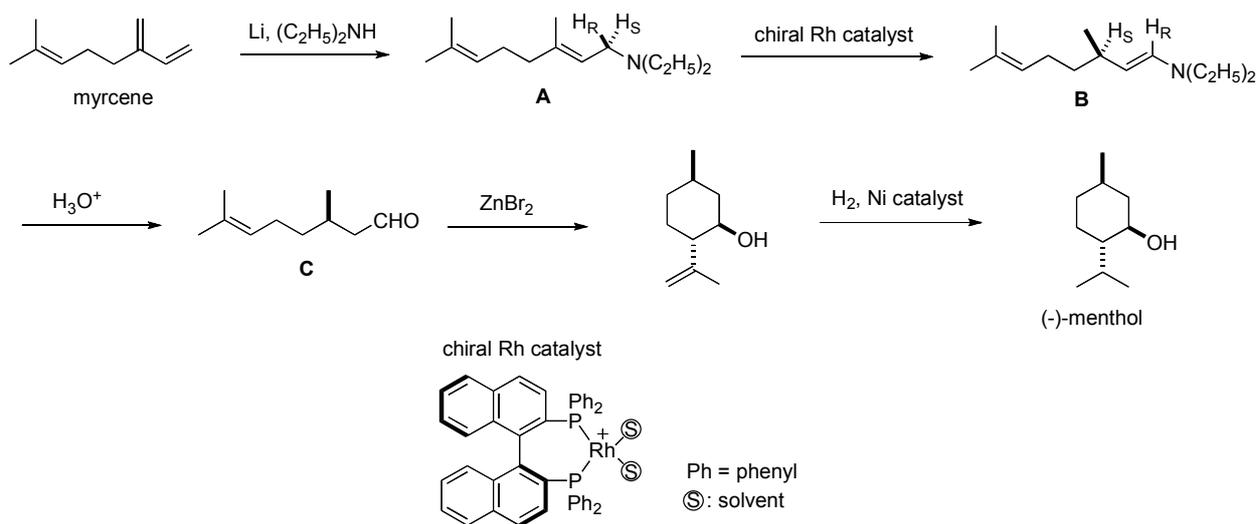
- a) 아세트산에 녹은 글루코스 용액을 당량의 페닐하이드라진과 반응시킬 경우 생기는 주생성물의 구조를 그려라.



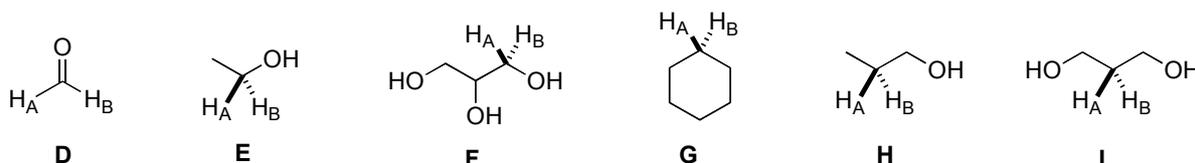
- b) 글루코스-6-인산(2)와 프락토스-6-인산(4)의 피셔 투영도를 각각 그려라.
- c) 토토머 A의 구조를 그려라.
- d) 카보닐 화합물 B와 C의 구조를 그려라.

문제 27: 멘톨 합성

(-)-멘톨은 페퍼민트의 향과 맛의 주성분이며 치약, 화장품, 케익 등에 널리 사용된다. 또 (-)-멘톨은 진통제로 사용된다. (-)-멘톨은 페퍼민트 기름과 같은 자연자원에서 얻을 수 있지만 지금은 아래와 같은 방법으로 공업적으로 합성되며 세계 공급량의 약 1/3 정도가 합성을 통해 제공된다고 한다. 이 합성의 가장 중요한 단계는 아민 **A** 에서 엔아민(enamine) **B** 로 일어나는 1,3-비대칭 수소 이동 반응이다. 료지 노요리(2001, 노벨화학상 수상)가 개발한 키랄 바이덴테이트 리간드를 가진 로듐 촉매는 거울상성 수소, H_R 과 H_S 를 정확하게 구분하며, 이 선택적 H_S 의 이동에 의해 광학적으로 순수한 엔아민 **B** 가 만들어진다.



- a) 다음 두 거울상성 수소(H_R 과 H_S)을 포함하는 분자 중에서 아민 **A**의 두 수소(H_R 과 H_S)과 입체화학적으로 유사한 분자는 어느 것인가? 다음 분자들 **D-I**에서 골라서 써라.



- b) 엔아민 **B**로부터 알데히드 **C**가 되는 과정의 논리적인 반응메카니즘을 제시하라.

- c) (-)-멘톨의 가장 안정한 컨포머를 그리시오

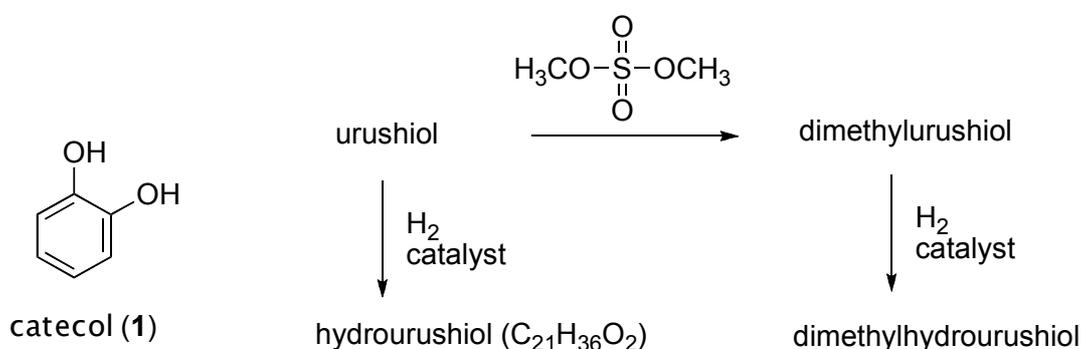


- d) 묶은 황산으로 (-)-멘톨을 처리하면 탈수화 반응이 일어난다. 주생성물을 예측하라.
- e) (-)-멘톨은 두 개 이소프렌 구조들로 이루어진 모노테르펜이다. (-)-멘톨에서 이소프렌 구조를 선으로 등글게 표시하라.

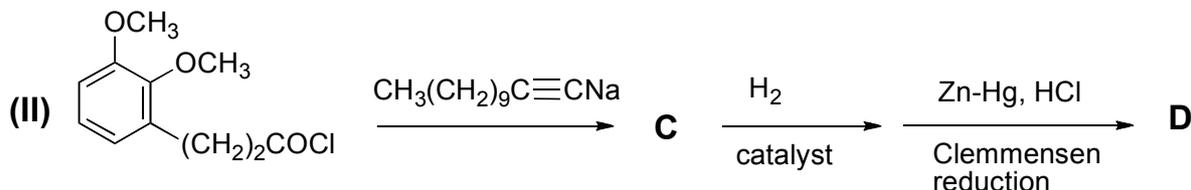
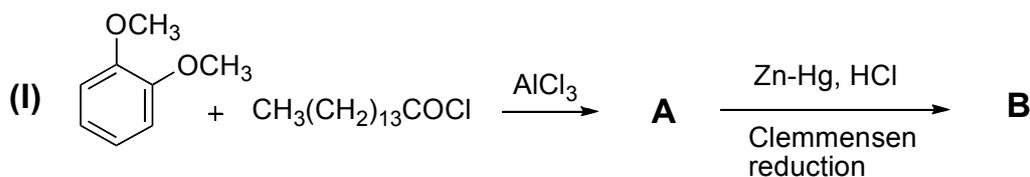
문제 28: 우루시올 구조 연구

일본의 옷(일본어로 우루시)는 고대부터 사용해온 자연도료로 옷나무 수액에서 만든다. 일본의 옷은 윤이 나며 아름답고, 옷상품과 전통공예품에 사용한다. 옷나무 수액에 있는 주성분은 우루시올이다. 옷나무에 있는 효소(라카아제)의 촉매작용으로 우루시올의 산화와 중합이 일어나면 옷 수액이 딱딱해진다.

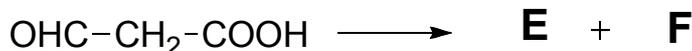
20 세기 초부터 우루시올의 화학구조에 대한 연구가 되었고 1918 년 리코 마지마교수가 그 구조를 결정하였다. 우루시올은 비슷한 화학구조를 가진 화합물들의 혼합물이다. 그리고 매우 불안정하고 쉽게 중합하므로 심지어 분자식을 결정하는 것도 매우 어렵다. 우루시올은 분해증류과정에서 카테콜(1)과 불포화탄화수소의 혼합물을 만들기 때문에 우루시올을 불포화탄화수소를 가진 카테콜의 유도체로 생각하였다. 또한 우루시올을 디메틸 설페이트로 처리하면 디메틸우루시올이 생성된다. 나아가 그 당시 빌스테트가 개발한 우루시올의 보통 수소 압력하의 촉매수소화 반응을 통해 순수한 하이드로우루시올 결정을 얻을 수 있었고 하이드로우루시올의 분자식을 $C_{21}H_{36}O_2$ 로 결정하였다. 이 연구 결과는 우루시올 구조 연구를 크게 발전시켰다.



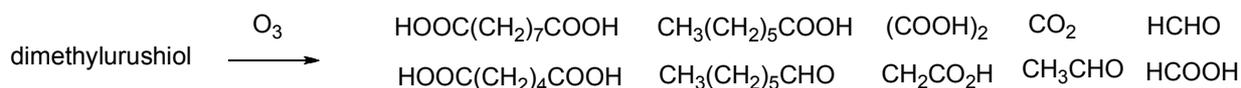
- 만약 우루시올의 포화 알킬 사슬이 한 종류이고 가지가 없다고 가정하면 하이드로우루시올의 가능한 구조는 두 가지이다. 각 구조들을 그리되, 알킬기는 $(CH_2)_n-CH_3$ 로 표시하라.
- 하이드로우루시올의 구조를 결정하기 위해 다음 두 가지 합성 (I)과 (II)를 수행하였다. 합성한 화합물 B와 D 중 화합물 D는 천연우루시올로부터 유도한 디메틸우루시올과 똑같다. 따라서 우루시올의 불포화 알킬기의 위치를 결정할 수 있다. 합성 중간체 A와 C의 구조를 그려라.



- c) 우루시올의 불포화 알킬 사슬의 이중 결합 위치와 수를 결정하기 위하여 디메틸 우루시올의 오존분해반응을 하였다. 우루시올은 혼합물이기 때문에 이 실험을 통해 다양한 카르보닐 화합물들이 생성되었다(아래 쪽에 있는 문제 d) 참조). 그러나 3개 탄소를 가진 카르보닐 화합물($\text{OHC-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ 와 $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$)들은 이 실험으로 발견되지 않았다. 이는 두 카르보닐 화합물들이 다음 식에서와 같이 분해되기 때문이다. 다음의 **E**, **F**, 그리고 **G**의 화학식을 그려라.



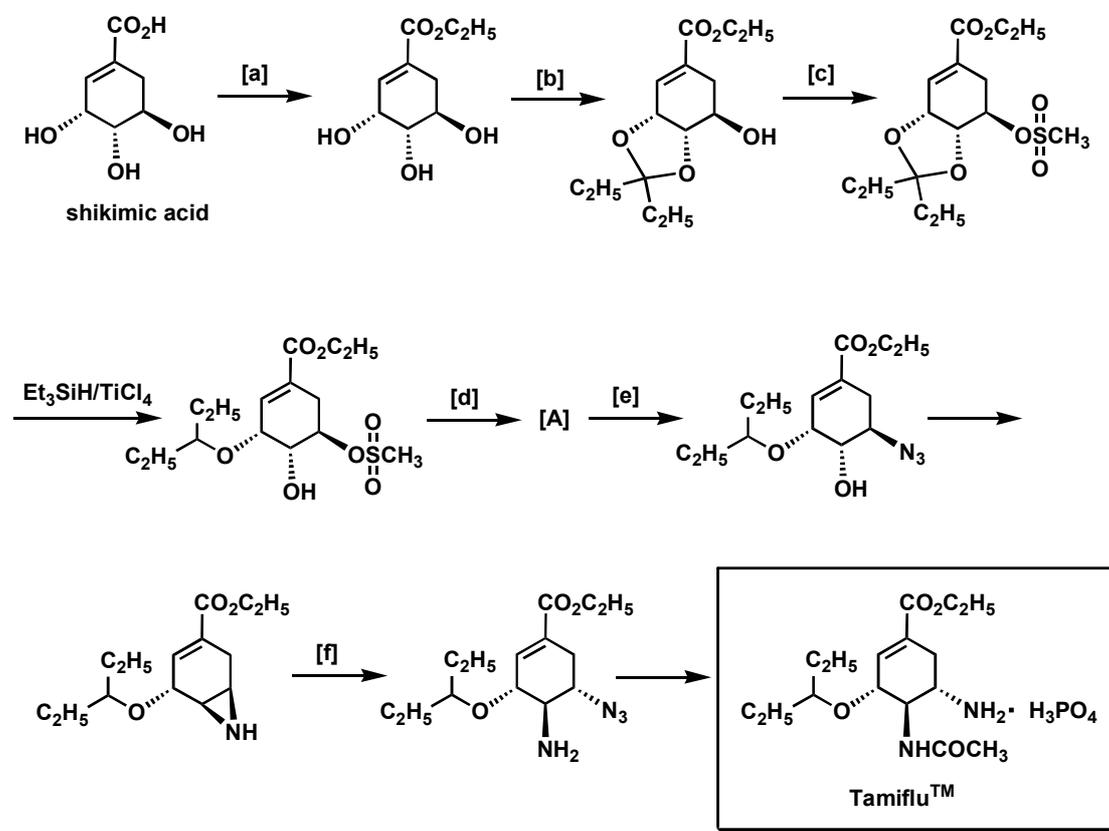
- d) 디메틸우루시올의 오존분해반응으로 만들어진 카르보닐 화합물들이 아래 나와 있다. 모든 이중결합과 벤젠고리들이 없어진 것으로 가정하자. 이 실험 결과에 기초하여 가능한 우루시올의 세 가지 구조를 그려라. $(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 에 표시된 것처럼 이중 결합의 위치를 알 수 있도록 불포화 알킬 사슬 구조를 보여라. 이 때 이중 결합의 구조(시스 혹은 트랜스)는 고려할 필요가 없다.



문제 29: 타미플루 합성

시킴산은 생합성에서 중요한 중간체일 뿐 아니라 다양한 가치있는 의약품으로 전환할 수 있는 유용한 키랄 시약이다. 그 이유는 시킴산에 몇 개의 키랄 탄소들이 있기 때문이다.

타미플루는 지금 인플루엔자바이러스의 전파를 막아주는 특별한 약이고 이것은 자연에 존재하는 스타아니스라는 식물로부터 얻어지는 시킴산으로부터 합성할 수 있다. 부분적인 합성 과정이 아래에 나와 있다.



- 위 과정의 a, b, c, d, e와 f의 변환과정에 필요한 화학시약들을 보여라.
- b의 변환과정에 대한 반응 메카니즘을 보여라.
- 중간체 A의 분자구조를 그려라.
- 타미플루의 분자구조에는 몇 개의 입체이성질체들이 가능한가?



문제 30:

C_4H_8 이성질체의 핵자기 공명(NMR) 스펙트럼

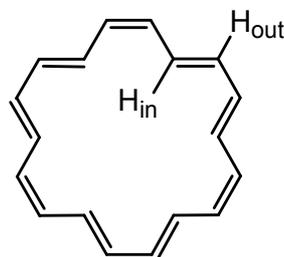
C_4H_8 에는 6 개 이성질체가 있다.

- 모든 이성질체의 구조식을 그려라.
- 이성질체 중 하나는 양성자 NMR 스펙트럼에서 단지 하나의 단일항 피크를 보인다. 이 이성질체를 명명하라.
- 이성질체 중 하나는 양성자 NMR 스펙트럼에서 두 개의 단일항 피크를 보인다. 이 이성질체를 명명하라. 또한 두 피크들의 면적비를 예측하라.

문제 31:

[18]아눌렌(annulene)의 핵자기 공명(NMR) 스펙트럼

[18]아눌렌은 18 개 탄소 원자를 가진 방향족화합물이다. 아눌렌 분자는 6 내부 수소(H_{in})와 12 개 외부 수소(H_{out})가 있는 거의 평면구조를 보여준다. 213K 와 383K 에서 [18]아눌렌의 1H NMR 스펙트럼들은 그림 1 과 같다.



[18]annulene

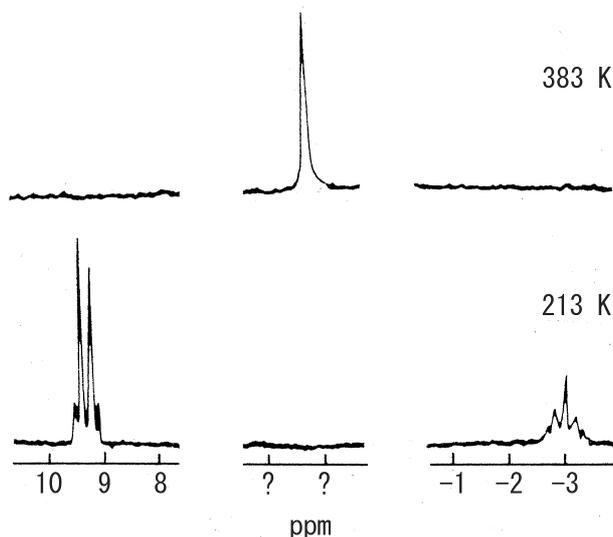


Fig.1

- 213K 스펙트럼에서 9.3ppm 과 -3.0ppm의 피크의 면적 비를 예측하라.
- 213K 스펙트럼에는 두 개의 다중항 피크가 있지만 383K에서는 단일항 피크만 있는 이유를 설명하라.
- 383K에서 얻은 스펙트럼의 단일항 피크의 위치를 예측하라.



실험 문제



고급수준 영역

실험

1. 합성 기술: 거르기, 침전의 건조, 얇은층 크로마토그래피(TLC, thin layer chromatography)
2. 섞이지 않는 용매로 추출하는 실험의 이론 및 실험

안전

- 실험에 사용하는 물질의 안전 (S)과 위험 (R) 구절은 각 문제에 주어져 있다. 각 구절의 의미는 규정의 부록 B에 나와 있다.
- 실험은 능숙한 감독이 있는, 적절하게 갖추어진 화학실험실에서만 하도록 설계되어 있다.
- 감독관은 안전 유의 사항을 반드시 전해야 한다. 중요한 유의 사항이 아래 나와 있다.
 - ✓ 적절한 방법으로 눈과 신체를 보호하라.
 - ✓ 절대 입으로 피펫을 빨지 마라.
 - ✓ 지시된 대로 환기 장치를 사용하라.
- 폐기 과정은 예비문제에 포함되어 있지 않다. 각 국가별 규정을 따라라.



문제 32:

콜로이드 적정: 폴리음이온(polyanion)을 이용한 양이온 계면활성제 적정

콜로이드 적정은 1948 년 일본의 히로시 테라야마가 개발하여 처음 제안하였다. 콜로이드 적정은 전하를 띤 콜로이드 (전하를 띤 고분자, 폴리양이온과 폴리음이온)와 역전하를 띤 콜로이드 (전하를 띤 고분자나 콜로이드를 형성할 수 있는 분자)사이의 상호작용에 기반한다. 콜로이드 적정에 사용되는 반응에는 탁한 부유물을 일으키는 빠른 침전반응이 수반된다. 양전하와 음전하가 같을 때 침전반응은 완결된다. 콜로이드 적정의 종말점은 콜로이드와의 상호작용에 의한 염료의 색 변화로 검출한다. 염료는 보통 콜로이드 표면에 흡착과 탈착을 하면서 콜로이드와 결합한다. 콜로이드 적정은 계면활성제와 같은 다양한 콜로이드 화학종의 정량분석과 토양입자와 부식산과 같은 중성 콜로이드의 전하를 측정하는 데에도 이용될 수 있다.

이 실험에서 폴리황산비닐포타슘 [potassium poly(vinylsulfate), PVSK] 표준용액을 이용하여 양이온성 계면활성제, 염화벤질디메틸테트라데실암모늄 (benzyltrimethyltetradecylammonium chloride)의 양을 측정한다. 종말점은 브로모클로로페놀블루(bromochlorophenol blue, BCPB)를 이용하여 검출한다. BCPB 는 초기에 양이온성 계면활성제와 결합하였다가, 종말점에서 양이온성 계면활성제를 내어놓고 PVSK 와 완전히 반응하면서 색 변화가 일어난다.

시약

- 0.25 mol L⁻¹ 아세트산
- 염화벤질디메틸테트라데실암모늄 (제피라민, 제프; 5×10⁻⁵ 부터 8×10⁻⁵ mol L⁻¹ 까지 농도범위면 좋음)
- 브로모클로로페놀 블루(BCPB; 지시약)*
- 0.0025 mol L⁻¹ 폴리황산비닐 포타슘 (PVSK; 적정시약)**
- 0.01 mol L⁻¹ 염화나트륨(NaOH)
 - * 적정량의 BCBP 를 녹인 0.01 mol L⁻¹ NaOH 용액 5 mL 를 물 200 mL 로 희석하여 만든다.
 - ** 농도는 단량체 단위, C₂H₃SO₄K 로 존재하는 것으로 정의한다. 당량은 162.2, 공급한 PVSK 의 순도(에스테르화 정도)는 100%이다.



유리기구

- 비커 (300 mL)
- 뷰렛 (25 mL)
- 코니칼 비커 (200 mL)
- 부피 피펫 (10 mL)

실험과정

- (1) 0.048 g 의 BCPB 를 0.01 mol L⁻¹ NaOH 용액 5 mL 가 들어있는 300 mL 비커에 넣고 녹인 다음, 200 mL 의 물로 희석한다. BCPB 의 최종농도는 ~4×10⁻⁴ mol L⁻¹ 이다.
- (2) 약 1.0×10⁻⁴ mol L⁻¹ 의 제프 시료용액(10mL)를 부피피펫으로 정밀하게 분취하여 코니칼 비커에 넣는다; 그런 다음 0.25 mol L⁻¹ 아세트산 1mL 와 BCPB 용액 1mL 를 가한다. 시험지로 용액의 pH 를 점검한다. pH 가 약 3.3 을 나타내지 않으면 아세트산이나 NaOH 용액을 넣어 pH 3.3 이 되도록 한다.
- (3) 초기 색깔은 푸른색이다. 계속 저어주면서 시료용액에 PVSK 표준용액을 주의하면서 떨어뜨린다. 종말점에 다다르기 전 용액이 약간 뿌옇게 될 것이다. 용액이 뿌옇게 되면 PVSK 표준용액표준을 서서히 가한다. 종말점에서 색깔이 노란색으로 변한다.
- (4) 첨가한 PVSK 용액의 부피를 읽는다.

질문

1. 제프 농도(mg L⁻¹)를 계산하라. PVSK 의 단량체 대 제프의 반응비는 1:1 이다.
2. 종말점에 가까워지면서 용액이 뿌옇게 되는 이유는 무엇인가? 종말점에 도달하면 용액이 투명해지는 이유는 무엇인가?

물질		R	S
아세트산	0.25 mol L ⁻¹	10-35	23-26-45
염화벤질이메틸사테실암모늄 (제피라민)	~5-8×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ 수용액	21/22-34-50	36/37/39-4 5-61
브로모클로로페놀 블루 (BCPB)	고체	없음	없음
폴리황산비닐 포타슘 (PVSK; 혹은 폴리황산비닐 포타슘 염	0.0025 mol L ⁻¹ 수용액	36/37/38	26-36
수산화나트륨	수용액	35	26-37/39-4 5



문제 33:

EDTA 적정에 의한 아연-알루미늄 합금 분석

주합금원소로 알루미늄과 아연을 함유한 합금은 산업용으로 일본에서 개발되었다. 가장 유명한 예 - 초-수퍼 듀랄루민 “7050”은 항공기 제작에 사용하는 가장 강한 알루미늄 합금이다. 최근 흥미로운 기계적 특성을 가진 새로운 아연-알루미늄 합금이 개발되었다. 이 합금은 상온에서는 고체로 존재하지만 적당한 기계적 장력을 주면 마치 녹말시럽과 같이 쉽게 퍼진다. 이런 특성은 지진으로부터 건물을 보호하는 고성능, 준 영구적인 내진용 댐퍼로 사용하는 것을 포함하여 합금의 산업적 이용이 용이하게 하는 “초-가소성”으로 알려져 있다. 이 독특한 특성은 질량기준으로 7%-50% 알루미늄을 함유한 합금 결의 고운 미세구조에 기인한다.

조성은 이와 같은 고급 합금을 개발하는데 있어서 기초 변수이다. 이런 종류 합금의 조성을 추정하려는 이 실험에서 용해된 합금 시료 모방 용액으로 실험할 것이다; 이 용액은 30-35 mg 아연과 10-15 mg 알루미늄을 함유하고, 염산으로 pH 1 이 되도록 산성화한 것이다. 킬레이트제인 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)를 사용한 적정으로 시료용액 중 Zn^{2+} 과 Al^{3+} 농도를 결정해야 한다. 가리움(masking) 및 역적정 기술이 포함될 수 있다.

시약

- 테스트용액 (위에서 기술한 대로 준비됨)
- 0.1 mol L^{-1} 아세트산 용액
- 플루오르화 암모늄
- 0.01 mol L^{-1} 에틸렌디아민-*N,N,N',N'*-테트라아세트 산, 이소뉘염, 이수화물 (EDTA2Na $2H_2O$) 표준용액 (정확하게 제조)
- 10% (w/v) 헥사메틸렌테트라아민(헥사민) 용액
- 0.1% 메틸오렌지 (MO) 용액
- 0.1% 자일렌오렌지(XO) 에탄올/물 (20/80) 용액
- $0.01 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+}$ 표준용액 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 이용하여 정확하게 제조)

기구와 유리기구

- 뷰렛 (25 mL, 1 받침)
- 삼각플라스트 (200 ml \times 5)
- 가열판 \times 1
- 자석 젓개 \times 1



- 파스퇴르 피펫 (드로퍼) × 4
- 피펫 (10 mL × 2, 30 mL × 1)
- 안전 밸브 × 1
- 자석 막대 (테프론으로 코팅된 것) × 4

실험과정

- (1-1) 시료용액 10 mL 를 피펫으로 200mL 삼각플라스크에 넣고, 플라스크에 자석막대를 넣는다. 용액을 자석 젓개 위에서 젓기 시작하면서 MO 지시약 몇 방울을 가한다. 0.01 mol L⁻¹ EDTA 표준용액 30 mL 를 가한다. 혼합물의 pH 를 맞추기 위해 MO 지시약이 붉은색에서 오렌지색으로 약간 변화할 때까지 10% 헥사민 용액을 플라스크에 방울방울 가한다. 플라스크를 가열판에 올리고, 혼합물을 수분간 끓인다; 그런 다음 혼합물을 냉각하기 위해 얼음 통에 넣는다. 플라스크를 냉각 후 플라스크를 자석 젓개 위에 올리고 혼합용액에 XO 지시약 몇 방울을 가한다.
- (1-2) 다음과 같이 하여 pH 를 대략 5.5 에 맞춘다: 혼합물을 서서히 저어주면서 XO 지시약이 노랑에서 약간 자줏빛을 띠 때까지 헥사민 용액을 플라스크에 방울방울 떨어뜨린다. 그 다음 0.01 mol L⁻¹ Zn²⁺ 표준용액을 이용하여 색깔이 자주색이 될 때까지 혼합용액을 적정한다. 1-2 단계에서 사용한 적가액의 부피를 “A” mL 라 한다. (주의: 적정한 용액을 버리지 마라; 2-1 과정에서 계속 적정하는데 필요하다.)

주의:

종말점에 가까이 감에 따라 용액의 색이 노랑에서 자주색으로 점진적으로 변화하므로 종말점을 결정하는 것이 약간 어렵다. 용액이 자주색에 가까워지면, 뷰렛의 눈금을 읽고 적가액을 한 방울 더 가한다; 만약 인지할만한 색 변화가 있으면 뷰렛의 눈금을 다시 읽고 한방울 더 떨어뜨린다. 적가액 한 방울을 더했을 때 더 이상의 색변화가 없을 때까지 이 과정을 반복한 다음 뷰렛의 마지막 눈금값을 기록한다. 만약 EDTA 가 여전히 남아있다면, 노랑색으로 다시 되돌아 갈 것이다; 적어도 1분 이상 자주색을 유지할 때까지 적가액을 더 가한다.

- (2-1) 약 1.0 g NH₄F 를 1-1 단계에서 적정한 혼합물에 넣고, 혼합물이 끓을 때까지 가열판 위에서 가열한다; 가열하면 혼합물의 색이 노랑색으로 되돌아 감을 명심하라. 플라스크를 얼음통에 담그고, 혼합물이 식은 다음 플라스크를 자석 젓개 위에 올린다. 냉각 후 투명한 노랑색이 사라지면 다시 색이 나타날



때까지 0.1 mol L^{-1} 아세트산 용액을 방울방울 가한다. 다음, $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ 표준용액을 이용하여 혼합물을 다시 적정한다. 2-1 과정에서 소비된 적가액의 부피를 “B”라 한다.

질문

- 1-1 과 1-2 단계 에서 pH 를 대략 3.5 와 5.5 로 단계적으로 조절하는 이유는 무엇인가? 금속-EDTA 와 금속-수산화 착물 각각의 안정성의 차이를 고려하여 그 이유를 설명하라.
- 2-1 단계에서 혼합물에 플루오르화 암모늄을 가하는 것은 무슨 작용을 하는가?
- 각 적정의 결과(A 와 B)를 기초로, 시료 용액 중 Al^{3+} 와 Zn^{2+} 이온 농도를 계산하기 위한 식을 세워라.
- 시료 용액 중 Al^{3+} 와 Zn^{2+} 이온 농도(mol L^{-1})를 계산하라.
- Al 과 Zn 만 함유한 합금이라고 가정하고, 합금의 질량 백분 조성을 계산하라.

물질		R	S
아세트산	0.1 mol L^{-1} 수용액	10-35	23-26-45
플루오르화 암모늄		23/24/25	26-45
에틸렌디아민- <i>N,N,N',N'</i> -테트라아세트산, 이소뿔염, 이수화물	0.01 mol L^{-1} 수용액	없음	없음
헥사메틸렌테트라아민	10% 수용액	11-42/43	16-22-24-37
메틸오렌지	0.1% 수용액	25	45
에탄올	액체	11	7-16
자일레놀오렌지	0.1% 에탄올 (20%) / 수용액	없음	없음
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol L^{-1} 수용액	22-41-50/53	22-26-39-46-60-61



문제 34: 요소-과산화수소 제법

과산화수소(H_2O_2)는 온화한 반응조건에서 다양한 무기 및 유기 화합물들을 산화시킬 수 있어 산업계 특히 화학산업에서 널리 사용되고 있다. H_2O_2 는 그 분해생성물이 오직 물뿐이므로 친환경 산화제이기도 하다. 수소결합을 통한 과산화수소와 요소의 복합체는 과산화수소의 유용한 ‘고체 형태’(요소-과산화수소, urea-hydrogen peroxide, UHP)이다. UHP는 과산화수소수처럼 값싸고 안전한 산화제이다. 또한 UHP는 안전한 고체이므로 과산화수소수보다 사용하기 편리하다.

이 실험에서 요소와 과산화수소수를 섞어 UHP를 만든다. UHP는 느린 증발을 통해 흰색 침상(바늘형) 결정으로 얻어진다. 과산화수소 함량은 과망간산 칼륨을 사용한 산화환원 적정으로 결정한다.

시약

- 30% 과산화수소
- 이산화망간
- 0.02 mol L^{-1} 과망간산 칼륨 표준용액
- 요소

유리 기구 및 장치

- 비커 (100 mL)
- 뷰렛 (25mL)
- 원뿔형(conical) 플라스크 (300 mL)
- 삼각 플라스크 (10 mL)
- 거름종이
- 눈금피펫
- 시험관
- 부피플라스크 (100 mL)
- 부피(volumetric) 피펫 (10 mL)
- 가열기 위의 수조
- 20 cm 짜리 시계 접시



실험방법

- (1) 부피피펫을 이용하여 30% 과산화수소수 3.4 mL 를 10 mL 삼각 플라스크에 넣고 1.2 g 요소를 더한다.(과산화수소:요소 = 3:2 몰비) 수조의 물을 60°C로 가열한다 (요소의 가수분해를 피하기 위해 온도 조절에 유의하라). 수조에 반응 혼합물이 담긴 삼각 플라스크를 넣고 무색의 투명한 용액이 될 때까지 수분간 가열한다. 느린 증발을 유도하기 위해 용액을 시계접시에 옮겨 놓는다.
- (2) 용액으로부터 점차적으로 침상 결정이 자랄 것이다. 결정이 완결된 후에 침상 결정을 거름종이에 담아 수분을 제거하고 결정의 무게를 잰다.
- (3) 약 0.1g 결정을 시험관에 넣고 물을 더한다. 시험관에 극미량의 이산화망간을 넣고 산소 거품의 발생을 확인한다.
- (4) 약 0.62 g 결정을 정확하게 무게를 재어 100 mL 비커에 넣는다. 50 mL 물을 넣어 결정을 용해시킨다. 용액을 100 mL 부피 플라스크에 넣고 100 mL 표시선까지 물로 묽힌다. 이 용액 10 mL 를 피펫으로 뽑아 300 mL 원뿔형 플라스크에 넣는다. 물 200 mL 와 묽은 황산(10%) 20 mL 를 더한다.
- (5) 이 용액을 연한 분홍색이 15 초간 지속될 때까지 0.02 mol L⁻¹ 과망간산 칼륨 표준 용액으로 적정한다. 이 때, 이산화망간의 형성을 막기 위해 0.02 mol L⁻¹ 과망간산 칼륨 표준 용액을 가급적 천천히 가하도록 한다. 바탕 시험으로, 요소-과산화수소 결정 없이 같은 적정을 수행해야 한다.

질문

1. 결정에 있는 과산화수소 함량(질량%)를 계산하라.
2. 반응에 대하여 계수 맞춘 화학 반응식을 써라.
3. 요소-과산화수소의 이론적 수득량을 계산하라.
4. 퍼센트 수율을 계산하라.

물질		R phrases	S phrases
과산화수소	30% 수용액	22-41	26-39
이산화망간	고체	20/22	25
과망간산 칼륨	0.02 mol L ⁻¹ 수용액	51/53	61
요소	고체	제시되지 않음	제시되지 않음

문제 35:

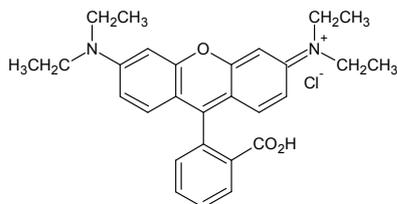
얇은막 크로마토그래피(TLC)를 사용한 염료 혼합물 분리

고대부터 유기염료는 옷이나 가죽에 염색하는데 사용되어 왔으며, 다양한 종류의 식물과 동물이 자연염료의 원료로 사용되어 왔다. 염료를 추출 분리하는 것과 함께 염색 과정 그 자체도 복잡한 화학공정이다. 첫 번째 인조(합성) 유기염료는 마우베인으로 19 세기 말에 만들어졌다. 그 이후에 수천 가지 합성 염료들이 염색 이상의 확장된 다양한 목적으로 사용되어 왔다. 여기에는 CD, DVD 와 같은 디지털 사진-기록 매체를 위한 필수불가결한 내용이 포함된다. 염료 용액의 겉보기 색은 염료 분자들에 의해 골라지는 빛의 흡광에서 결정된다. 투명한 용기에 담긴 염료용액을 흰 배경에서 볼 때 그 흡수에 의한 보색을 볼 수 있다. 이 실험에서는 염료에 관한 기초 원리와 혼합물에서 각 염료들을 구분하고 분리하는 과정들을 배운다.

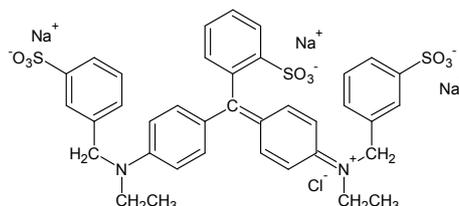
시약

- 유기염료들(각각 염료의 이름을 생략함)

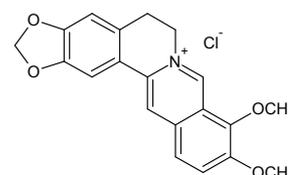
A



B



C



- 메탄올
- 전개용매 [메탄올과 물의 혼합물(90/10=부피/부피)]

유리기구

- 유리 모세관
- 얇은막 크로마토그래피(TLC, thin layer chromatography) 판



코드	고정상
P-1	옥터데실실릴 리간드로 개질된 실리카
P-2	음이온교환 리간드로 개질된 실리카
P-3	양이온교환 리간드로 개질된 실리카

- 뚜껑이 있는 넓은 입구의 병 (전개 병)(x3)
- *만약 P-2 와 P-3 판들이 이용가능 하지 않을 경우 개질 실리카와 칼슘설페이트($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$; 고정체)(순수한 칼슘설페이트 대신에 칼슘설페이트가 섞인 실리카겔을 사용할 수 있다). 보통 개질 실리카겔과 메탄올과 물의 (2/18) 혼합물을 섞고 전기믹서기를 사용하여 골고루 혼합하라. 유리판에 그 슬러리를 펴서 바른다. 건조하고 110-130 °C 에서 활성화시킨다.

실험과정

연필을 이용하여 실리카겔 판 끝에서 위로 10mm 에 출발선을 긋는다.

- (1) 클로마토그래피의 출발점으로 엑스 표시를 그린다.
- (2) 유리모세관을 이용하여 시료 용액을 조금 뽑아내고 출발점들 중 하나에 가볍게 찍는다. 그리고 필요하면 그 점을 드라이기로 말린다. 시료를 작은 점에 농축시키기 위해 몇 번 반복한다. 이 때 지름은 2mm보다 적게 한다.
- (3) 전개용매를 각 넓은 입구의 병으로 높이가 약 5mm 되도록 붓는다.
- (4) 뚜껑을 덮고 용매의 증기로 병이 포화가 될 때까지 몇 분간을 기다린다.
- (5) 한 병의 뚜껑을 열고 TLC판의 위쪽 끝을 집게로 집는다. TLC판을 병에 두고 판의 바닥이 용매에 잠기도록 둔다. 그리고 판의 위쪽이 병의 벽쪽에 기대게 한다. 용매는 똑바로 전개되어야 한다.
- (6) 용매의 제일 위선이 TLC판의 위쪽 끝에서 아래로 약 10mm에 도달하면 전개를 끝낸다.
- (7) TLC판을 밖으로 꺼내는 즉시 전개용매가 올라간 선을 연필로 표시한다.
- (8) 점들의 모양과 색깔을 기록한다.
- (9) 다른 TLC판도 같은 단계로 전개시킨다.

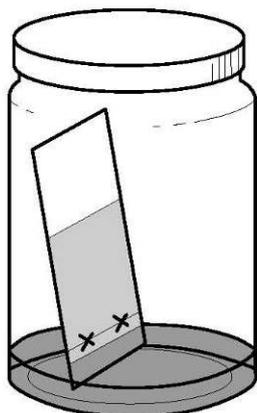


그림 35.1 뚜껑있는 병에 둔 TLC 판

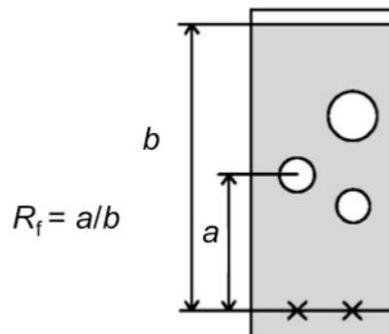


그림 35.2 TLC 판과 전개된 점들

질문

I. TLC 결과

1. TLC 판에 기록된 점들로부터 각 판 위의 각 염료들의 R_f 값을 계산하라.

$$R_f = a/b$$

a = 출발점으로부터 시료 점의 중심까지의 거리

b = 출발점으로부터 전개용매의 끝까지의 거리

2. TLC 판 표면의 성질과 구조식에서 예상되는 분자의 성질(산성 또는 염기성 그리고 친수성 또는 소수성)을 고려하여 염료 A, B, C의 색깔을 결정하라.
3. 그 결론에 도달한 과정을 정확하게 설명하라.

II. 흡수스펙트럼들

염료 용액의 겉보기 색은 염료 분자의 선택적 빛의 흡수에 의해 결정되며, 염료의 가시광선 흡수 스펙트럼들로부터 염료에 대한 많은 정보를 얻을 수 있다. 다음 그림은 10mm 광학경로 길이를 가진 큐벳을 사용하여 염료들 A-C 중 하나의 $3.30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 용액으로 측정된 흡수 스펙트럼을 보여준다. 최고의 흡광도(0.380)은 545nm 에서 관찰되었는데 이것은 노랑-녹색 빛의 파장에 해당된다.

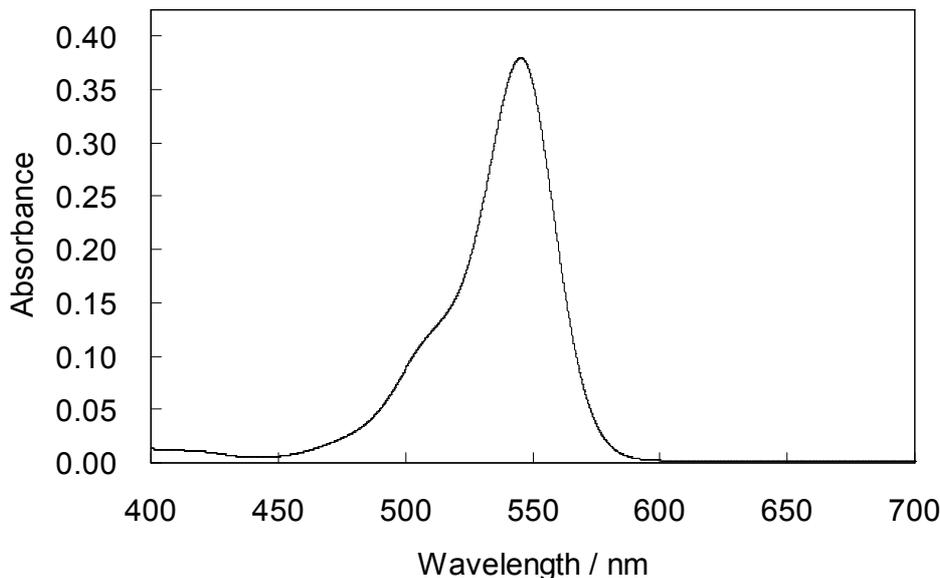


Fig. 35.3 한 염료의 흡수스펙트럼

다음은 빛의 흡수 현상과 비어-람버트의 법칙에 관한 질문이다.

- 545nm 에서 염료의 몰흡광계수를 계산하라.
- 545 와 503 nm(503nm 에서 흡광도가 0.100)에서 염료용액의 투과도를 계산하라. 다음에 염료용액을 50%로 묽힌 경우에 각 파장에서 % 투과도를 계산하여라. 이 결과들을 비교하여, 광원의 어느 파장이 염료의 농도 변화에 대하여 투과도가 더 민감하게 변하는지를 예측하라.
- 원래 염료 농도 용액을 30mm 의 경로 길이를 가진 용기를 이용하여 스펙트럼을 관찰할 때 545nm 에서 관찰되는 흡광도와 투과도를 계산하라.

물질		R	S
메탄올	액체	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
실리카	고체	목록에 없음	목록에 없음
옥타데실실릴 리간드로 개질된 실리카 (ODS-개질된 실리카)	고체	목록에 없음	22-24/25
음이온 교환 리간드로 개질된 실리카	고체	36/37/38	26
양이온 교환 리간드로 개질된 실리카	고체	34	26-36/37/39-45
염료 A	고체	22-41	26-39
염료 B	고체	68	36/37
염료 C	고체	목록에 없음	목록에 없음

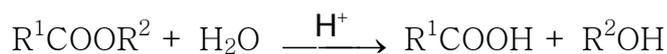


문제 36:

고체산 촉매에 의한 에틸아세테이트의 가수분해

촉매는 효율적 화학변환에 중요한 물질이다. 오늘날 약 90%의 화학공정에서 촉매를 사용한다. 대규모 촉매 공정이, 예컨대 원유 정제와 석유화학과정에서 사용된다. 석유화학에서 종종 황산과 같은 잘 용해되는 액체산들이 균일계 촉매로 사용된다. 그러나 액체산들은 회수하기 어렵기 때문에 용해되지 않는 고체산들을 친환경 공정에서 사용하려고 한다.

다양한 고체 물질들은 액체에 H^+ 이온들을 내놓을 수 있으며, 이런 물질들을 고체산 촉매로 사용할 수 있다. H^+ -형태 양이온-교환수지는 고체산의 전형적 예이다. 이 실험에서는 에틸아세테이트의 가수분해를 위한 H^+ -형태 양이온-교환수지 촉매작용을 알아볼 것이다.



시약

- Amberlyst[®]-15 (H^+ 형태, 건조됨)
- 에틸 아세테이트 (반응물)
- 페놀프탈레인 (에탄올/물 (1/1)의 0.5 wt.% 용액)
- 0.02 mol L^{-1} 수산화 나트륨(NaOH) 표준 용액 (정확하게 측정된 농도)

기구와 유리기구

- 뷰렛 (25 mL)
- 엘런마이어 플라스크 (100 mL × 6)
- 유리 바이얼 (10 mL × 6; 반드시 건조)
- 적정 피펫 (5 mL)
- 자성으로 젖는 장치
- 젖는 막대
- 파스퇴르 피펫 (점적기)
- 환류 응축기
- 실리콘 마개
- 온도계
- 삼목-플라스크 (250 mL)
- 부피채는 피펫 (1 mL and 3 mL)
- 수조

실험과정

- (1) 아래 Fig. 36.1.에 나타난 것처럼 실험 장치를 만들어라. 반응시약들을 막히지 않은 목 쪽으로 넣을 것이다.
- (2) 물(100 mL)와 Amberlyst-15(1.0 g)을 삼목-플라스크에 넣어라. 그 후 가열하고 그 용액을 저어라.
- (3) 그 용액이 60 °C 일정 온도를 유지할 때 에틸아세테이트(5mL)를 플라스크에 넣어라. 이 때가 반응이 시작되는 시간이다.
- (4) 여섯 개의 엘렌마이어 플라스크를 찬물(50mL)로 채우고 페놀프탈레인 몇 방울을 각 플라스크에 넣어라. 그리고 상온으로 유지시킨다.
- (5) 0.3 mol L⁻¹ NaOH 용액을 25-mL 뷰렛에 채운다.
- (6) 반응이 시작된 후 10 분 후 촉매를 가라앉게 하기 위한 젓기를 멈추어라. 그리고 약 5 mL 용액을 정량 피펫을 사용하여 유리바이얼에 옮긴다. 즉시, 3 mL 그 용액을 부피재는 피펫으로 물이 채워진 엘렌마이어플라스크에 옮긴다. (실험 기술 수준에 따라 직접 그 용액을 반응용기에서 엘렌마이어플라스크로 옮길 수 있다) 다시 그 용액을 저어라.
- (7) 반응이 시작한 이후 10 분 간격으로 60 분이 될 때까지 (6)의 과정을 반복하여라. 그 다음 적정을 하기 위해 엘렌마이어플라스크에 5 개 시료를 유사한 방법으로 준비하라.
- (8) NaOH 용액으로 6 개 시료를 적정하라. 적정 전에 완전한 에틸아세테이트의 가수분해를 하는데 필요한 NaOH 용액 양을 계산하는 것이 좋다.

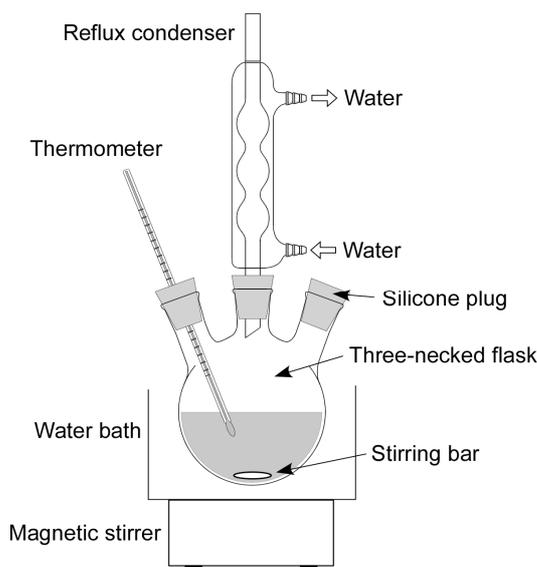


Fig. 36.1 실험 장치.



분석

1. 각 반응시간 t 에서 용액 속 초산의 농도는 C_t 로 정의되는데, 적정 결과로부터 이를 결정하라. 에틸아세테이트의 밀도는 0.900 g cm^{-3} 이다.
2. t 에 대하여 $\log_{10} \frac{C_c}{C_c - C_t}$ 를 도식하라. 여기서 C_c 는 가수분해가 완전히 일어날 때 예상되는 농도이다.
3. 이 도식에서 1 차 속도상수를 계산하라.

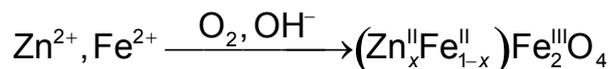
물질들		R	S
에틸아세테이트	액체	11-36-66-6 7	16-26-33
Amberlyst [®] -15	고체(작은 알갱이)	36	26-36
페놀프탈레인	에탄올/물 (1/1)의 0.5 wt.% 수용액	10	7-16
수산화 나트륨	0.3 mol L ⁻¹ 수용액	36/38	26



문제 37: 아연 페라이트(ferrite) 합성

두 일본인 가토(Yogoro Kato)와 다카이(Takeshi Takei)가 1930 년 처음으로 페라이트를 개발하였다. 페라이트는 MFe_2O_4 로 표시되는, 2 가 금속(M) 양이온과 Fe(III)의 자기성 혼합 산화물이다. 페라이트의 대표적 예는 $M^{2+} = Fe^{2+}$ 인 Fe_3O_4 이고, 그 외에도 많은 2 가 양이온이 Fe^{3+} 양이온과 페라이트를 만들 수 있다. 오늘날 페라이트는 전자공학에서 사용되는 매우 중요한 자기성 재료이다.

또한 페라이트는 폐수 처리에서도 중요한데, 이 때 페라이트는 중금속 양이온을 제거하는데 사용된다. 이는 페라이트의 합성 과정과도 관련이 있다. 페라이트는 산화 조건에서 pH 와 온도를 조절하여 M^{2+} 와 철 양이온(Fe^{2+} 와/또는 Fe^{3+})을 포함하는 용액에서 습식 침전 기술로 쉽게 만들 수 있다. 이 실험에서 Zn^{2+} 와 Fe^{2+} 용액으로부터 페라이트 일종인 $ZnFe_2O_4$ 를 만든다.



시약

- 아세트산-아세트산나트륨 완충 용액 (pH 4)
- 황산철(II) 7 수화물 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)
- 수산화나트륨 (2 mol L^{-1} 용액)
- 황산아연 7 수화물 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)

유리 기구 및 장치

- 공기펌프(유속 100 mL min^{-1})와 튜빙
- 뷰흐너 깔때기
- 삼각 플라스크 (200 mL)
- 유리 마이크로화이버 깔때기 (약 0.3 m 의 입자까지 잡을 수 있는 것)
- 눈금피펫 (2 mL)
- 가열자성교반기
- 자석
- pH 종이 (pH 7-11 을 가늠할 수 있는 것)
- 자기성 젓개 (stirring bar)
- 온도계
- 감압 플라스크
- 집게

실험방법

- (1) 그림 37.1 과 같이 실험장치를 만든다.
- (2) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2.0 g)을 삼각플라스크에 있는 물(40 mL)에 녹인다.
- (3) 용액을 젓기 시작한다.
- (4) 용액에 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g)를 넣고 용해시킨다. .
- (5) 그림 37.1 을 참고하여 유리관을 통해 공기를 주입하기 시작한다.
- (6) 온도가 65~75°C가 될 때까지 용액을 가열한다. 약 6 mL 의 수산화나트륨 용액을 가하여 용액의 pH 가 9~11 이 되도록 한다. 필요하다면, 용액의 pH 가 9~11 이 될 때까지 수산화나트륨 용액을 더 가한다. pH 가 완전히 조정된 시간이 반응 시작 시간이다.
- (7) 용액의 온도를 원래대로 유지하면서, pH 9~11 을 유지하도록 수산화나트륨 용액을 적당한 간격으로 가한다. 침전의 색이 점차적으로 검게 변할 것이다
- (8) 반응 시작 한 시간 후에 젓기, 공기 주입, 가열을 모두 멈춘다.
- (9) 플라스크 바깥 벽면에 자석을 대어 침전이 자석에 끌리는지 확인한다.
- (10) 유리 마이크로화이버 깔때기를 사용하여 감압 여과로 침전을 분리한다. 침전을 적절하게 회수한다(플라스크에 붙어있는 미세입자는 회수하기 어려울지 모른다.)
- (11) 아세트이트 완충용액(50 mL)으로 침전을 씻는다.
- (12) 물로 침전을 씻고 80°C 공기 오븐에서 침전을 말린다.
- (13) 침전의 무게를 잰다.

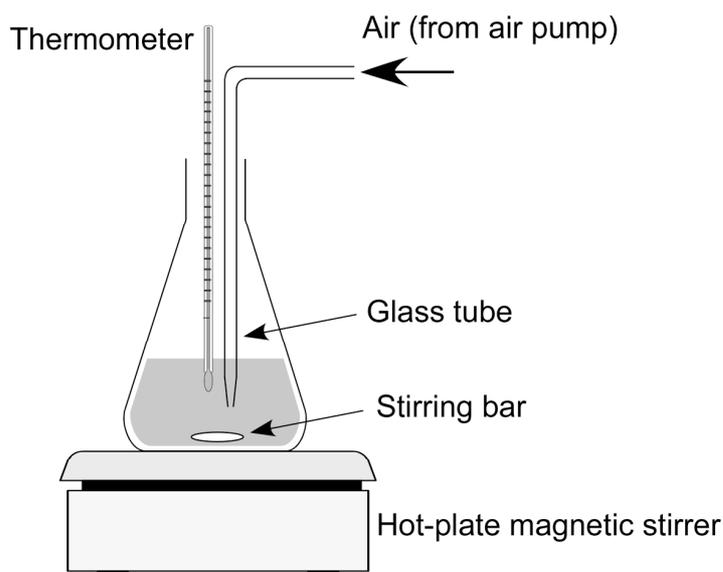


Fig. 37.1 실험 장치

질문

1. g 단위로 페라이트의 수득량을 계산하라.
2. 페라이트의 퍼센트 수율을 계산하라.
3. 반응하지 않은 Fe(II)와 Zn 이온을 감지하기 위해서 씻는 과정인 (11)에서 어떤 분석 기법을 사용할 수 있는가?
4. 다음 중 Zn^{2+} (이온 반지름 0.074 nm) 와 유사하게 페라이트를 만들 수 있도록



Fe^{3+} 이온과 침전할 수 있는 화학종을 골라라(괄호 안 값은 양이온의 이온 반지름이다.):

Al^{3+} (0.051 nm), Ba^{2+} (0.134 nm), Ca^{2+} (0.099 nm), Cs^{+} (0.167 nm), Cu^{2+} (0.072 nm), Hg^{2+} (0.110 nm), Mg^{2+} (0.066 nm), Ni^{2+} (0.068 nm)

물질		R	S
아세트산-아세트산나트륨 완충용액 (pH 4)	액체	제시되지 않음	제시되지 않음
황산철(II) 7 수화물	고체	22	36/37/39
수산화나트륨	2 mol L ⁻¹ 수용액	34	26-37/39-45
황산아연 7 수화물	고체	22-41-50/53	22-26-39-46 -60-61

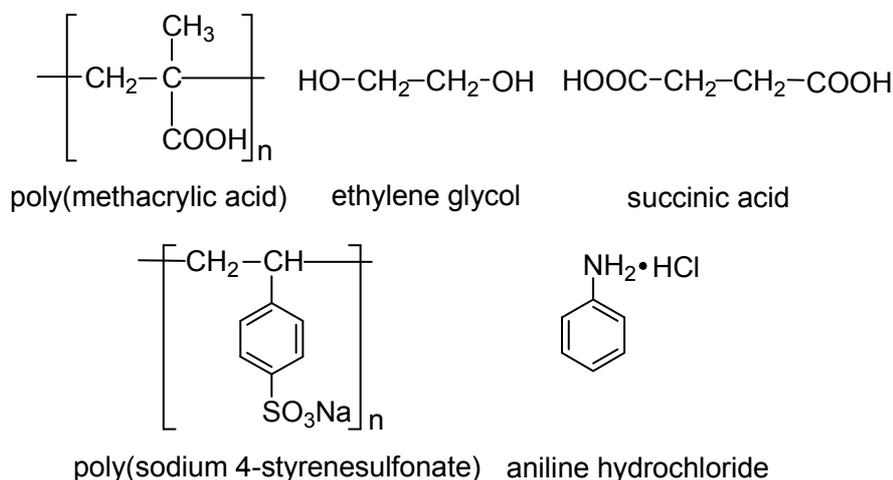
문제 38:

정성분석을 통한 고분자와 작은 유기분자 확인

종종 무기 또는 유기화합물의 정성분석을 위해 간단한 화학 시험법들을 사용한다. 미지 화합물을 확인하기 위해서는 폭넓은 화학 지식이 필요하다. 무기화합물의 확인하려면, 미지 화합물을 산-염기, 그리고/또는 산화환원반응, 때로는 침전형성 반응을 일으키는 시약들에 대한 각 화합물의 반응을 통해 분류한다. 유기화합물에 대해서는 분자에 있는 작용기의 화학 반응들을 확인 목적에 사용한다. 고분자에 대해서는 거대분자의 부가적인 효과 특성을 확인에 고려해야 한다.

각 반복단위에 작용기 A 를 가진 고분자 용액이 작용기 B 를 가진 화학적으로 상호보완적인 고분자 용액과 섞이는 경우를 생각해보자. 이 때 A 와 B 사이에는 인력이 있다고 가정하자. 반복단위의 수가 매우 크기 때문에 고분자 고유의 분자간 인력은 작은 분자 사이의 인력보다 더 강하다. 이런 고분자들을 결합하면 고분자-고분자 복합체를 형성한다. 이 복합체는 보통 각 고분자들보다 더 낮은 용해도를 보이며, 복합체의 침전들이 종종 볼 수 있다.

이 실험에서 5 개 미지 수용액(A-E)이 주어진다. 각각에는 아래 화합물 중 하나가 들어있다(모든 화합물들이 사용됨). 다음 실험을 수행하고 질문에 답하라.



시약

- 무수 탄산 나트륨 (작은 알갱이)
- 0.5 mol L⁻¹ 아닐린 염산염 용액
- 0.5 mol L⁻¹ 에틸렌글리콜용액
- 폴리(알릴아민염산) (MW = 56,000) 용액 (단량체 단위농도 : 0.1 mol L⁻¹)
- 폴리(에틸렌옥사이드) (MW = 400,000) 용액 (단량체 단위농도: 0.1 mol L⁻¹)



- 폴리(메타아크릴산) (MW = 100,000) 용액 (단량체 단위농도: 0.1 mol L^{-1})
- 폴리(4-스티렌설포네이트 나트륨) (MW = 70,000) 용액 (단량체 단위농도: 0.1 mol L^{-1})
- 0.2 mol L^{-1} 숙신산(succinic acid) 용액

유리기구

- 정량 피펫
- 시험관

실험과정과 질문

- (1) 아래 a) 와 b)의 실험 결과로부터 각 용액의 화합물을 식별하라.
 - a) 소량의 무수탄산나트륨을 각 용액에 첨가한다(1 mL 용액에 대해 약 20 mg).
 - b) 각 용액에 폴리(알릴아민염산) 용액(부피비로 약 1:1)를 첨가하라. 만약 침전이 발생하지 않으면 소량의 무수탄산나트륨을 첨가한다(1 mL 용액에 대해 약 10 mg).
- (2) 아닐린염산염과 무수탄산나트륨, 그리고 숙신산과 무수탄산나트륨의 반응에 대한 화학반응식을 써라.
- (3) 폴리(알릴아민염산) 대신 폴리(에틸렌이민 염산)을 이용하여 화합물을 확인하는 것이 가능한가? 설명하라.
- (4) 같은 양의 폴리(아크릴산) 용액과 폴리(에틸렌옥사이드)를 섞어라. 그 다음 소량의 무수탄산나트륨을 첨가하라. 그 혼합용액의 겔보기 변화를 적고 그 결과를 해석하라.

물질들		R	S
무수 탄산 나트륨	고체 (작은 알갱이)	36	22-26
아닐린 염산염	고체	23/24/25-40-41-43 -48/23/24/25-50-68	26-27-36/37/39-45-61-63
에틸렌글리콜	액체	22	목록에 없음
폴리(알릴아민염산)	고체	22-43	36/37
폴리(에틸렌옥사이드)	고체	목록에 없음	목록에 없음
폴리(아크릴산)	고체	목록에 없음	목록에 없음
폴리(4-스티렌설포네이트 나트륨)	고체	목록에 없음	목록에 없음
숙신산	고체	37/38-41	26-36/37/39



장치와 유리기구

- 뷰너 깔때기
- 유리 모세관
- 엘렌마이어 플라스크 (25 mL 와 100 mL)
- 거름종이
- 정량 피펫
- 핫-플레이트 마그네틱 교반기(가열판을 가진 마그네틱 교반기)
- 마그네틱 교반기용 막대
- 감압 플라스크
- 시험관 (100 mL)
- 온도계
- 얇은 막 크로마토그래피판 (실리카겔 60 F254; 막 두께: 유리 지지층 위 0.25 mm)
- 단 또는 장 파장이 조절되는 UV 등 (254 그리고 365 nm)
- 물 아스피레이터 (또는 격막진공펌프)
- 마개가 있는 넓은 입구병 (전개병)

실험과정

- (1) 흡후드에서 100-mL 엘렌마이어 플라스크에 1.30g 의 에틸 아세토아세테이트와 50 mL 물을 넣는다. 1.00 g 가루 암모늄카보네이트를 넣고 그 플라스크에 교반기용 자석을 넣는다; 상온에서 에틸아세토아세테이트가 완전히 녹을 때까지 가열용 교반기를 이용해서 저어준다. 7.00g 헥사메틸렌테트라아민을 넣고 플라스크 위에 코르크 마개로 막는다. 그 혼합물을 미리 데워 둔 가열용 교반기로 70 °C (온도계 사용)까지 가열한다. 1 시간 가열 후에 가열용 교반기를 치워 상온으로 식힌다.
- (2) 그 혼합물이 식어갈 때 유리모세관을 이용하여 적은 양을 뽑아내고 얇은 막 크로마토그래피(TLC) 판에 가운데와 오른쪽에 찍는다. 에틸아세토아세테이트의 적절한 양을 가운데와 왼쪽에 찍는다. 따라서 세 개의 점들이 판에 찍힌다. 이 때 가운데 점에는 혼합물과 에틸아세토아세테이트 두 가지를 포함된다. 전개용매로 헥산/에틸아세테이트(2/1)을 사용하여 TLC 판을 전개시킨다. 연필을 이용하여 UV 등 (254 와 365 nm)에서 나타나는 점들의 모양을 그린다.

전개 병

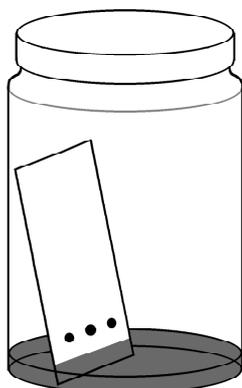
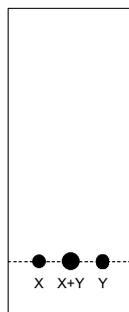


Fig. 39.1 마개있는 병에 놓인 TLC 판

TLC 판



X: 에틸아세토아세테이트
 Y: 혼합물

Fig. 39.2 전개 전 TLC 판 위의 점들.

- (3) 반응 혼합물로부터 결정 생성물이 침전된 후에 생성물을 뷰너 깔대기로 감압 하에서 걸러내고, 소량의 물로 고체 생성물을 씻는다. 그리고 무게를 재기 위해 건조시킨다. 위에서 기술한 TLC 분석법으로 그 생성물을 기존의 한츠슈 에스터와 비교 확인하라. 이 때 전개 용매로 헥산/에틸아세테이트(2/1)을 사용하라.
- (4) 여과된 액체와 교반기용 자석을 100-mL 시험관에 넣는다. 10 mL 에틸아세테이트를 시험관에 넣고 30 초동안 교반기에서 격렬하게 저어준다. 교반을 멈추고 용액이 두 층으로 나누어질 때까지 기다린다. 위 유기층을 25-mL 정량 피펫을 이용하여 엘렌마이어 플라스크로 옮긴다. 추출과정을 에틸아세테이트(2×5 mL)로 두 번 반복하고 무수황산나트륨을 엘렌마이어 플라스크에 넣어 합쳐진 유기층을 건조시킨다. 유기층을 TLC 를 이용하여 조사하여 한츠슈 에스터가 여전히 있는지 조사한다.

질문

1. 분리된 한츠슈 에스터들의 무게 그래프로 전체 실험수율을 결정하라.
2. 무게 그래프로 한츠슈 에스터의 이론적 수율을 써라.
3. 한츠슈 에스터의 퍼센트 수율을 계산하라.
4. 한츠슈 에스터와 에틸아세토아세테이트의 R_f 값을 결정하라.
5. 에틸아세토아세테이트가 암모늄카보네이트 수용액에 녹는 이유를 설명하라.
6. 한츠슈 에스터의 C-4 탄소의 기원을 밝혀라.

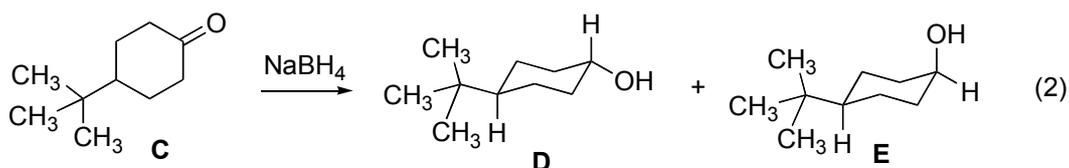
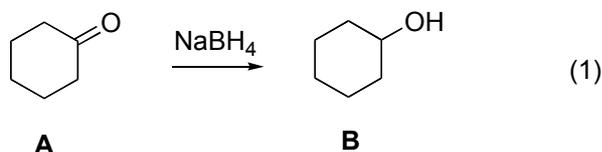


물질		R	S
암모늄카보네이트	고체	22	목록에 없음
무수 나트륨 설페이트	고체	목록에 없음	목록에 없음
1,4-디하이드로-2,6-디메틸피리딘-3,5-디카복실릭산 디에틸에스터	고체	36/37/38	26
에틸아세테이트	액체	11-36-66-67	16-26-33
에틸 아세토아세테이트	액체	36	26
헥사메틸렌테트라아민(헥사아민)	고체	11-42/43	16-22-24-37
헥산	액체	11-38-48/20-51 /53-62-65-67	9-16-29-33-36 /37-61-62

문제 40:

나트륨boro하이드라이드를 이용한 케톤의 환원

알코올들은 공업적으로 유용한 물질들과 생리활성 유기화합물에서 널리 볼 수 있다. 합성유기화학에서 알코올을 만드는 중요한 방법으로는 알데히드나 케톤을 환원하는 방법이다. 이런 변환을 위하여 다양한 시약들이 개발되었으며, 가장 많이 사용되는 시약 중 하나는 나트륨boro하이드라이드이다. 이 시약은 온화하고 케톤과 알데히드에 선택적인 환원제이다. 예를 들면, 사이클로헥사논(A)를 나트륨boro하이드라이드로 환원하면 사이클로헥사놀(B)가 좋은 수율과 하나의 생성물로 만들어진다[반응식 (1)]. 나트륨boro하이드라이드는 또한 4-tert-부틸사이클로헥사논(C)를 두 이성질체 D 와 E 의 혼합물로 환원한다[반응식 (2)]. 이 경우 나트륨boro하이드라이드의 하이드라이드가 두 가지 경로 즉 축방향과 수평방향으로 결합하는 것으로 이해할 수 있다. 이 실험에서는 4-tert-부틸사이클로헥사논(C)를 나트륨boro하이드라이드로 환원하고 생성물들을 얇은 막 크로마토그래피(TLC)로 분석한다.



시약

- 무수 나트륨설페이트
- 아니스알데히드 착색제 (메탄올 용매- 10% p-아니스알데히드와 5% H₂SO₄)
- 에틸아세테이트
- 에탄올
- hexan
- 나트륨 боро하이드라이드
- 황산
- 4-tert-부틸사이클로헥사논



장치와 유리기구

- 결정화 접시
- 엘렌마이어 플라스크 (30 mL)
- 거름종이
- 유리모세관
- 유리깔대기
- 마그네틱 교반기
- 마그네틱교반기용 막대 (1.5 cm 길이)
- 오븐 (또는 핫-플레이트)
- 시험관 (직경: 약 2 cm, 높이: 약 20 cm 또는 이상)
- 얇은 막 크로마토그래피 판 (실리카겔 60; 막 두께: 유리 지지층 위 0.25 mm)
- 핀셋
- 수조
- 마개가 있는 넓은 입구병 (전개병)
- 넓은 입구병 (아니스알데히드 착색제 용기)
- 정량 피펫

실험과정

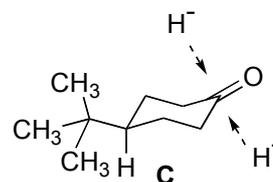
- (1) 흡후드 안에서 4-tert-부틸사이클로 헥사논(1.0 g)과 에탄올(1 mL)을 교반 막대가 있는 시험관에 넣고, 시험관을 교반기 위의 수조에 둔다. 혼합물을 상온(약 25 °C)에서 맑은 용액이 될 때까지 교반한다. 나트륨보로하이드라이드 (0.1 g)을 용액에 몇 번으로 나누어 넣고 온도를 조절하는 데 주의한다.
- (2) 위 문제 39 에서 기술한 것과 같은 방법으로 TLC 로 이 반응을 관찰한다. 전개 용매 헥산/에틸아세테이트(4/1)로 TLC 판을 전개한다. TLC 판을 넓은 입구병에 담긴 아니스알데히드 착색 용액에 몇 초간 담근다. 용액에서 판들을 집어내고 150 °C 이상 오븐으로 15 분간 가열한다 (또는 점들이 보일 때까지 가열기 위에서 가열한다). 반응의 완결을 확인한다.
- (3) 수조를 치우고 혼합물에 물(3 mL)와 헥산(3 mL)를 넣고 5 분간 결렬하게 교반한다. 그 후 위층(유기층)을 정량 피펫으로 엘렌마이어 플라스크로 옮긴다.
- (4) 헥산(3 mL)를 시험관의 남아있는 층(물상)에 넣고 5 분간 결렬하게 교반한다. 위층(유기층)을 정량 피펫으로 같은 엘렌마이어 플라스크로 옮긴다. 이 추출 과정을 반복한다.
- (5) 무수황산나트륨(1 g)을 엘렌마이어 플라스크에 넣어 합쳐진 유기층을 건조시킨다. 이 혼합물을 거름종이와 유리깔때기로 고체들을 걸러내고 여과된 액체를 결정화 접시로 옮긴다. 남은 고체를 헥산(2 mL)로 씻어낸다. 역시 씻어낸 용액도 결정화 접시로 옮긴다.



(6) 상온에서 에탄올과 hexan을 흡수에서 날려 흰 고체를 얻는다. (3-4 시간 걸림)
 고체의 무게를 잰다.

질문

- 이 반응의 생성물의 이론적인 수율을 계산하라.
- 실험 수율을 적고, 이 반응 생성물의 퍼센트 수율을 계산하라.
- 완결된 반응의 TLC 판을 그리고, R_f 값을 계산하라.
- 이 환원에서 4-tert-부틸사이클로hexanone의 카르보닐기의 입체장애 환경이 양쪽 면에 대해 다르다. 즉 tert-부틸기에 대한 시스-, 트랜스-알코올이 생성된다. 나트륨보로하이드라이드는 상대적으로 작은 시약이기 때문에 하이드라이드는 선택적으로 수직 방향으로 접근한다. TLC 위에 두드러지는 점은 D 또는 E 중 어느 알코올인가?



물질		R	S
무수황산나트륨	고체	목록에 없음	목록에 없음
아니스알데히드	액체	22-36/37/38	26-36
에탄올	액체	11	7-16
에틸 아세테이트	액체	11-36-66-67	16-26-33
hexan	액체	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
메탄올	액체	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
나트륨보로하이드라이드	고체	15-24/25-34	22-26-36/37/39-43-45
4-tert-부틸사이클로 hexanone	고체	36/37/38	26-36
황산	액체	35	26-30-45