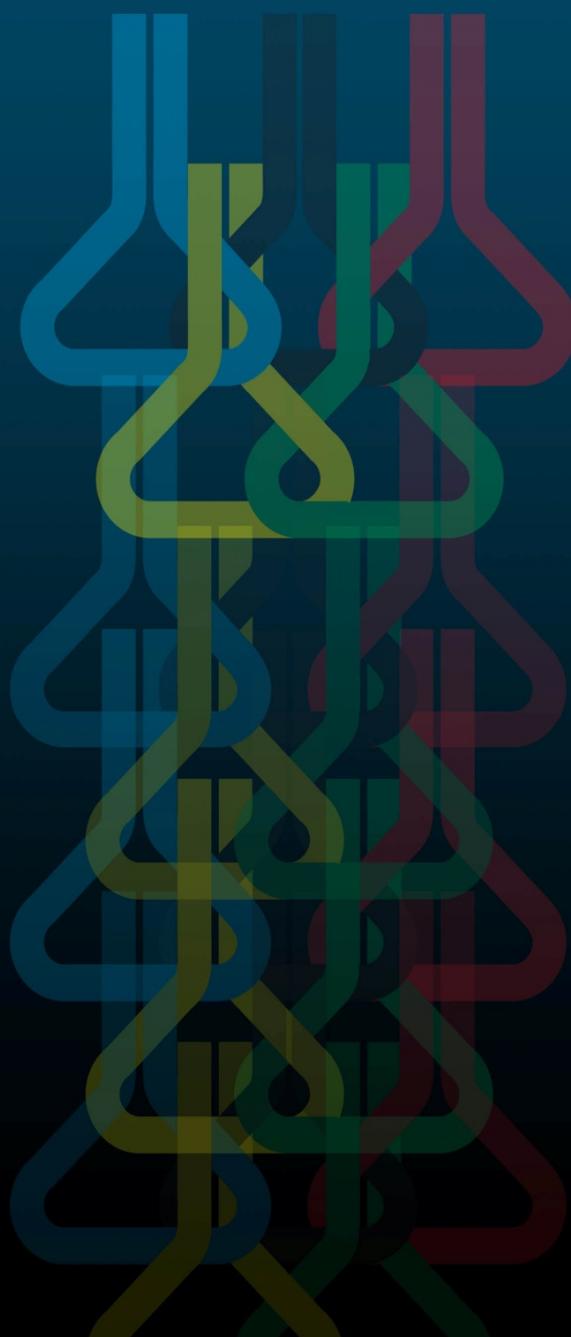


43rd International Chemistry Olympiad 2011 Ankara, Turkey

the Preparatory Problems



제43회 국제화학올림피아드
2011, 터키 앙카라

예비 문제

목차

상수, 기호 및 단위변환 계수	6
고급 난이도 분야	8
이론 문제	9
문제 1 초강산	9
문제 2 산화수가 큰 전이금속 이온들의 안정화	9
문제 3 붕소 공급원으로서의 콜매나이트(Colemanite) 광물질	10
문제 4 마그네슘 화합물	11
문제 5 질소 산화물과 옥소음이온(oxoanions)	13
문제 6 페로크롬(Ferrochrome)	15
문제 7 제논 화합물	16
문제 8 인 화합물들의 구조	17
문제 9 물 속의 비소	19
문제 10 양쪽성 산화 납	20
문제 11 칼슘 염 혼합물 분석	21
문제 12 날숨 분석	21
문제 13 설푸릭 이염화물의 분해 반응동역학	23
문제 14 시계 반응	24
문제 15 이상 기체 혼합	26
문제 16 기체 상태 반응동역학	26
문제 17 화학 평형	27

문제 18	요오드 평형	28
문제 19	삼투압 측정을 통한 분자량 결정	29
문제 20	허용되는 에너지 준위와 빛의 흡수 조건	30
문제 21	이원자 분자의 회전 및 진동 에너지 준위	32
문제 22	상자 속 입자: 시아닌 염료와 폴리엔	35
문제 23	방사성 붕괴	37
문제 24	효소-기질 상호작용	38
문제 25	아마이드	40
문제 26	NMR 분광분석	41
문제 27	사이클리톨	45
문제 28	항바이러스성 항생제	47
문제 29	비고리형 베타-아미노산	50
문제 30	무당벌레의 일생	52
실험 문제와 안전 수칙		55
문제 31	트랜스-다이클로로-비스(에틸렌다이아민)-코발트(III) 염화물 합성과 그 산의 가수분해 반응 동역학	56
문제 32	칼슘 염 분석	59
문제 33	포타슘 비스옥살레이토큐프레이트 이수화물: 합성과 분석	61
문제 34	아스피린의 합성과 분석	64
문제 35	요오드 적정에 의한 철과 구리 정량	67

문제 36 페놀 프로파질화 반응: 1-nitro-4-(prop-2-ynyloxy)benzene 과 (prop-2-ynyloxy)benzene 의 합성	69
문제 37 후스겐 이극성 고리첨가 반응: 구리(I) 이온 촉매를 이용한 트리아졸의 합성	71

상수, 기호 및 단위변환 계수

아보가드로 상수, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

볼츠만 상수, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

기체 상수, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

패러데이 상수, $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

빛의 속도, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

플랑크 상수, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

표준 압력, $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

대기압, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

섭씨 0도, 273.15 K

전자 질량, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

1 나노미터 (nm) = 10^{-9} m

1 마이크로미터 (μm) = 10^{-6} m

1 전자볼트 (eV) = $1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

주기율표 및 상대 원자량

1																	18														
1 H 1.008	2															13	14	15	16	17	2 He 4.003										
3 Li 6.941	4 Be 9.012											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 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	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 [98]	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 La 138.91	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 (209)	85 At (210)	86 Rn (222)														
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																											
																		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	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
																		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

고급 난이도 분야

이론

반응동역학: 1 차 반응 속도 적분 방정식; 정류 상태 근사(steady state approximation)를 이용한 복잡한 반응 메커니즘 분석; 반응 차수 및 활성화 에너지 결정.

열역학: 평형 상수, 기전력, 표준 깃스 자유 에너지의 관계; 평형 상수의 온도 의존도.

양자 역학: 간단한 모형 이론을 이용한 회전, 진동 및 전자 전이의 에너지론.

분자 구조와 결합 이론: 결합 수가 4보다 큰 분자에 대한 루이스(Lewis) 이론, VSEPR 이론 및 혼성 이론의 사용.

무기화학: 배위화합물의 입체 화학과 이성질체.

분광학: 비교적 간단한 ^{13}C - and ^1H -NMR 스펙트럼의 해석; 화학적 이동, 다중도, 상호작용 계수(coupling constants) 및 흡수선 세기.

실험

칼럼 크로마토그래피.

얇은 층 크로마토그래피.

이론 문제

문제 1 초강산(Superacids)

순수한 황산보다 더 강한 산을 초강산이라고 한다. 초강산은 매우 강한 양성자 주개이기 때문에 Xe, H₂, Cl₂, Br₂, CO₂와 같이 매우 약한 루이스 산에도 양성자를 줄 수 있다. 다른 매질에서는 존재할 수 없는 양이온도 초강산 용액에서는 관찰되었다. 조지 올라(George Olah)는 초강산을 사용하여 카보양이온(carbocation)을 만드는 방법을 발견한 공로로 1994년 노벨화학상을 받았다. 산성도가 높아지는 것은 용매화된 양성자가 형성되었기 때문이다. 가장 흔한 초강산 중 하나는 SbF₅와 HF를 혼합하여 만들 수 있다. 액체 SbF₅를 액체 HF에 용해시키면 (SbF₅/HF의 몰 비율을 0.5보다 크게 하면) SbF₆⁻와 Sb₂F₁₁⁻ 음이온들이 만들어지고, 생성되는 양성자는 HF에 의해 용매화된다.

- HF와 SbF₅를 혼합할 때 만들어지는 화학종들을 보여주는 균형 화학반응식을 써라.
- SbF₆⁻와 Sb₂F₁₁⁻의 구조를 그려라.(두 이온 모두에서 안티몬의 배위수는 6이고, Sb₂F₁₁⁻에는 다리 형태 결합(bridging)을 하는 불소 원자가 있다.)
- HF/SbF₅ 초강산 용액에서 일어나는 H₂와 CO₂의 양성자화 반응에 대한 화학반응식을 써라.
- HCO₂⁺에 대하여 공명 구조를 포함하는 루이스 구조를 그리고, 각각의 공명 구조에서 H-O-C 결합각을 예측하라.

문제 2 산화수가 큰 (high-valent) 전이금속 이온들의 안정화

산화수가 큰 전이금속 산화불화 양이온은 단지 몇몇 화학종만 알려져 있다. OsO₃F⁺, OsO₂F₃⁺, μ-F(OsO₂F₃)₂⁺가 그 예인데, 여기서 μ-F는 두 Os 부분과 다리 형태로 결합하는 F⁻ 이온을 나타낸다. 최근의 한 연구(*Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 271)에 따르면, 25 °C에서 강한 루이스

산인 액체 SbF_5 에 고체 $\text{cis-OsO}_2\text{F}_4$ 를 용해시키고 뒤이어 0°C 진공에서 과량의 SbF_5 를 제거함으로써 $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 염이 합성되었다. XRD 로 확인한 $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 의 결정 구조에는 OsO_2F_3^+ 양이온과 다리 형태로 결합된 불소 음이온이 있는 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 음이온이 있다. 0°C 진공 상태에서 오렌지색 결정인 $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 은 SbF_5 를 잃고 $[\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 염이 된다. 이 두 염에서 오스뮴은 고체상에서는 6-배위를 하지만, 액체 SbF_5 용액에서는 삼각 이중피라미드형(trigonal bipyramidal) OsO_2F_3^+ 양이온에 5-배위 오스뮴이 존재하는 것으로 $^{19}\text{F-NMR}$ 과 라만 데이터로부터 확인되었다.

- $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 와 $[\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 의 형성에 대한 균형 화학반응식을 써라.
- 삼각 이중피라미드형 OsO_2F_3^+ 양이온에서 가능한 기하 이성질체를 모두 그려라.
- OsO_2F_3^+ 와 $\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2^+$ 에서 Os의 산화수는 얼마인가?
- 다리 형태 결합된 Os-F 결합 주위로 자유로운 회전이 가능하다면, $\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2^+$ 착물 양이온은 팔면체 단핵(mononuclear) 오스뮴 착물인 $[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{F-OsO}_2\text{F}_3$)처럼 나타낼 수 있다. X가 한자리 리간드라고 가정할 때, $[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$ 착물 양이온에서 가능한 기하이성질체를 모두 그려라. $[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$ 에는 광학이성질체가 존재하는가?

문제 3 붕소 공급원으로서 콜매나이트(Colemanite) 광물질

붕소는 전략적, 산업적 관점에서 중요한 원소 중 하나이다. 붕소가 직접 사용되지는 않지만, 붕소 화합물들은 식품을 제외한 거의 모든 제조업 분야에서 널리 사용된다. 붕소는 산소에 대한 친화력을 보이며, 따라서 자연에서는 주로 산화물(붕산염)로 존재한다. 붕소염 광물질은 전세계 몇몇 지역에 매장되어 있는데, 가장 큰 광산이 터키의 서부 지역에 있다. 가장 중요한 붕산염 광물질 중 하나는 화학식이 $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 인 콜매나이트이다. 붕산(H_3BO_3)은 콜매나이트와 황산의 반응을 통하여 터키와 유럽에서 생산된다.

이 반응은 80 °C 이상 온도에서 일어난다. 황산칼슘 이수화물(석고, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)이 반응 용액에서 결정화되며, 이 결정을 뜨거운 용액으로부터 걸러낸다. 곧 이어 이 용액을 상온으로 식히면 용액으로부터 붕산이 결정화된다. 반응 용액으로부터 만들어지는 석고 결정을 잘 걸러내는 것은, 뒤이어 용액의 상층부에서 붕산을 결정화하는데 심각한 오염이 될 수 있기 때문에, 붕산 생산에서 고순도와 고효율을 내기 위해 매우 중요하다. 콜매나이트와 황산의 반응은 다음 두 단계를 거쳐 일어난다. 첫 번째 단계에서 콜매나이트를 황산에 용해시켜 칼슘(II) 이온과 붕산을 만든다. 두 번째 단계에서 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 이온으로부터 만들어지는 황산칼슘이 석고 결정으로 침전된다. 한 실험에서 질량 퍼센트로 37.71% B_2O_3 와 20.79% CaO 를 포함하는 콜매나이트 184.6 g를 황산 수용액에 녹여 80 °C에서 먼저 1.554 M 붕산을 만들었다. 밀폐된 용기에서 반응하여 용액의 부피를 일정하게 유지하였다. 80 °C에서 이 용액의 칼슘 이온의 포화 농도 $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} = 0.0310 \text{ M}$ 이다.

- 황산 용액에 콜매나이트를 용해시키는 반응의 균형 화학반응식을 써라.
- 결정화하여 얻어지는 석고의 질량을 계산하라.
- 용액에 남아 있는 칼슘 이온의 질량을 계산하라.
- 이 실험에서 얻을 수 있는 붕산의 이론적 수득량을 계산하라.
- 뜨거운 용액에서 석고 결정을 걸러낸 다음, 용액을 상온까지 식혀 결정화함으로써 붕산을 얻는다. 얻어낸 붕산에는 여전히 황산 이온이 포함되어 있다. 황에 의한 오염은 붕규산 유리 생산과 같은 붕산의 산업적 이용에 바람직하지 않다. 물에서 붕산을 재결정하면 생성물의 황산 이온 오염을 없앨 수 있을지 설명하라.

문제 4 마그네슘 화합물

마그네슘은 인체에 중요한 원소 중 하나이다. 에너지 대사와 손상된 DNA 복원을 유도하는 수백 개의 생화학 반응이 마그네슘에 의해 매개된다. 300 개가 넘는 서로 다른 효소들이

각각의 촉매 반응을 매개하기 위해 마그네슘을 사용한다. 마그네슘은 혈압을 유지하고 혈관과 동맥을 완화시킨다. 마그네슘 결핍은 세포에 생리학적 쇠약을 유발하여 암 발생 단계가 된다. 수많은 마그네슘 보조 식품들 가운데, 가장 흔하게 사용되는 산화마그네슘보다 마그네슘 구연산이 생물학적으로 더 잘 이용된다고 보고된 바 있다. 마그네슘은 불이 매우 잘 붙는 금속이다. 일단 불이 붙으면, 물, 이산화탄소, 질소 존재 속에서도 탈 수 있어 불 끄기가 어렵다.

- a) 마그네슘을 다음 물질과 반응시켰을 때 산화마그네슘 형성 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.
- i. 산소, O_2
 - ii. 이산화탄소, CO_2
- b) 수산화마그네슘은 Mg 또는 MgO 와 H_2O 의 반응으로부터 만들어진다. 다음 물질과 H_2O 의 반응으로부터 수산화마그네슘이 형성되는 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.
- i. Mg
 - ii. MgO
- c) 마그네슘 금속을 N_2 존재 하에서 가열하면 황백색 화합물 **A** 가 형성된다. **A** 를 가수분해하면, 물에 용해되어 염기성을 띠는 무색 기체 **B** 가 얻어진다. **B** 를 하이포아염소산 이온(hypochlorite ClO^-) 수용액과 반응시키면, 염소 이온, 물, 그리고 수용성 분자화합물인 **C** 가 생성된다. **B** 를 과산화수소와 반응시켜도 화합물 **C** 와 물이 생성된다. 무색 기체 **B** 를 나트륨 금속과 함께 가열하면, 고체 화합물 **D** 와 수소 기체가 생성된다. 화합물 **D** 를 일산화이질소(nitrous oxide)와 반응시키면, 기체 암모니아, 고체 수산화나트륨, 그리고 고체 화합물 **E** 가 생성된다. 고체 **E** 를 가열하면, 나트륨 금속과 질소 기체로 분해된다. 화합물 **A, B, C, D, E** 형성에 대한 각각의 균형 화학반응식을 써라.
- d) 화합물 **E** 에 존재하는 음이온의 루이스 구조를 그려라. 이 중에서 가장 안정한 공명 구조를 지적하라.

- e) 화합물 **C** 는 2 차 세계대전에서 로켓 연료로 처음 사용되었으며, 오늘날 우주선의 저출력 추진체로 사용된다. 탄소 나노섬유나 알루미나에 고정된 질화몰리브덴(molybdenum nitride) 촉매 존재 하에서 일어나는 **C** 의 분해 반응들 중 하나에는 암모니아와 질소 기체 생성이 포함된다. 암모니아와 질소 기체를 생성하는 화합물 **C** 의 분해 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.
- f) 화합물 **C** 가 암모니아와 질소 기체로 분해되는 반응에 관련한 에너지와 298 K 에서 NH_3 의 표준 생성 엔탈피를 계산하라. 액체 및 기체 **C** 의 표준 생성 엔탈피는 298 K 에서 각각 50.6 과 $95.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이다. $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}-\text{N}$, $\text{N}-\text{H}$ 의 평균 결합에너지는 298 K 에서 각각 946, 418, 163, 389 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이다.
- g) 한 실험에서 적당한 촉매를 포함한 298 K 진공의 1.00 L 반응 용기에 화합물 **C** 2.00 mL 를 넣었다. 분해 반응 후에 반응 용기를 298 K 로 식혔을 때 반응 용기 내부의 최종 압력을 계산하라.(액체 **C** 의 밀도는 $1.0045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- h) 문제 (g)에서 사용한 반응 용기가 1 atm 의 대기압에 대해 등은 팽창할 때 행해진 일을 계산하라.

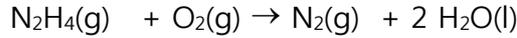
문제 5 질소 산화물과 옥소음이온 (oxoanions)

질소는 주로 대기 중에 존재한다. 지각에 존재하는 질소는 질량비로 단지 0.002%이다. 질소를 포함하는 광물질로 중요한 것은 질산나트륨(칠레 초석)과 질산포타슘(초석)뿐이다. 질산나트륨(NaNO_3)과 이와 비슷한 아질산나트륨(NaNO_2)은 매우 유사한 화학식을 가진 식품 방부제이지만 화학적 성질은 다르다. 질산나트륨은 식품 중 박테리아 균체 형성 방해하고, 아질산나트륨은 육류 방부제로 사용되는 강한 산화제이다. 거의 모든 식품 첨가제나 방부제가 그렇듯이, 질산나트륨은 민감한 사람들에게 일어날 수 있는 몇 가지

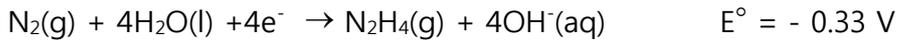
부작용과 관련 있다. 질산나트륨을 너무 많이 사용하면 과민 반응을 일으킬 수 있다. 또한 방부제를 과량 섭취하면 두통이 일어나기도 한다.

- a) 이들 두 염의 음이온에 대한 루이스 구조를 모든 가능한 공명 구조를 포함하여 그려라. 이들 두 음이온 중 어느 것이 더 짧은 N-O 결합길이를 갖는가?
- b) 아연은 염기성 용액에서 사수산화아연(II)(tetrahydroxozincate(II)) 이온을 만들면서 NO_3^- 이온을 NH_3 로 환원시킨다. 염기성 용액에서 아연으로부터 암모니아가 만들어지는 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.
- c) Zn^{2+} 이온을 포함하는 용액에 강염기를 조금씩 첨가하면 처음에는 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 흰색 침전이 형성된다. ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-17}$) Zn^{2+} 이온 5.0×10^{-2} mol 이 녹아 있는 1.0 L 용액에 OH^- 0.10 mol 를 넣었다. 이 용액의 pH 를 계산하라.
- d) 더 많은 염기가 용액에 첨가되면, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 흰색 침전은 착물 이온인 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 가 되면서 용해된다. 이 착물 이온의 생성 상수는 4.6×10^{17} 이다. 문제 (c)의 용액에 OH^- 이온 0.10 mol 을 더했을 때 용액의 pH 를 계산하라. (용액의 전체 부피는 변하지 않았다고 가정한다.)
- e) NaCl 과 NaNO_3 만 포함하는 혼합물에 들어 있는 NaNO_3 를 분석하고자 한다. 이 혼합물 5.00 g 을 물에 녹여 100 mL 용액을 만든다. 그 다음 이 용액으로부터 10 mL 를 취하여 염기성 조건에서 Zn 과 반응시킨다. 반응이 일어나는 동안 생성되는 암모니아를 0.150 M HCl 용액 50.0 mL 에 충전하였다. 남아있는 과량의 HCl 을 적정하는 데 0.100 M NaOH 용액 32.10 mL 가 사용되었다. 고체 시료에 있던 NaNO_3 의 질량 %를 구하라.
- f) NaCl 과 NaNO_3 는 모두 강전해질이다. 용액에 이들이 존재하면 용매의 증기압을 낮아지고 그 결과 어는점이 내려간다. 어는점 내림은 용질 입자의 수뿐만 아니라 용매 자체와도 상관이 있다. 물의 어는점 내림 상수 $K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C/molal}$ 이다. 물 100.0 mL 에 NaCl 과 NaNO_3 가 혼합된 문제 (e)의 혼합물 1.50 g 을 녹여 만든 용액의 어는점을 계산하라. 이 용액의 밀도 $d = 0.985 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

- g) N_2H_4 는 하이드라진 연료전지에서 연료로 사용될 수 있는 질소화합물 중 하나이다. 아래 주어진 연료전지 반응에 대한 표준 자유에너지 변화를 계산하라.



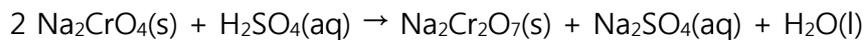
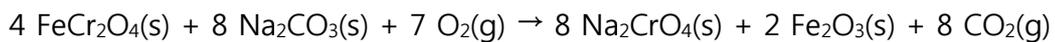
표준 전위는 다음과 같다.



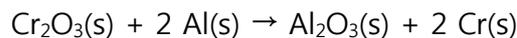
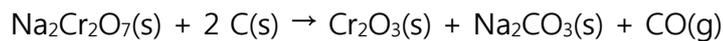
- h) 자유에너지 변화는 일정 온도와 압력 하에서 변화가 일어나는 동안 계로부터 얻을 수 있는 일의 최대값과 관계가 있다. 이 관계는 $-\Delta G = w_{\text{max}}$ 로 주어진다. 표준 조건 하에서 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 0.32 g 를 사용하는 연료전지로부터 얻을 수 있는 일의 최대값을 계산하라.

문제 6 페로크롬(Ferrochrome)

지각에 가장 풍부한 원소 중 하나인 크롬은 크로마이트(chromite) 광물인 FeCr_2O_4 형태로 채굴된다. 남아프리카공화국, 카자흐스탄, 인디아, 러시아, 터키가 중요한 생산국이다. 순수한 크롬을 생산하려면, 굽기와 침출 공정, 두 단계를 거쳐 광물질로부터 철을 분리해야 한다.

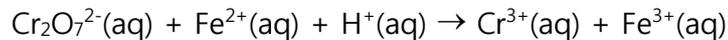
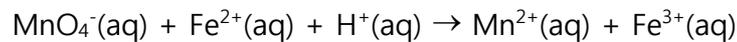


중크롬산 음이온(dichromate)은 탄소와의 환원 반응으로 통해 산화크롬(III)으로 변환되고, 그 다음 알루미늄 열화(aluminothermic) 반응에서 크롬으로 환원된다.



- a) 72.0% FeCr_2O_4 광물을 포함하는 원광 2.1 톤으로부터 이론적으로 얻을 수 있는 Cr 의 질량을 계산하라.

b) 크롬은 부식저항성이 강하여 강철을 만드는 중요 합금 재료이다. 어떤 강철 시료에 대하여 Mn 과 Cr 함량을 분석하고자 한다. 강철 시료 5.00 g 을 적절히 처리하여 Mn 과 Cr 을 각각 MnO_4^- 와 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 로 산화시켜 용액 100.0 mL 을 만들었다. 이 용액 50.0 mL 를 취하여 BaCl_2 에 넣고 pH 를 조정하면 크롬은 BaCrO_4 5.82 g 으로 완전히 침전되었다. 한편 용액의 나머지 50.0 mL 을 산성 용액에서 적정하는 데 정확히 1.60 M Fe^{2+} 43.5 mL 를 사용하였다. 적정 반응에 대하여 계수를 맞추지 않은 화학반응식은 다음과 같다.



위 적정 반응들의 반응 계수를 맞춰라.

c) 강철 시료에 있는 Mn%와 Cr%를 계산하라.

문제 7 제논 화합물

제논은 지구 대기에 비록 미량 존재하지만 여러 가지로 응용된다. 플래쉬와 아크등 등 조명과 광학 분야에 이용되며, 우주선의 이온 분사제어기 추진체로도 사용된다. 또한 제논은 의료용으로도 응용된다. 제논의 동위원소 중 몇몇은 심장, 폐, 뇌와 같은 부드러운 조직의 영상을 얻는데 사용되기도 하고, 일반 마취제로도 사용되며, 최근에는 뇌졸중을 포함하는 뇌 손상을 치료하는 데 상당한 가능성이 입증된 바 있다.

불활성 기체의 하나인 제논은 반응성이 매우 작지만, 불소나 산소와 같이 전기음성도가 매우 큰 원자와 결합하여 화합물을 만들기도 한다. 서로 다른 화합물인 XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 은 모두 물과 쉽게 반응하여, 순수한 Xe 기체, 불화수소, 산소 분자를 내어놓는다. 제논의 산화물과 산화불화물은 불화제논 화합물들의 부분적 또는 완전 가수분해를 통해 얻는다. 삼산화제논은 XeF_4 나 XeF_6 의 가수분해를 통해 얻을 수 있다. XeF_4 가 가수분해할 때 XeO_3 ,

Xe, HF 및 F_2 를 얻는다. 그러나 XeF_6 가 가수분해할 때 XeO_3 와 HF 만 얻어진다. 부분적으로 가수분해할 때, XeF_4 와 XeF_6 는 각각 $XeOF_2$ 와 $XeOF_4$ 를 HF 와 함께 내놓는다.

a) 다음 생성 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

- i. XeF_4 의 가수분해에 의한 XeO_3 생성
- ii. XeF_6 의 가수분해에 의한 XeO_3 생성
- iii. XeF_4 의 부분 가수분해에 의한 $XeOF_2$ 생성
- iv. XeF_6 의 부분 가수분해에 의한 $XeOF_4$ 생성

b) 다음 물질의 루이스 구조를 그려라. 중심원자의 혼성궤도는 무엇인가?

- i. XeF_2
- ii. XeF_4
- iii. XeO_3
- iv. $XeOF_2$
- v. $XeOF_4$

문제 8 인 화합물들의 구조

인은 반응성이 매우 크기 때문에 지각에 원소 형태로 존재하지 않는다. 인은 모든 살아있는 유기체에 필수적인 원소이다. 뼈에는 인산칼슘 형태로, 세포막에는 인지질 형태로 주요 성분을 이룬다. 또한 인은 DNA, RNA, ATP 의 성분이기도 하다. 인산화된 화합물과 인산화 반응이 모든 에너지 생산과 저장, 여러 가지 효소의 활성화, 호르몬, 그리고 세포 신호 분자에 관여한다. 인 화합물은 혈액의 pH 를 유지하는 데 완충용액으로 작용하고 적혈구의 헤모글로빈과 결합하여 산소 전달에 영향을 준다.

인에는 질소와 같이 5 개 원자가전자가 있지만, 세 번째 주기의 원소이므로 비어 있는 d 궤도함수를 이용한 6 배위 화합물을 형성할 수 있다. 인의 동소체 중 하나는 사면체 P_4 분자로 된 왁스형 고체인 백인이다. 백인은 매우 반응성이 커서 공기 중에서 불꽃으로 터져 산화인(V) P_4O_{10} 을 만든다. 산소가 더 적은 환경에서는 부분 산화로 산화인(III) P_4O_6 를 내놓는다. 염기 용액에서 백인의 불균등화 반응으로 기체인 포스핀 PH_3 와 하이포인산(hypophosphite) 이온인 $H_2PO_2^-$ 가 얻어진다. 아인산(phosphorous acid) H_3PO_3 와

인산 H_3PO_4 는 각각 P_4O_6 와 P_4O_{10} 을 물과 반응시켜 만들 수 있다. 백인은 할로젠 원소들과 반응하여 PX_3 와 PX_5 의 화학식을 갖는 할로젠화물을 생성한다. PCl_3 의 산화반응으로 포스포릴 삼염화물인 POCl_3 가 만들어지며, PCl_5 와 LiF 의 반응으로 리튬-이온 배터리에서 전해질로 쓰이는 LiPF_6 가 얻어진다.

a) 다음 화합물들을 만드는 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

- i. PH_3
- ii. PCl_3
- iii. PCl_5
- iv. P_4O_6
- v. P_4O_{10}
- vi. H_3PO_3
- vii. H_3PO_4
- viii. POCl_3
- ix. LiPF_6

b) 다음 분자나 이온에 대하여 공명 구조를 포함하여 루이스 구조를 그려라.

- i. PCl_3
- ii. PCl_5
- iii. PO_4^{-3}
- iv. POCl_3
- v. PF_6^-

c) 사면체 P_4 골격을 토대로, 인의 산화물인 P_4O_6 와 P_4O_{10} 의 구조를 그려라. 6개 산소 원자 각각은 모서리에서 두 개 인 원자와 다리 형태 결합을 한다. P_4O_{10} 의 경우 추가적인 산소 원자들이 각각의 인 원자와 말단 옥소-기(terminal oxo-group)로 결합한다.

d) 원자가껍질 전자쌍 반발 모형을 이용하여 다음 분자와 이온의 기하구조를 결정하라.

- i. PCl_3
- ii. POCl_3
- iii. PCl_5
- iv. PF_6^-

e) 다음 분자나 이온에 있는 인 원자의 혼성궤도는 무엇인가?

- i. PCl_3
- ii. POCl_3
- iii. PCl_5
- iv. PF_6^-

문제 9. 물 속의 비소

비소는 환경오염물질과 독성 원소로 알려져 있다. 그러나 2010 년 12 월 미국 NASA 연구원들은 “캘리포니아 모노 호수에 있는 박테리아 중 한 종은 생체 분자 구조에서 인 대신에 비소를 사용할 수 있다”고 보고하였다. 이 때문에 물 속의 비소 화학종의 종류와 농도를 모니터링하는 것이 가까운 미래에 훨씬 중요해질 것 같다. 자연의 물 속에 비소는 +3 인 아비산(arsenous acid H_3AsO_3)과 +5 인 비산(arsenic acid H_3AsO_4)의 옥소산 형태로 존재하는데, 주로 지질학적 원천으로부터 유래한다. 아비산과 비산의 해리상수는 다음과 같다.



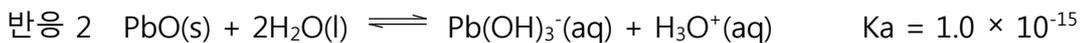
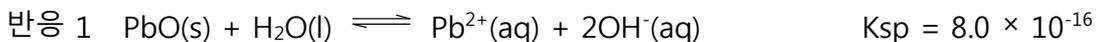
수용액에서 비소의 산화 상태는 산화제와 환원제의 존재에 따라 달라지며, 녹아 있는 산소가 중요한 역할을 한다. 세계 건강 보건기구에서는 식수의 전체 비소의 허용 농도를 $10 \mu\text{g/L}$ 로 제한하고 있다; 많은 나라에서 이 기준을 채택하고 있다.

식수의 주된 공급원인 강에서 채취한 물 시료의 pH 가 6.50 으로 측정되었다. 원자 흡수 분광분석법(Atomic absorption spectrometry)을 이용하여 분석하였더니 비소(Ⅲ)의 농도는 10.8 $\mu\text{g/L}$, 비소(V)의 농도는 4.3 $\mu\text{g/L}$ 이었다.

- 시료에 존재하는 비소(Ⅲ)와 비소(V)의 몰 농도를 각각 계산하라. (단, 비소는 비소(Ⅲ)와 비소(V)의 형태로만 존재한다고 가정하라.)
- pH 가 6.50 일때 주로 존재하는 비소(Ⅲ) 이온이나 분자는 무엇인가? 화학식으로 답하라.
- pH 가 6.50 일때 주로 존재하는 비소(V) 이온이나 분자는 무엇인가? 화학식으로 답하라.
- 문제 (b)에서 답한 비소(Ⅲ) 화학종(들)의 몰 농도를 계산하라.
- 문제 (c)에서 답한 비소(V) 화학종(들)의 몰 농도를 계산하라.
- 비소(Ⅲ)는 비소(V)에 비해 사람에게 훨씬 독성이 크다고 알려져 있다. 물에 녹아있는 산소와 같은 산화제가 존재하는 것이 이로운가? 아니면 해로운가?

문제 10. 양쪽성 산화 납

수용액에서 Pb^{2+} 이온은 침전물 PbO 을 형성하며, 이는 양쪽성 산화물이다. 산성 용액에서는 오직 Pb^{2+} 만 존재하고, pH 가 높아지면 PbO 와 Pb(OH)_3^- 가 많아진다. 수용액에서 납의 형태에 대한 중요한 평형반응식은 다음과 같다.



- pH 가 충분히 낮을 때 양쪽 성 물질인 PbO 는 완전히 용해된다. Pb^{2+} 의 초기농도가 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 일 때, PbO 가 석출되기 시작하는 pH 는 얼마인가?
- pH 를 문제 (a)의 값에서 시작하여 어떤 값으로 높이면, 침전물은 다시 용해된다. 침전물이 완전히 용해되었을 때 pH 는 얼마인가?
- PbO 의 몰 용해도(molar solubility, s)를 일반식으로 표현하라.

- d) 이론적으로 최소 용해도는 pH 가 9.40 일 때 나타난다. 이 pH 에서 존재하는 모든 화학종의 몰 농도와 몰 용해도를 계산하라.
- e) 용해도가 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 이거나 이보다 낮아지는 pH 범위를 계산하라.

문제 11 칼슘 염의 혼합물 분석

CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 의 혼합물 5.000 g 을 높은 온도로 가열하면, CO_2 , H_2O , O_2 기체가 방출된다. 온도가 400.0 K 일 때, 비어있는 1.000 L 실린더를 방출된 기체로 채우면 압력은 1.312 atm 이 된다. 실린더 내부 온도가 300.0 K 로 낮아질 때, 압력은 0.897 atm 으로 낮아진다. 이 온도에서 물의 증기압은 27.0 torr 이다. 실린더 속의 기체를 양을 모르는 아세틸렌 C_2H_2 를 연소시키는 데 사용하였다. 열량계를 사용하여 연소 과정 동안 엔탈피 변화를 측정하였더니 -7.796 kJ 이었다.

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 226.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 44.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- a) 기체를 발생시키는 가능한 모든 분해 반응에 대한 균형 반응식을 써라.
- b) C_2H_2 연소에 대한 균형 반응식을 써라.
- c) 실린더 안에서 생성된 기체들의 총 몰수를 계산하라.
- d) 실린더 안에 존재하는 O_2 의 몰수를 계산하라.
- e) 생성된 CO_2 와 H_2O 의 몰수를 계산하라.
- f) 본래 혼합물의 CaCO_3 와 CaCl_2 의 질량 퍼센트를 계산하라.

문제 12. 날숨 분석

에탄올은 혈액에 녹아있으며 체내 장기들에 분포되어 있다. 에탄올은 휘발성 화합물로 꽤 쉽게 증발한다. 에탄올은 폐에서 액체 상태에서부터 기체 상태로 변화하여 공기와 함께 내설

수 있다. 폐의 알코올 증기 농도는 혈액의 알코올 농도와 직접적으로 관련되어 있기 때문에, 혈액의 알코올 농도는 음주측정기라고 불리는 도구로 측정할 수 있다. 구식 음주측정기 중 하나에서는, 시험대상자가 그 장치 안에 숨을 불어넣으면 그 공기는 중크롬산칼륨 용액을 통과한다. 중크롬산칼륨 용액은 에탄올을 아세트산으로 산화시킨다. 이 산화 과정에 오렌지색에서 녹색으로 색 변화가 일어나며, 검출기는 그 세기 변화를 기록한다. 따라서 색 변화를 통해 숨 안의 알코올 농도를 계산한다. 중크롬산칼륨에 의한 알코올의 산화가 화학전지에서 일어날 때, 이 반응으로부터 발생한 전류 또는 기전력 변화를 측정할 수 있고, 혈액내 알코올 함유량을 측정할 수 있다.

- a) 산성 용액에서 중크롬산 이온에 의한 에탄올의 산화 반응의 균형반응식을 써라.
- b) CrO_7^{2-} 에서 Cr^{3+} 로의 환원에 대한 표준 전위는 1.330 V 이고 아세트산에서 에탄올의 환원은 0.058 V 일 때, 전체 반응에서 표준 기전력, E° 을 계산하고 전체 반응은 25 °C 와 1 기압에서 자발적임을 보여라.
- c) 에탄올의 산화를 이용하는 음주측정기에서, 용액의 부피는 10.0 ml 이다. 시험대상자가 장치에 숨을 내쉴 때, 전류 0.10 A 흐름이 60 s 동안 기록되었다. 방출된 숨의 부피 당 알코올의 질량을 계산하라.
- d) 숨의 알코올 양으로부터 혈액의 알코올 함유량을 계산할 때, '2100:1 분배비율'을 고려할 필요가 있다. 이 비율은 내신 숨 2100 mL 에는 혈액 1 mL 와 같은 양의 에탄올이 포함되어 있다는 의미로, 혈액 1 mL 에는 방출된 공기 1 mL 에 있는 에탄올의 2100 배가 있다는 의미이다. 만약 문제 (c)에서 내신 공기의 부피가 60.0 mL 라면, 혈액 1 mL 당 알코올의 양은 얼마인가?
- e) Cr^{3+} 는 염기용액에서 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 로 침전된다. 수산화크롬(III)의 용해도 곱 상수는 25 °C에서 6.3×10^{-31} 이다. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 에서 Cr 으로의 환원에 대한 표준 전위를 계산하라. Cr^{3+} 에서 Cr 로의 환원에 대한 표준 전위는 -0.74 V 이다.

문제 13 설퓨릭 이염화물(sulfuryl dichloride)의 분해 반응동역학

설퓨릭 이염화물(SO_2Cl_2)은 산업, 환경, 기초과학적 흥미를 가진 화합물로, 염화/설폰화 물질 혹은 전지의 음극 요소로 널리 사용된다. 상온에서 설퓨릭 이염화물은 자극적인 냄새를 가진 투명한 액체이다; 끓는점은 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 이다. 이 화합물을 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 가열하면 SO_2 와 Cl_2 로 분해한다.



빈 용기를 SO_2Cl_2 로 채우고, 375 K 에서 전체 압력을 측정하여 SO_2 와 Cl_2 으로 분해하는 것을 추적하여 다음 자료를 얻었다.

시간 (s)	0	2500	5000	7500	10000
전체 압력 P_{total} (기압)	1.000	1.053	1.105	1.152	1.197

- 그래프를 사용하여 이 반응이 1 차 반응인지 보이고, 375 K 에서 반응속도 상수를 계산하라.
- 동일한 분해 반응을 385 K 에서 시켰을 때 1 시간 후 전체 압력은 1.55 기압이었다. 이 분해 반응의 활성화 에너지를 계산하라.
- 충분한 반응 시간이 흐른 후 반응 용기에 남아있는 $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 의 양은 무시할 수 있다. 따라서 반응 용기에는 SO_2 와 Cl_2 혼합기체가 있다고 생각할 수 있다. $\text{SO}_2(\text{g})$ 는 H_2SO_4 형태로 염소 기체로부터 분리되며, 염소 기체는 Cl_2/Cl^- 전극을 만드는데 사용한다. 이 전극은 Cu^{2+}/Cu 전극과 함께 갈바니 전지를 구성한다. 어떤 전극이 음극인가? $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.36\text{ V}$ 이며, $E^\circ(\text{Pt}/\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = +1.36\text{ V}$ 이다.
- 문제 (c)의 전지 반응에 대한 ΔG° 를 계산하라.

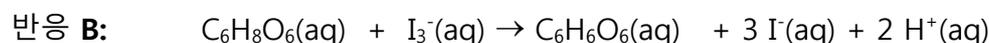
- e) SO_2 와 Cl_2 을 분리하는 또 다른 방법은 혼합 기체를 고체 CaO 에 통과시키는 방법으로, SO_2 는 강전해질인 CaSO_3 로 변환된다. 0.020 M CaSO_3 용액의 pH를 계산하라. H_2SO_3 의 산해리상수는 $K_{a1} = 1.7 \times 10^{-2}$ 와 $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-8}$ 이다.

문제 14 시계 반응

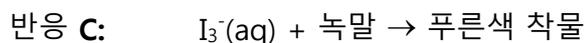
요오드 시계 반응은 화학 반응 동역학을 보여주는 고전적인 화학시계 실험의 예이다. 이 반응에서 두 개의 투명한 용액을 섞으면 잠시 후에 투명한 용액은 갑자기 짙은 파랑색으로 변한다. 다양하게 변형된 요오드 시계 반응들이 있는데, 그 중 하나는 과산화이황산(peroxydisulfate(VI))과 요오드 이온 사이의 반응이다:



반응 A에서 생성된 I_3^- 이온은 원래 용액에 있던 아스코르브산(ascorbic acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)과 즉각 반응하여 I^- 이온을 만든다(반응 B).



용액에 있던 아스코르브산이 모두 반응하면, 반응 A에서 생성된 I_3^- 이온은 용액에 있던 녹말과 반응하여 푸른색 착물을 만든다(반응 C).

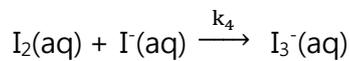
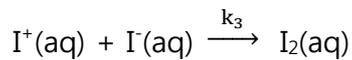
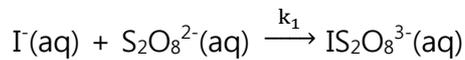


따라서 반응물을 혼합한 후 푸른색이 나타날 때까지 지난 시간 t 는 생성된 I_3^- 이온의 양에 좌우된다. 따라서 시간의 역수 $1/t$ 를 반응 속도의 척도로 사용할 수 있다.

25 °C에서 초기 농도가 서로 다른 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 용액 25.0 mL, KI 용액 25.0 mL, 그리고 0.020 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 5.0 mL, 녹말 용액 5.0 mL을 혼합하고 푸른색이 나타날 때까지의 시간 t 를 측정하였다. 아래 표에 모든 자료가 나와 있다.

실험 #	$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ (mol/	$[\text{KI}]_0$ (mol/L)	t (s)
1	0.200	0.200	20.5
2	0.100	0.200	41.0
3	0.050	0.200	82.0
4	0.200	0.100	41.0

- a) 표에 주어진 자료를 사용하여 반응 **A**의 반응 속도식을 찾아라.
- b) 실험 1의 자료를 사용하여, 반응 **A**의 초기 속도를 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 단위로 결정하라.
- c) 25 °C 에서 반응 **A**의 반응 속도 상수를 계산하라.
- d) 반응 **A**에 대하여 다음 메커니즘이 제안되었다:



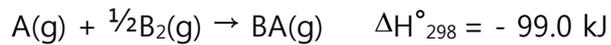
모든 중간생성물에 대하여 정류 상태 근사법을 적용할 수 있다고 가정하고 $\text{I}_3^-(\text{aq})$ 이온의 생성 속도식을 유도하라. 이 메커니즘은 문제 (a)에서 찾은 반응 속도식과 일치하는가?

- e) 아스코르브산은 약한 이양성자 산이다. 1차 산 해리상수 K_{a1} 을 결정하기 위해, 0.100 M 아스코르브산 50.0 mL 을 0.200 M NaOH 용액으로 적정하였다. NaOH 용액 1.00 mL 을 더했을 때 용액의 pH 는 2.86 으로 측정되었다. 아스코르브산의 1차 해리상수 K_{a1} 를 계산하라.
- f) 아스코르브산의 K_{a2} 가 2.5×10^{-12} 이라면, pH = 7.82 일 때 가장 많은 화학종은 어떤 것인가?

문제 15 이상 기체 혼합

298 K 에서 밸브로 연결된 두 개의 부피가 일정한 용기가 외부 환경에서 고립되어 평형 상태에 있다. 압력이 1 기압인 한 용기에는 He(g) 1 몰과 A(g) 0.5 몰, 역시 압력이 1 기압인 다른 용기에는 Ar(g) 2 몰과 0.50 mol of B₂(g) 0.5 몰이 존재한다.

- a) 화학 반응이 일어나지 않는다고 가정하고, 두 용기를 분리하고 있는 밸브를 열 때 엔트로피가 증가할지 혹은 감소할지 예측하라.
- b) 두 용기를 분리하고 있는 밸브를 열 때 아래 반응식에 따라 화학 반응이 일어난다면 엔트로피가 증가할지 혹은 감소할지 예측하되 그 원인이 되는 요소들을 모두 설명하라.



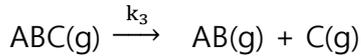
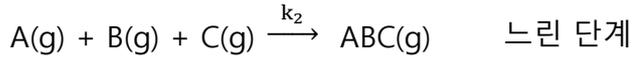
- c) 존재하는 모든 기체가 이상 기체라고 가정하고, 반응이 완결되었을 때 최종 압력을 계산하라. 두 용기의 전체 열용량은 547.0 J/°C 이다.

문제 16 기체 상태 반응 동역학

기체 상태 반응 $A_2(g) + 2B(g) \rightarrow 2AB(g)$ 은 촉매 C 에 의해 가속된다. 전체 반응속도상수는 촉매의 농도에 대하여 1 차 비례로 증가하는 것으로 관찰되었다. 다음 측정 결과는 400 K, $[C] = 0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 에서 얻은 것이다.

실험 #	[A ₂] (mol·L ⁻¹)	[B] (mol·L ⁻¹)	초기 속도 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0.010	0.10	1.600×10 ⁻¹⁰
2	0.010	0.20	3.200×10 ⁻¹⁰
3	0.100	0.20	1.012×10 ⁻⁹

- a) 이 반응의 반응 속도식은 무엇인가?
- b) 400 K 에서 전체 반응 속도 상수 k_{overall} 를 계산하라.
- c) 이 가상의 반응에 대하여 다음 메커니즘이 제안되었다.



위 메커니즘이 전체 반응에 대한 반응식, $A_2(g) + 2B(g) \rightarrow 2AB(g)$ 을 주는지 검토하라.

- d) 위 제안된 메커니즘이 실험적으로 결정한 반응 속도식과 일치하는지 보여라.
- e) 다음 자료를 사용하여 A_2 결합의 해리 엔탈피를 계산하라:

- 400 K 에서 $[A_2] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 일 때 $[A] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 425 K 에서 첫 번째 반응을 반복할 때 초기 반응 속도는 세배로 증가한다.
- 가장 느린 단계의 활성화 에너지는 45.0 kJ 이다.

문제 17 화학 평형

요오드는 생명체에 필수적인 미량 원소로, 생물이 공통적으로 필요로 하는 가장 무거운 원소이다. 높은 온도에서 $I_2(g)$ 와 $I(g)$ 사이에 평형이 이루어진다. 다음 표에는 주어진 $I_2(g)$ 의 초기 압력으로부터 평형이 이루어졌을 때 전체 압력이 나와 있다.

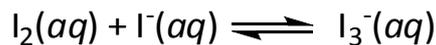
T (K)	1073	1173
$P(I_2)$ (atm)	0.0631	0.0684
P_{total} (atm)	0.0750	0.0918

- a) 1100 K 에서 ΔH° , ΔG° 그리고 ΔS° 를 계산하라. (위 온도 범위에서 ΔH° 와 ΔS° 는 온도에 무관하게 일정하다고 가정하라.)

- b) K_p 값이 전체 압력의 절반일 때 평형 혼합물에서 $I(g)$ 의 몰 분율을 계산하라.
- c) $I_2(g)$ 와 $I(g)$ 가 이상 기체라고 가정하고, 298 K 에서 I_2 의 결합 에너지를 계산하라.
- d) 298 K 에서 $I_2(g)$ 를 분해할 수 있는 빛의 최대 파장을 계산하라.
- e) 한 실험에서 $\lambda = 825.8 \text{ nm}$ 인 레이저 빔을 $20.0 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ 속도로 10.0 s 동안 $I_2(g)$ 시료에 쬐었더니, $I(g)$ 1.0×10^{-3} 몰이 만들어졌다. 이 분해 과정의 양자 수율(시료가 흡수한 광자의 몰 수 당 분해된 I_2 의 몰 수)를 계산하라.

문제 18 요오드 평형

식수에는 생명체에 해로운 여러 가지 오염물질이 소량 들어 있을 수 있다. 요오드는 국제 우주정거장 알파에서 식수의 소독제로 사용된다. 수용액의 I_2 는 여러 가지 무기물 유도체, 예컨대 하이포요오드산(hypoiodous acid HOI); 요오드산염(iodate IO_3^-); 요오드 음이온(iodide I^-) 그리고 삼요오드 음이온(triiodide I_3^-) 등을 만든다. 수용액에서 I_2 , I^- , I_3^- 의 평형 반응은 다음과 같이 일어난다;



디클로로메탄 (CH_2Cl_2)을 요오드 수용액에 첨가하면, 요오드(I_2)는 수용액과 디클로로메탄 상에 다음 평형 과정에 따라 분산된다. 이 분산의 평형 상수는 150이다.



- a) 위 균질 평형 반응에서 루이스 산으로 작용하는 화학종은 어느 것인가?
- b) 용액 속의 I_2 와 I_3^- 농도를 결정하는 한 가지 방법은 $S_2O_3^{2-}$ 표준 용액으로 적정하는 방법이다. I_2 이나 I_3^- 가 $S_2O_3^{2-}$ 와 반응하여 I^- 과 $S_4O_6^{2-}$ 이 생성될 때 산화-환원 반응이 일어난다. I_2 과 I_3^- 을 $S_2O_3^{2-}$ 으로 적정할 때 일어나는 화학 반응의 균형 반응식을 써라. 각 반응에서 산화제와 환원제는 무엇인가? $Na_2S_2O_3$ 에서 S의 산화수는 얼마인가?

- c) 수용액에서 I_2 , I^- , I_3^- 사이 반응의 평형 상수를 결정하기 위하여 다음 실험을 298 K 에서 하였다. 0.010 M KI 수용액 50.0 mL 를 I_2/CH_2Cl_2 용액 25.0 mL 에 가하였더니 두 개 분리된 상, 즉, 수용액 상과 유기물 상이 만들어졌다. 두 용액을 혼합할 때 부피 변화는 없다고 가정하라. 두 용액 상에 분산된 I_2 의 농도를 결정하기 위하여, CH_2Cl_2 상에서 5.00 mL 를 취하고, 용매 CH_2Cl_2 를 가해 100.0 mL 로 희석하였다. 희석된 용액의 I_2 가시광선 스펙트럼을 길이 1.00 cm 셀로 측정하였더니, 510.0 nm 에서 최대 흡광도가 0.516 이었다. 510 nm 에서 CH_2Cl_2 용액 속 I_2 의 몰 흡광계수, ϵ 는 $858 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 이다. CH_2Cl_2 과 수용액 상의 I_2 의 평형 농도를 계산하라.
- d) I^- 과 I_3^- 의 평형 농도를 결정하기 위하여 수용액 상에서 25.0 mL 를 취하였다. 이 용액에 과량의 KI, 즉 0.100 M KI 용액 10.0 mL 를 가하여 I_2 가 증발하는 것을 막았다. 그리고 최종 용액을 0.0100 M $Na_2S_2O_3$ 용액으로 적정하였더니, 종말점은 $Na_2S_2O_3$ 용액 3.10 mL 를 가하였을 때 나타났다. 298 K 에서 수용액 상 I^- 와 I_3^- 의 평형 농도와 평형상수를 계산하라.
- e) $\Delta_r G^\circ [I_2(aq)] = 16.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이라면, $\Delta_r G^\circ [I_2(CH_2Cl_2)]$ 는 얼마인가?

문제 19 삼투압 측정을 통한 분자량 결정

삼투압 측정은 고분자와 같은 거대분자의 분자량을 결정하는 데 사용되는 방법의 하나이다. 삼투압을 측정하는데 사용되는 기구인 삼투압계는 순수한 용매와 용액을 분리하는 반투막으로 이루어져 있다. 농도 차이에 의해 용매는 순수한 용매에서 용액으로 반투막을 통과해 흘러가는데 이를 삼투 현상이라고 한다.

폴리염화비닐(Polyvinylchloride PVC)은 가장 널리 사용되는 플라스틱의 하나이며, 사슬 중합으로 만들 수 있다. 사슬 중합에서 단량체는 자라나는 고분자 사슬에 가해진다. 전형적인 사슬 중합은 세 가지 중요 단계, 즉, 개시, 진행, 종결 반응으로 이루어져 있다. 종결

반응에서는 두 개의 자라나는 사슬이 결합하여 하나의 종결된 고분자 사슬(결합에 의한 종결)이나 두 개의 종결된 고분자 사슬(불균형에 의한 종결)을 만든다. 삼투압 측정으로 PVC 의 분자량을 측정하려는 시도로, 295 K 에서 PVC 7.0 g 을 사이클로헥산온 (cyclohexanone $C_6H_{10}O$)에 녹여 PVC 용액 1.0 L 를 만들었다. 삼투압계의 한 쪽에는 밀도 $0.980 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 인 이 PVC 용액을 채우고, 다른 쪽에는 순수한 사이클로헥산온 용매를 같은 높이로 채웠다. 충분한 시간이 지나 평형에 이른 후 보니, 용액의 수면이 높아져 양쪽이 높이 차이가 5.10 cm 가 되었다.

- 삼투압과 PVC 의 평균 분자량을 계산하라. (Hg 의 밀도 = $13.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 중력 가속도 $g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$)
- 반응 사슬 길이 ν 는 개시 단계에서 만들어지는 활성 자리 당 소비되는 단량체 수의 비로, 이로부터 종결 방식을 가늠할 수 있다. PVC 를 만드는 염화비닐의 사슬 중합에서 개시 단계에서 만들어지는 활성 자리의 농도와 단량체의 농도 변화는 각각 $1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 와 $2.85 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 로 측정되었다. 반응 사슬 길이, ν 를 계산하라.
- 종결이 이루어지는 방식 즉, 결합인지 아니면 불균형인지 예측하라.
- 순수한 사이클로헥산온 용매의 증기압은 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4.33 torr 이다. 이 온도에서 PVC 용액의 증기압을 계산하라.
- 사이클로헥산온의 정상 어는점은 $-31.000 \text{ }^\circ\text{C}$ 이다. 위 PVC 용액의 어는점이 $-31.003 \text{ }^\circ\text{C}$ 이라면, 사이클로헥산온의 몰랄 어는점 강하 상수는 얼마인가?

문제 20 허용되는 에너지 준위와 빛의 흡수 조건

원자나 분자 M 의 내부 에너지가 소위 "양자화 에너지"라고 부르는 불연속적인 값들로 제한된다는 것은 잘 정립된 실험적 사실이다. "내부" 에너지는 병진 에너지를 제외한 분자 M 의 전체 에너지이다. M 의 병진 에너지는 M 의 질량을 가진 자유 입자, 즉 일정한

속도로 직선 운동을 하는 입자의 운동 에너지와 같다. 병진 운동 에너지는 양자화되어 있지 않으며 M 이 빛을 흡수할 때 별다른 역할을 하지 않는다. 원자의 내부 에너지는 원자핵 주변에 있는 전자들의 운동과 관련된 에너지이다. 분자에는 추가적으로 회전 운동과 진동 운동에 의한 에너지가 있다. M 의 "허용되는" 내부 에너지를 에너지 증가 순서로 E_1, E_2, E_3, \dots 으로 쓸 수 있다. 이들을 M 의 "에너지 준위"라고 부른다. 가장 낮은 에너지 준위, E_1 을 "바닥" 준위라고 부르고, M 이 이 가능한 가장 낮은 에너지를 가질 때 M 은 바닥 상태에 있다고 한다. 다른 모든 높은 에너지 준위들을 M 의 "들뜬" 준위라고 하며, M 이 높은 에너지 상태 중 하나에 있을 때 들뜬 상태에 있다고 한다. 따라서 M 에는 단 하나의 바닥 상태만 있으며, 무한히 많은 들뜬 상태가 있다. 모든 원자와 분자들에는 고유한 에너지 준위 집합이 있다.

M 분자로 이루어진 시료가 파장 λ 를 가진 단색광에 노출되면, 빛과 M 분자들 사이에 에너지 교환이 일어날 수 있다. M 분자와 단색광의 상호 작용에서 단색광을, 빛의 방향으로 동시에 빛의 속도로 움직이는 "광자"라는 똑같은 입자들로 이루어진 것이라고 생각할 수 있다. 모든 광자는 $E_{\text{photon}} = h\nu$ 로 주어지는 에너지를 갖는데, 여기서 h 는 플랑크 상수이며, ν 는 빛의 진동수로 빛의 파장과 연관된다: $\nu = c/\lambda$. c 가 상수이기 때문에, 주어진 단색광은 λ 또는 ν 로 규정할 수 있다.

분자 M 은 빛과 같은 외부로부터 에너지를 취할 수 있기 때문에 그 에너지 준위는 초기 에너지 준위 E_{initial} 에서 최종 에너지 준위 E_{final} 로 달라진다. 예컨대, M 이 처음에는 가장 낮은 에너지 E_1 을 가진 바닥 상태에 있는 경우를 생각해 보자. M 의 최종 에너지(E_{final})는 E_2, E_3, E_4, \dots 중 하나일 것이다. 따라서 M 이 외부에서 받아들일 수 있는 에너지 양은 엄격하게 제한된다: $\Delta E = E_n - E_1$, 여기서 $n=2, 3, \dots$ 전체 에너지는 보존되기 때문에 M 은 허용되는 ΔE 값들 중 하나에 해당하는 에너지를 얻어야 하며, 외부에서 정확하게 똑같은 에너지를 주어야 한다.

빛을 에너지원으로 사용할 때 빛의 광자는 진동수 ν 에 따라 시료에 있는 M 분자에 흡수되거나, 흡수되지 않는다. 광자의 에너지가 M 의 허용되는 ΔE 값 중 하나와 정확하게

같은 때에만 M은 광자의 에너지를 받아들인다. M이 빛을 흡수하기 위한 기본 조건은 $h\nu = \Delta E$ 으로, 이는 빛을 흡수하기 위한 최소 조건이다. M이 원자인지 분자인지에 따라 또 전이에 관련된 에너지 준위의 특성에 따라 "선택 규칙"이라고 부르는 추가적인 조건을 동시에 만족해야 한다.

기체 상태 수소 원자들을 포함하는 닫힌 시험관을 단색광으로 쬐었다. 단지 파장 λ 만 다른 빛을 사용하여 6개 실험을 하였다.

실험 #.	1	2	3	4	5	6
λ (nm)	129.6	121.6	101.6	97.25	94.97	94.11

시료의 수소 원자들이 빛을 흡수할 실험을 찾고, 관련된 전이를 설명하라.

추가 자료:

수소 원자의 전자에 허용되는 에너지 준위는 다음 식으로 주어진다.(SI 단위)

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

여기서 $R_H = 2.1787 \times 10^{-18} \text{ J}$ 로 상수이다; 즉 R_H 는 모든 "n" 양자수에 대하여 동일하다. 시료의 모든 수소 원자들이 처음에 전자적 바닥 상태에 있다고 가정하라. 전체 에너지 보존 조건이 수소 원자의 광자 흡수에 관한 유일한 조건이다; 즉, "n" 양자수와 관련된 추가적인 선택 규칙은 없다.

문제 21 이원자 분자의 회전 및 진동 운동 에너지 준위

Part A: 회전 운동 에너지

강제-회전자 근사를 하면, 기체 상태 이원자 분자 $AB(g)$ 에 대하여 허용되는 회전 에너지 준위는 다음과 같다:

$$E_{\text{rotation}} = B J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

여기서 $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ 는 분자의 "회전 상수"라고 부르는, 분자에 고유한 성질로 SI 단위이다; h 는 플랑크 상수이며, I 는 다음과 같이 정의되는 분자의 관성 모멘트이다: $I = \mu R^2$, 여기서 R 은 결합 길이, μ 는 이원자 분자의 "환산 질량"이다. 환산 질량은 이원자 분자 AB 에 있는 원자의 질량, m_A 와 m_B 로 다음과 같이 정의된다.

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

근사적으로 결합 길이, R 은 A 나 B 를 그 동위원소로 치환하여 달라지지 않는다.

기체 상태 분자 시료에 마이크로파를 쬐일 때, 처음에 $J = J_i$ 인 회전 에너지 준위에 있던 시료의 분자는 광자를 흡수하여 $J = J_f$ 인 더 높은 에너지 준위로 전이한다. $J_f = J_i + 1$ 인 상태로 회전 상태가 달라지는 흡수만 일어나 회전 전이가 일어남을 관찰할 수 있다.

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자의 회전 상수는 실험을 통해 $B = 23.115 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 으로 결정되었으며, 두 원자의 동위원소 질량은 알려져 있다: 정의에 의해 ^{12}C 의 질량 = 12 amu, ^{16}O 의 질량 = 15.994915 amu 이다. 시료의 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자의 회전 에너지 준위 사이에서 일어나는 전이를 일으키는 전자기파 중 가장 긴 파장은 $\lambda = 0.25876 \text{ cm}$ 으로 관찰되었다.

- 파장이 0.25876 cm 인 광자를 흡수하는 분자의 J_i 와 J_f 값은 얼마인가?
- 일산화탄소 분자의 관성 모멘트와 결합 길이를 계산하라.
- 다음 세 분자에 대하여 회전 상수, B 를 각각 예측해보라: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. (추가 자료: ^{18}O 의 질량 = 17.999159 amu, ^{13}C 의 질량 = 13.003355 amu.)
- $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자가 흡수하는 마이크로 파 중 가장 긴 파장을 각각 계산하라.

Part B: 회전 + 진동 에너지

조화진동자 근사 내에서, 기체 상태 이원자 분자 AB(g)에 허용되는 진동 운동 에너지는 다음과 같다:

$$E_{\text{vibration}} = (v + \frac{1}{2})\epsilon, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

여기서 ϵ 는 다음과 같이 정의되는 분자의 고유한 진동 운동 특성이다:

$$\epsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

여기서 h 는 플랑크 상수, k 는 분자의 "힘 상수", μ 는 이원자 분자의 환산 질량이다. SI 단위에서, ϵ 는 J, k 는 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, μ 는 kg 이다. 이 근사에서 힘 상수 k 는 동위원소 치환에 의해 달라지지 않는다. 기체 분자 시료가 적외선에 노출될 때 처음 진동 에너지 준위 $v = v_i$ 에 있던 시료의 분자는 광자를 흡수하여 더 높은 진동 에너지 준위 $v = v_f$ 로 전이한다. 진동 운동 상태가 달라지는 빛의 흡수가 일어날 때 $v_f = v_i + 1$ 인 전이만 일어나는 것으로 관찰된다. 적외선 영역 빛을 흡수하면 진동 상태뿐만 아니라 회전 상태도 달라진다; 즉, v 와 J 가 동시에 달라지는 변화가 일어난다. 이는 분자의 허용되는 진동 에너지와 회전 에너지가 다음과 같이 주어지기 때문이다:

$$E_{\text{rot.+vib.}} = E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}}$$

a) 일산화탄소 분자의 힘 상수는 $1901.9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 이다. 아래 동위원소가 다른 CO 분자의 ϵ 값은 각각 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 단위로 얼마인가? (유효숫자 4 개로 답하라)

i. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

ii. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

iii. $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

iv. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$

b) 아래 동위원소가 다른 CO 분자에 대하여 초기 상태 $(v, J) = (0, 0)$ 으로부터 최종 상태 $(v, J) = (1, 1)$ 로 전이할 때 분자가 흡수하는 적외선의 파장은 각각 얼마인가? (유효숫자 4 개로 답하라)

- i. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$
- ii. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$
- iii. $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$
- v. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$

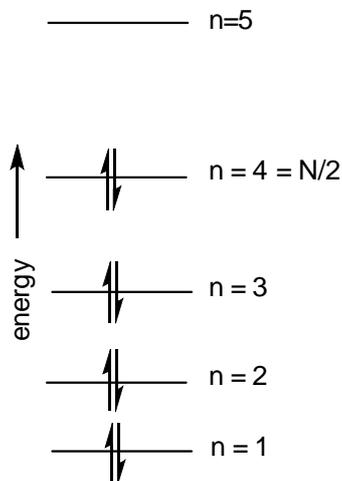
문제 22 상자 속 입자: 시아닌 염료와 폴리엔

양자역학에서 1 차원 상자 속 입자 모델을 이용하여 간격 L 인 통과할 수 없는 두 벽 사이에서 움직이는 입자를 설명한다. 1 차원 상자 속 입자에 허용된 에너지는 다음과 같다.

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

여기서 h 는 플랑크 상수, m 은 입자의 질량, L 은 상자의 길이이다.

선형 공액(conjugated) 화합물의 전자 스펙트럼은 1 차원 상자 속 입자 모델로 묘사할 수 있다. 비편재화된 π 전자는 자유전자처럼 다루어지며, 파울리 배타 원리를 만족하며, 허용된 에너지 준위에 분포한다. 분자에 비편재화 π 전자가 N 개 있으면, 바닥 상태에서는 $n = 1$ 인 에너지 준위부터 $n = N/2$ 인 준위까지 전자가 채워진다. 아래 그림에는 $N = 8$ 인 공액 화합물에 대한 에너지 준위가 나와 있다.

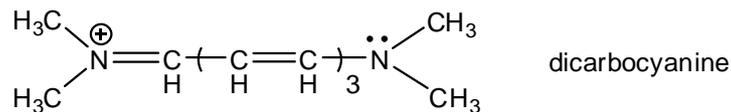
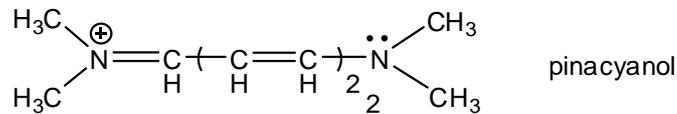
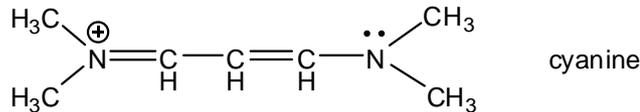


8 개 자유전자를 가진, 즉, $N=8$ 인 계의 에너지 준위

이런 계에서 가장 낮은 에너지의 전자 전이는 $n = 4$ ($N/2$)인 준위에 있는 하나의 전자가 $n = 5(N/2 + 1)$ 인 준위로 전이하는 것이다. 이 전이가 빛의 흡수를 통해 일어나려면, 빛의 파장 λ 는 다음 조건을 만족해야 한다:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}, \quad \Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 \right] = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1)$$

아래 나와 있는 시아닌(cyanine), 피나시아놀(pinacyanol), 디카보시아닌(dicarbocyanine)은 양 끝 사이에 공액 사슬을 가진 염료 분자들이다.

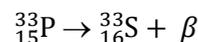
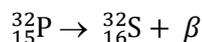


- a) 위 세 분자의 공명 구조를 그려라.
- b) 비편재화 전자들은 양끝 질소 원자 너머에 있는 결합을 제외한 두 질소 원자 사이에서 자유롭게 움직일 수 있다. 상자 속 입자 모형을 적용하여 이 비편재화 전자의 양자화 에너지 준위를 계산할 수 있다. 상자의 길이는 탄소-탄소 결합들과 각 질소의 안쪽에 있는 결합 길이를 더하여 구할 수 있다. 각 염료 분자에서 비편재화 전자의 수 N 을 결정하라.

- c) 실험적으로 이들 분자의 전자 흡수띠의 최대값, λ_{\max} 는 시아닌, 피나시아놀, 디카보시아닌에 대하여 각각 525, 605, 705 nm 에서 관찰되었다. 이들 분자의 ΔE 값을 계산하라.
- d) 이 분자들에서 전자가 자유롭게 움직일 수 있는 사슬의 길이를 예측하라.
- e) 공액 π 전자들은 분자를 벗어날 수는 없지만 폴리엔의 탄소 골격을 따라 자유롭게 움직일 수 있기 때문에 선형 폴리엔의 탄소 골격으로 정의되는 상자 속 입자로 볼 수 있다. 단일결합과 이중결합이 반복되는 탄화수소 사슬에서 탄소-탄소 평균 결합 길이는 대략 140 pm 로 근사할 수 있다. 탄소 사슬의 길이, 즉 상자의 길이는 대략 $L = 2j \times 140$ pm 로, 여기서 j 는 폴리엔에 있는 이중결합의 수이다. 1,3-부타디엔(1,3-butadiene)과 1,3,5-헥사트리엔(1,3,5-hexatriene)에 대하여 비편재화 전자의 수 N 과 상자의 길이 L 을 결정하라.
- f) 1,3-부타디엔과 1,3,5-헥사트리엔에 대하여 가장 낮은 전자 전이에 해당하는 진동수와 파장을 계산하라.

문제 23 방사성 붕괴

인에는 23 개의 동위원소가 알려져 있지만 (^{24}P 부터 ^{46}P 에 이르는 모든 동위원소), 스핀이 1/2 인 ^{31}P 만 안정하며 따라서 100% 존재비를 보인다. ^{31}P 의 반정수 스핀과 존재비는 생물 분자, 특히 DNA 의 핵자기 공명 분광법 연구에서 유리하다. 인의 두 방사성 동위원소는 과학 실험에서 유용한 반감기를 갖는다. ^{32}P 의 반감기는 14.3 일, ^{33}P 의 반감기는 25.3 일이다. 인의 두 방사성 동위원소, ^{32}P 과 ^{33}P 는 다음 핵반응에 나와 있는 것처럼 베타 입자를 방출하며 붕괴한다;

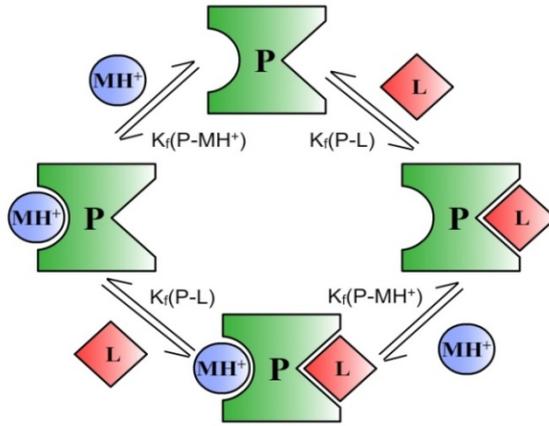


동위원소	동위원소 질량 (amu)
^{32}P	31.97390727
^{33}P	32.9717255
^{32}S	31.97207100
^{33}S	32.97145876

- a) ^{32}P 와 ^{33}P 의 붕괴 반응에서 방출되는 β 입자의 에너지를 계산하라.
- b) 베타선으로부터 보호하기 위하여 보통 납을 사용한다. 하지만 높은 에너지의 베타선 방출이 일어날 때 제동복사(Bremsstrahlung)라고 알려진 과정을 통해 x-선이 2 차 방출된다. 따라서 플라스틱, 나무, 물과 같은 낮은 밀도의 물질을 방호벽에 함께 사용해야 한다. ^{32}P 의 베타선 방출 붕괴 과정에서 $\lambda = 0.1175 \text{ nm}$ 인 x-선이 발생한다. 이 x-선 광자의 에너지를 eV 단위로 계산하라.
- c) 방사능 활성이 0.10 Ci (1 Ci(큐리) = 3.7×10^{10} 분열 /s)인 ^{32}P 의 질량은 얼마인가?
- d) 두 방사성 동위원소 ^{32}P 와 ^{33}P 를 포함한 시료의 초기 활성이 9136.2 Ci 이었다. 방사능 활성이 14.3 일 후 4569.7 Ci 로 감소하였다면, 초기에 시료에 포함된 $^{32}\text{P}/^{33}\text{P}$ 비는 얼마인가?

문제 24 효소-기질 상호작용

생물학적 계에서, 효소나 수용기와 같은 단백질이 여러 개의 리간드나 기질과 동시에 결합하는 일은 매우 흔하다. 보통 첫 번째 리간드의 결합은 두 번째 리간드의 결합에 양 혹은 음의 효과를 준다. 이 문제에서는, 아래 그림에 나타난 것처럼, 서로 다른 리간드 **L** 와 **MH⁺** 와 결합할 수 있는 단백질 **P** 를 생각해보자.

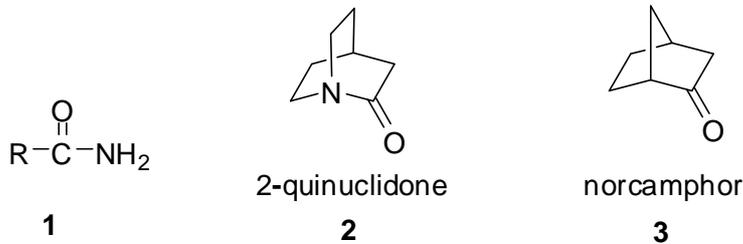


문제를 간단하게 하기 위해, 이 두 개 리간드의 결합은 서로 독립적이라고 가정하라; 즉, 첫 번째 리간드의 결합이 두 번째 리간드의 결합 상수(복합체 형성 상수 complex formation constant)에 영향을 주지 않는다.

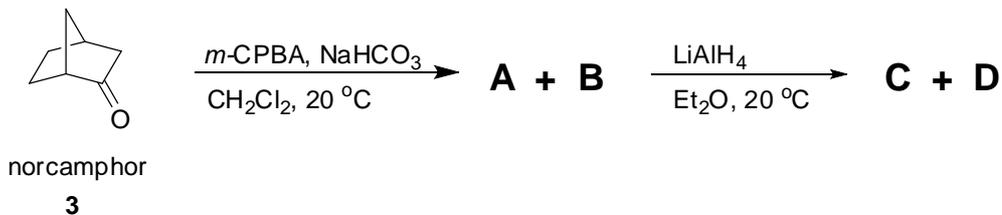
- a) 농도가 각각 $100\ \mu\text{M}$ 인 리간드 **L** 용액과 단백질 **P** 용액을 같은 부피로 pH 9.50 인 완충용액에 혼합하였다. **L** 과 **P** 의 결합 상수 $K_f(\mathbf{P-L}) = 2.22 \times 10^4$ 이다. 이 혼합용액에 존재하는 모든 화학종의 몰 농도를 계산하라. 단백질 **P** 중에서 리간드 **L** 와 결합한 비율은 몇 %인가?
- b) 리간드 **M** 에는 자유로운 아민기가 있으며, 단지 하나의 양성자화 형태, 즉 \mathbf{MH}^+ 만 단백질 **P** 와 결합할 수 있다. pH 9.50 에서 양성자화된 리간드 **M** 의 비율은 몇 %인가? $\text{p}K_a(\mathbf{MH}^+) = 10.00$.
- c) 농도가 각각 $100\ \mu\text{M}$ 인 리간드 **M** 용액과 단백질 **P** 용액을 같은 부피로 pH 9.50 인 완충용액에 혼합하였다. 이 혼합용액에 존재하는 모든 화학종의 몰 농도를 계산하라. 단백질 **P** 중에서 리간드 \mathbf{MH}^+ 와 결합한 비율은 몇 %인가? $K_f(\mathbf{P-MH}^+) = 5.26 \times 10^5$.
- d) $100\ \mu\text{M}$ 단백질 **P** 용액 $100\ \mu\text{L}$, $200\ \mu\text{M}$ 리간드 **L** 용액 $50\ \mu\text{L}$, $200\ \mu\text{M}$ 리간드 **M** 용액 $50\ \mu\text{L}$ 을 pH 9.50인 완충용액에 혼합하였다. (i) **L**만 결합한 단백질 **P**의 비율 (ii) \mathbf{MH}^+ 만 결합한 단백질 **P**의 비율 (iii) **L** 과 \mathbf{MH}^+ 둘 다 결합한 단백질 **P**의 비율은 각각 몇 %인가? 이 용액에 존재하는 모든 화학종의 몰 농도를 계산하라.

문제 25 아마이드

아마이드기는 화학 및 생물학에서 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 전형적인 비고리형 아마이드인 **1** 은 평면구조를 가지며 안정한 반면, 고리형 아마이드 (다리 끝부분 모양 락탐)은 덜 안정하다. 다리 끝부분 모양 락탐의 전형적인 예인 2-퀴뉴클리돈(**2**)은 질소원자의 비공유전자쌍과 카르보닐기의 부적합한 배열 때문에 매우 불안정하다. 그 결과 이 아마이드기는 아민처럼 염을 잘 형성하기도 한다. 2-퀴뉴클리돈의 사불화붕산염은 노르캄포(**3**)를 시작 물질로 하고 마지막 단계를 아자이드-케톤 슈미트 반응으로 하는 6 단계로 합성할 수 있다.



- a) 순수한 광학이성질체인 노르캄포 (**3**)을 메타-클로로과산화벤조산(*m*-CPBA)과 반응시키면 **A**와 **B**가 만들어진다. **A**는 78% 수율로 얻어지는 주 생성물이며, **B**는 그 다음으로 많이 생성되는 이성질체이다. **A**를 리튬 알루미늄 하이드라이드(LiAlH_4)와 반응시키면 **C**가 만들어지고, **B**를 환원시키면 광학활성이 없는 화합물 **D**가 얻어진다. 화합물 **A**, **B**, **C**, **D**의 구조를 그리고, **A**, **B**, **C**, **D**에 있는 입체생성 탄소들의 절대 배열 (R/S)을 결정하라.



- b) **C** 를 1 당량의 토실 클로라이드(TsCl)로 처리하면 화합물 **E** 가 만들어지고, **E** 를 다이메틸포름아마이드(DMF)에서 1 당량 NaN_3 와 반응시키면 **F** 로 변환된다. 화합물 **E** 와 **F** 의 구조를 그려라.

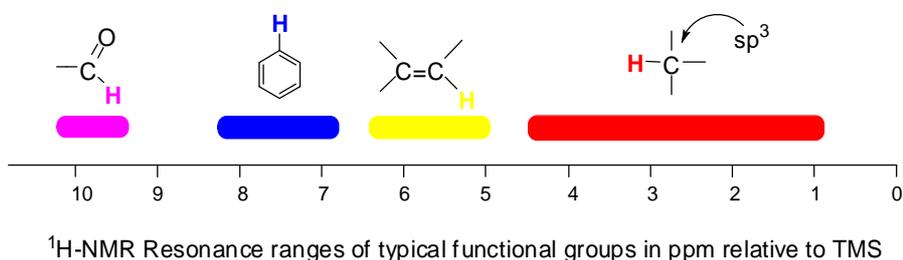


- c) **F** 를 피리디늄 클로로크로메이트 (Pyridinium chlorochromate)를 사용하여 산화시키면 최종물질의 전구물질인 **G** 가 얻어진다. 마지막으로 **G** 를 테트라플루오르화붕소산 (HBF_4)으로 처리하면 최종 결과물인 **H** 가 테트라플루오르화붕소산 염의 형태로 얻어진다. 이 화합물 외에 이성질체인 **I** 가 부산물로 얻어진다. **G, H, I** 의 구조를 그려라.



문제 26 NMR 분광분석

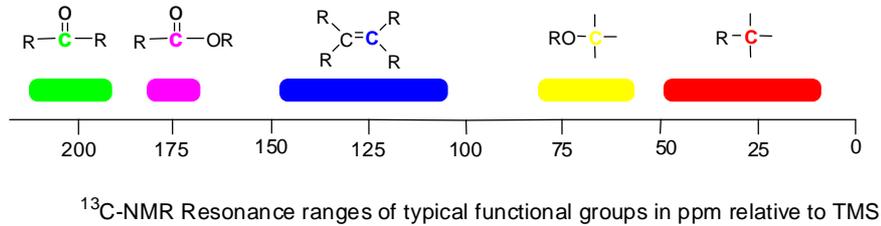
$^1\text{H-NMR}$ 분광분석은 유기분자에 있는 수소원자들을 구별하게 한다. 신호의 위치(화학적 이동)와 신호의 갈라짐을 통해 수소원자들의 종류와 연결상태를 알 수 있다. 몇 가지 특징적인 수소원자의 공명위치는 아래와 같다.



$^{13}\text{C-NMR}$ 분광분석

$^{13}\text{C-NMR}$ 은 $^1\text{H-NMR}$ 과 비슷하며, 유기분자들에 있는 탄소원자들을 구별하게 한다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼은 서로 다른 종류의 탄소 개수만큼 단일신호(단일선)들을 보여준다. 모든

종류의 탄소(일차, 이차, 삼차, 사차 탄소)로부터 나오는 신호의 상대적인 세기는 모두 같다고 가정한다. 몇 가지의 특징적인 탄소 원자의 공명위치는 아래와 같다.



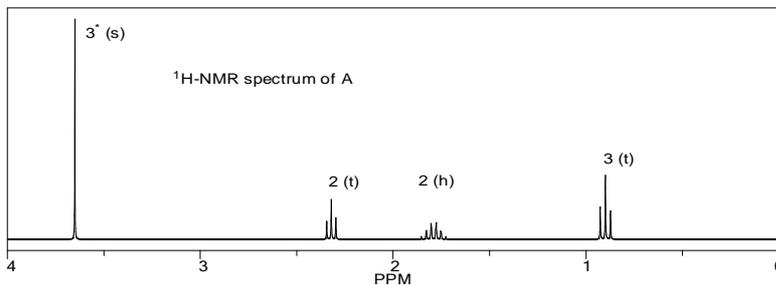
여섯 개 이성질체 (구성 이성질체) (**A, B, C, D, E, F**)의 화학식은 모두 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 이며 다음 특징들이 있다.

- 이들 중 어느 것에도 가지 구조는 없다.
- 이들 이성질체들의 IR 스펙트럼에는 O-H 흡수띠가 없다.
- 각 화합물에서 한 산소원자는 sp^2 -, 다른 하나는 sp^3 -혼성궤도이다.

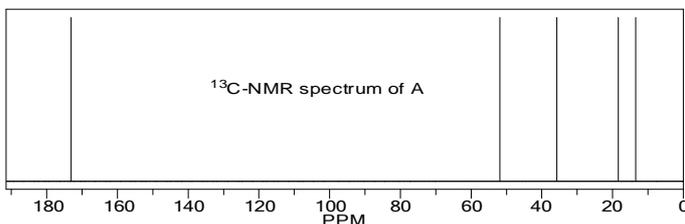
위 정보와 아래 ^1H -및 ^{13}C -NMR 스펙트럼들을 분석하여 각 이성질체들의 구조를 결정하라.

약자: s = 단일선, d = 이중선, t = 삼중선, q = 사중선, qui = 오중선, h = 육중선

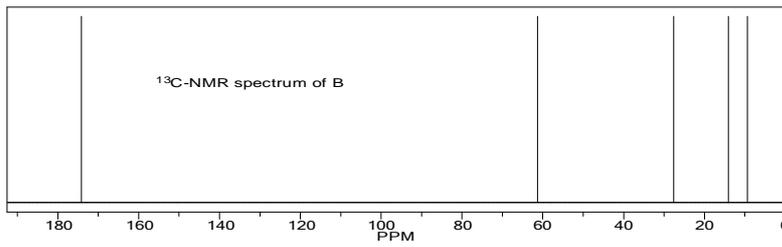
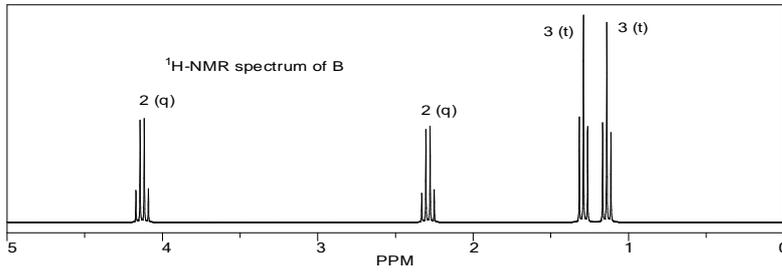
화합물 A



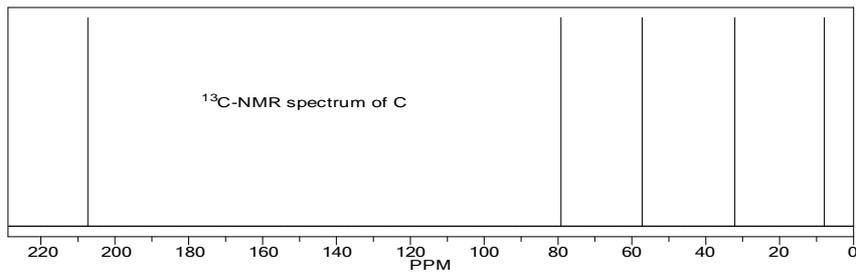
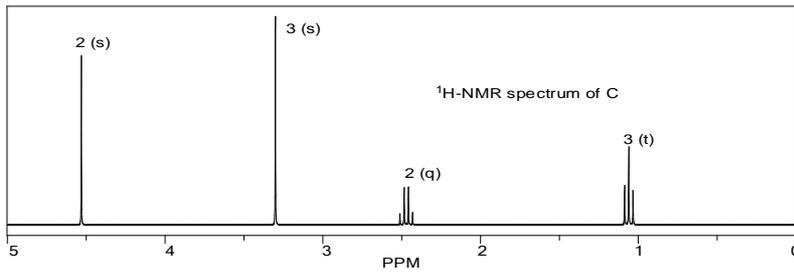
*) The numbers on the signals give the number of the resonating protons



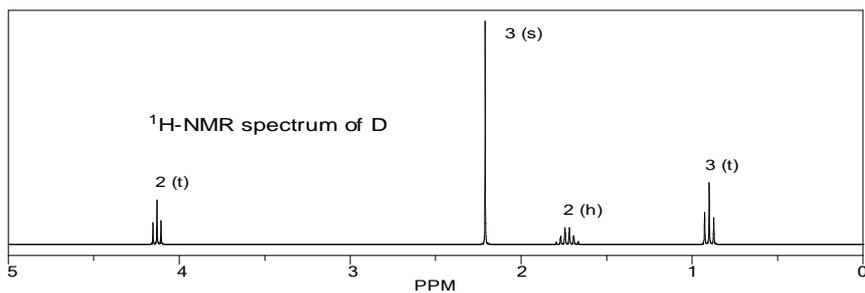
화합물 B

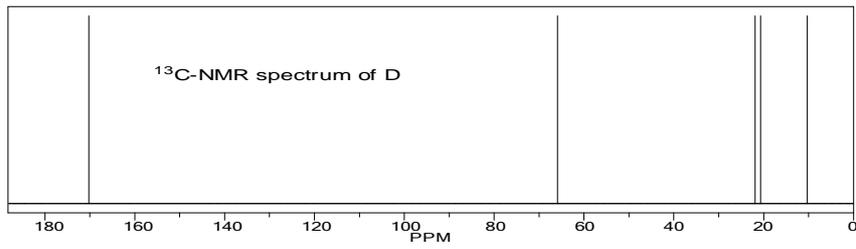
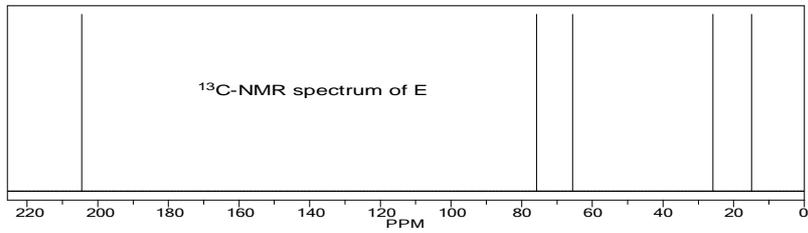
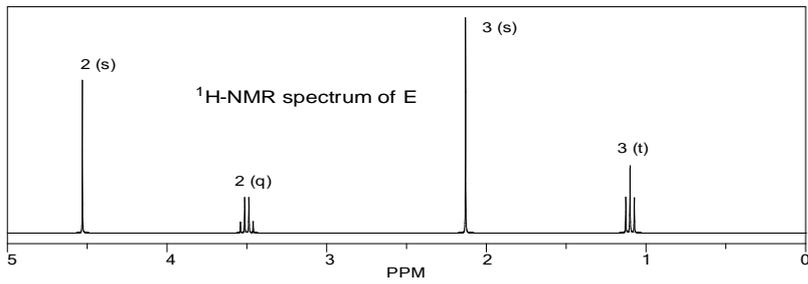
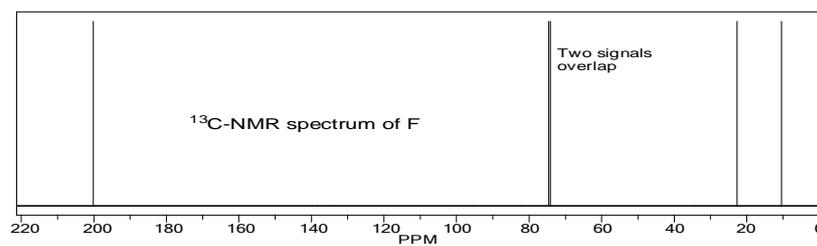
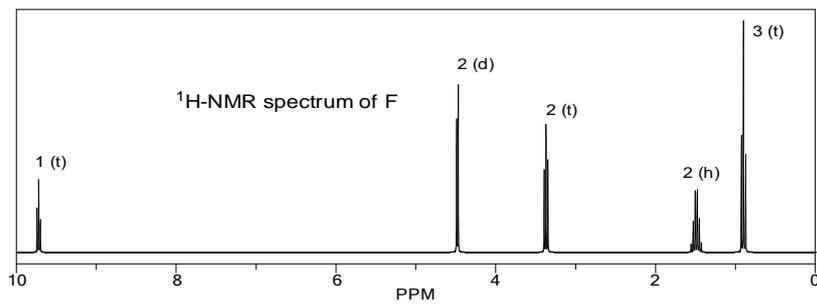


화합물 C



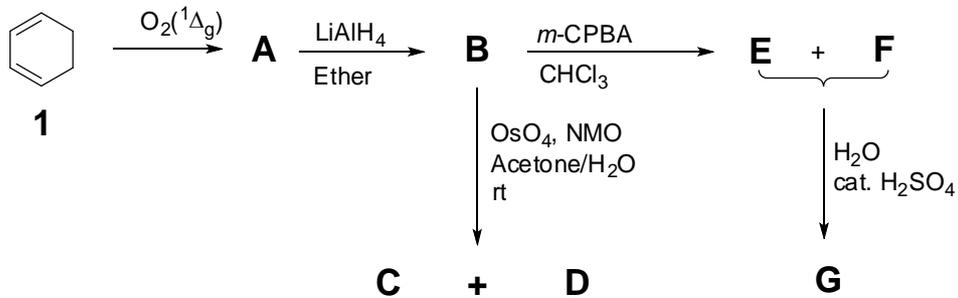
화합물 D



**화합물 E****화합물 F**

문제 27 사이클리톨 (Cyclitols)

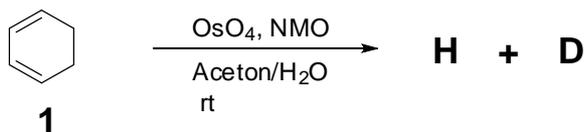
사이클리톨들은 다양한 생물학적 활성과 합성 중간체로서의 유용성 때문에 최근 많은 관심을 끌어들였다. 이노시톨(inocitols), 퀴시톨(quercitols), 콘두리톨(conduritols)과 같은 다중알콜기 사이클로헥산들이 사이클리톨 계열에 속한다. 이들 화합물에는 여러 가지 서로 다른 입체이성질체들이 존재할 수 있다; 이노시톨, 퀴시톨, 콘두리톨에는 각각 9, 16, 6 개 가능한 입체이성질체들이 있다. 사이클로헥사-1,3-다이엔(**1**)은 이처럼 다양한 사이클리톨 유도체들을 합성하는데 아주 중요한 핵심 화합물이다. $C_6H_{12}O_4$ 의 분자구조식을 갖는 사이클리톨의 전합성 방법이 아래에 주어져 있다.



- 감광제 (sensitizer) 존재 하에서 산소 분자에 빛을 쬐이면 얻을 수 있는 단일항 산소 $O_2(^1\Delta_g)$ 와 화합물 **1**을 반응시키면 불안정한 이중고리 화합물인 화합물 **A**가 만들어진다. 에테르 용매에서 **A**를 $LiAlH_4$ 와 반응시키면 **B**가 생성되며, **B** 화합물의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에는 3개 공명선이 있다. 이들 중 한 개는 sp^2 구간에 나타난다.
- 상온에서 아세톤/물 용매를 사용하여 2 당량 이상의 과량의 NMO (*N*-모폴린 옥사이드, *N*-morpholine oxide)와 **B**를 오스뮴 반응을 시키면 서로 이성질체인 **C**와 **D**가 혼합물로 얻어지는데, **C**가 주 생성물이다.
- **B**를 *m*-CPBA(*m*-클로로과산화벤조산)로 산화시키면 부분입체이성질체(diastereomers)인 **E**와 **F**가 혼합물로 생성된다. 이 혼합물을 촉매량의 H_2SO_4 존재 하에 H_2O 와 반응시키면 $C_6H_{12}O_4$ 의 분자식을 갖는 화합물 **G**만 라세미 혼합물로 얻어진다.

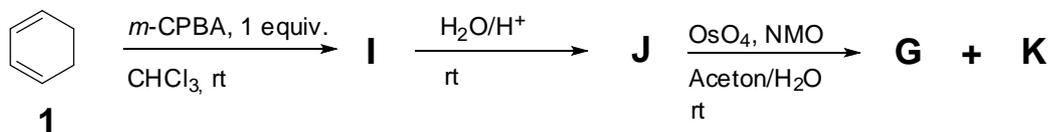
a) **A, B, C, D, E, F, G** 의 구조를 그리되, 상대적인 위치배열 표시를 위해 점선-빼기선 표시를 사용하라.

b) 상온에서 아세톤/물 용매를 사용하여 2 당량 이상의 과량의 NMO 와 **1** 을 오스뮴 반응시키면 서로 부분입체이성질체인 **H** 와 **D** 가 얻어지는데, **H** 가 주생성물이다.



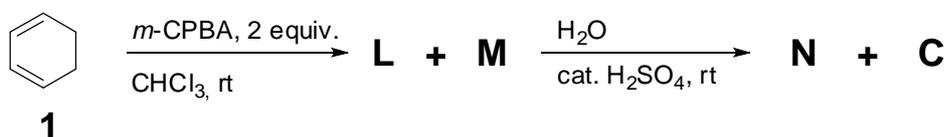
H 의 구조를 점선-빼기선 표시를 사용하여 그려라.

c) 화합물 **1** 과 *m*-CPBA 1 당량을 반응시키면 한가지 생성물 **I** 가 얻어지고, 이것을 촉매량의 H₂SO₄ 존재 하에 H₂O 와 반응시키면 **J** 가 만들어진다 (이 때 자리옮김 반응 생성물은 없다). 상온에서 아세톤/물 용매를 사용하여 1 당량 이상의 과량의 NMO 와 **J** 를 오스뮴 반응시키면 서로 이성질체인 **G** 와 **K** 가 생긴다.



I, J, K 의 구조를 점선-빼기선 표시를 사용하여 그려라.

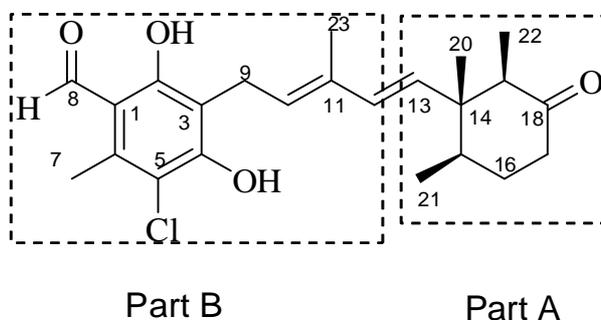
d) 화합물 **1** 과 *m*-CPBA 2 당량을 반응시키면 부분이성질체 **L** 과 **M** 의 혼합물이 얻어진다. 이 혼합물을 촉매량의 H₂SO₄ 존재 하에서 H₂O 와 반응시키면 **N** 과 **C** 가 만들어진다.



L, M, N 의 구조를 점선-빼기선 표시를 사용하여 그려라.

문제 28 항바이러스성 항생제

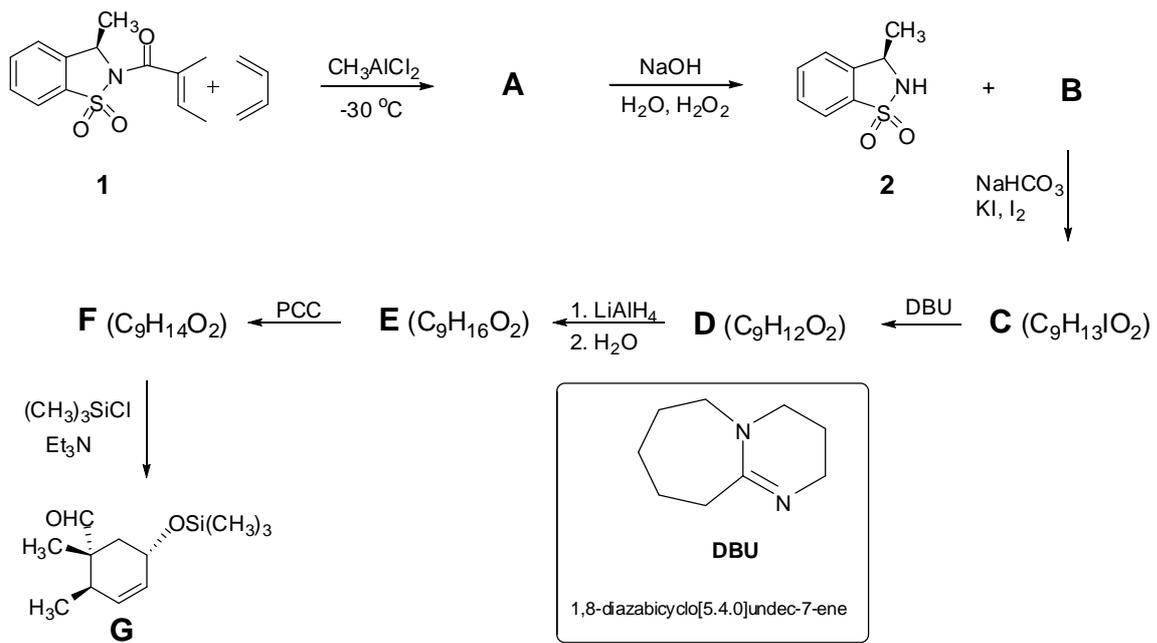
아스코클로린 (Ascochlorin) (항바이러스성 항생제)



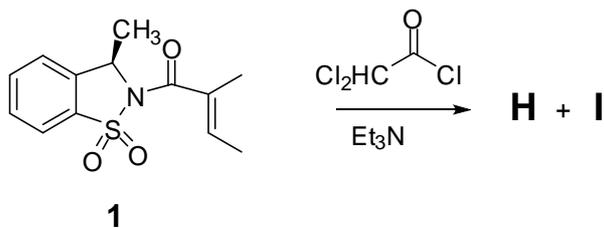
아스코클로린은 아스코키타 비시에 리버트 (*Ascochyta viciae* Libert)라는 곰팡이를 발효시킨 후 걸러낸 덩어리에서 얻어지는 항바이러스성 항생제이다. 이 물질은 배양 세포에서 바이러스가 증식하는 것을 강하게 억제하는 효과가 있다. 이 항생제의 입체구조는 X-선 분석을 통해 결정되었다. 이 물질의 강한 생리활성 때문에 많은 합성유기화학자들이 아스코클로린 계열에 주목해왔다.

Part A : 아스코클로린의 오른쪽 부분 합성

사이클로헥산온 부분(아스코클로린의 오른쪽 부분) 합성은 [4+2] 고리화첨가 반응의 일종인 디엘스-알더 반응으로 시작한다. 1,3-부타다이엔과 카이랄한 친다이엔체 (**1**)의 반응은 원하는 입체화학구조의 사이클로헥산온 부분을 가진 고리첨가생성물 **A**를 제공한다. **A**를 염기성 가수분해를 시키면 설탐(sultam) **2**와 카이랄 카르복실산 **B**가 생성된다. 카르복실산 **B**를 요오드락톤화 반응 (초기 단계는 요오드늄 이온 중간체를 형성하는 것이다)을 시키면 요오드락톤 **C**가 만들어진다. **C**를 DBU(비친핵성 염기)로 처리해주면 화합물 **D**가 얻어지며, **D**를 LiAlH_4 로 환원시킨 후 가수분해하면 다이올 **E**가 만들어진다. **E**를 피리디늄 클로로크로메이트(PCC)를 사용하여 선택적으로 산화시키면 생성물 **F**가 얻어지며, 그 다음에 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 를 사용하여 하이드록시기에 보호기를 도입하면 화합물 **G**가 된다.



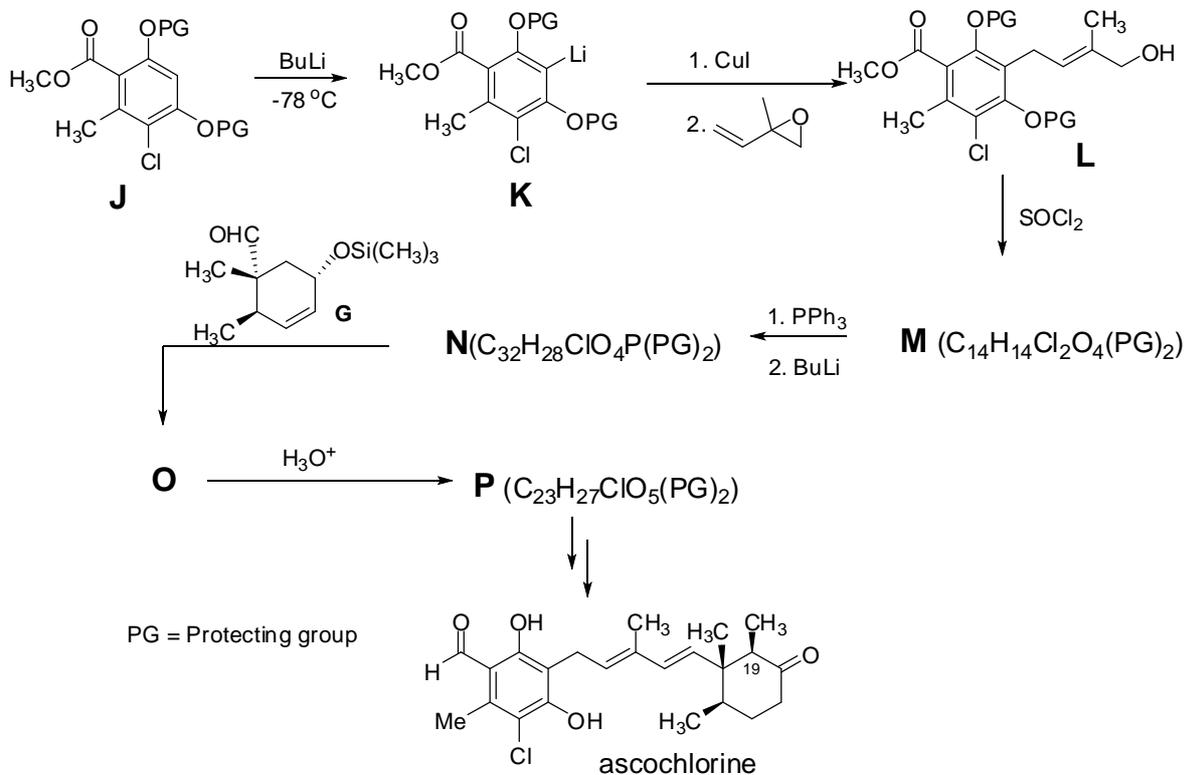
[4+2] 고리첨가반응 이외에도 화합물 **1** 은 [2+2] 고리첨가반응을 할 수도 있다. 예를 들어, 친다이엔체 **1** 은 케텐 (ketene, 일반식 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$)과 고리첨가반응을 한다. 염기가 있는 상태에서 친다이엔체 **1** 이 2,2-다이클로로아세틸 클로라이드(케텐 대등체)와 반응하면 이성질체 **H**와 **I**의 혼합물이 생성된다.



- 화합물 **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**의 구조를 그리되 입체화학을 올바르게 표시하라.
- 2,2-다이클로로아세틸 클로라이드에서 바로 얻어지는 케텐의 구조를 그려라.
- H**와 **I**의 구조를 그려라.

Part B : 아스코클로린의 왼쪽 부분 합성

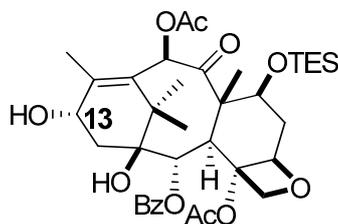
이 분자의 왼쪽 부분(**part B**)을 합성하기 위해서 방향족 화합물 **J**를 시작물질로 사용한다 (PG 는 OH 기의 보호기이다). **J**를 강한 염기(부틸리튬, BuLi)으로 반응시키면 리튬화된 화합물 **K**가 만들어진다. 이 중간체를 요오드화구리(I)로 처리하고 에폭사이드와 반응시키면 화합물 **L**이 생긴다. 이를 싸이오닐 클로라이드(SOCl₂)와 반응시키면 화합물 **M**이 얻어진다. 아스코클로린의 오른쪽 부분(**Part A**)과 왼쪽 부분(**Part B**)을 합치기 위해 비티히(Wittig) 반응을 한다. 이를 위해서 화합물 **M**을 트리페닐포스핀(PPh₃)와 반응시키고 이를 BuLi 으로 처리하면 중간체인 비티히 반응물 **N**이 생긴다. 마지막으로 **N**을 알데히드 **G**와 반응시켜 서로 연결함으로써 아스코클로린의 주골격인 **O**가 만들어진다. (CH₃)₃Si 기를 떼어내기 위해 묽은 산 용액으로 **O**를 처리하면 화합물 **P**가 얻어진다. 여기서 다섯 단계를 더 진행하면 아스코클로린 합성이 완성된다.



- a) K 에서 L 이 얻어지는 메커니즘을 제시하라.
- b) 화합물 M, N, O, P 의 구조를 그려라.
- c) 화합물 P 에서 다섯 단계를 더 진행하면 아스코클로린 합성이 완결된다.
- 사이클로헥산 부분에 있는 OH 기의 산화
 - C19 위치에 메틸기 도입 (이 부분의 입체화학은 고려하지 않아도 된다)
 - 벤젠고리의 에스테르기를 알데히드기로 변환
 - 사이클로헥산온 부분의 위치 이중결합만 선택적으로 환원
 - Bu₄NF 를 사용하여 보호기(PG)를 제거.
- i), ii), iii) 단계에서 사용해야 할 시약들은 무엇인가?

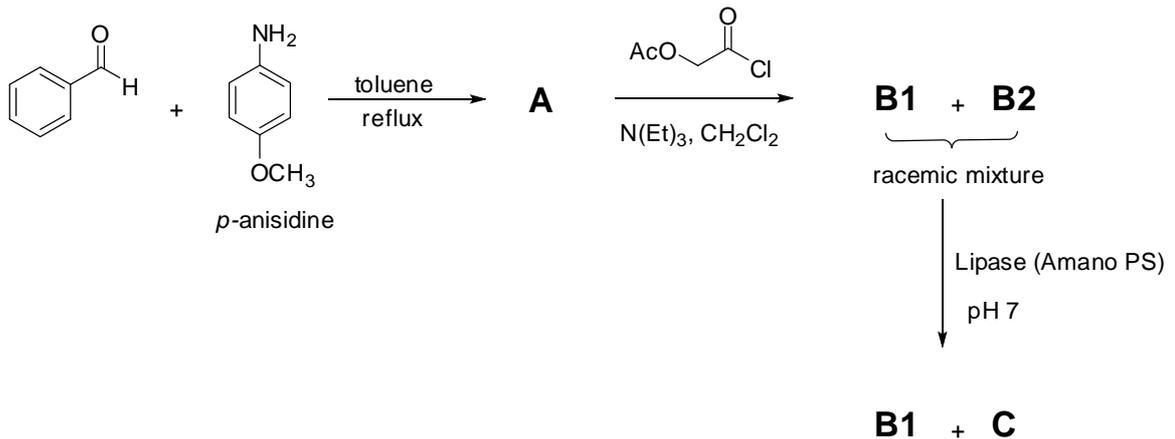
문제 29 비고리형 베타-아미노산

항암 화학요법에 쓰이는 약 중 택솔®(패클리택셀)과 그 유도체인 텍소티어®(도시택셀)처럼 뛰어난 약효를 지닌 약들을 설계하고 합성할 때 비고리형 베타-아미노산들이 중요하다는 것을 인식하면서 최근 베타-아미노산들에 주목하고 있다. 택솔의 유일한 원천은 태평양 연안에 서식하는 주목나무(*Taxus brevifolia*)의 껍질인데, 택솔의 함유량은 매우 작다. 이러한 공급 문제를 극복하기 위해서 화학자들은 준합성 방법들을 개발해왔다. 이들 방법에는 다양한 주목나무 (예를 들면 텍서스 종 *Taxus baccata*) 바늘잎에서 보다 높은 수율로 분리해낼 수 있는 박카틴 III 유도체 (Baccatin III derivative, 아래 그림 참조)의 C13-OH 기에 인공적으로 합성된 곁가지를 연결하는 것이 포함된다.



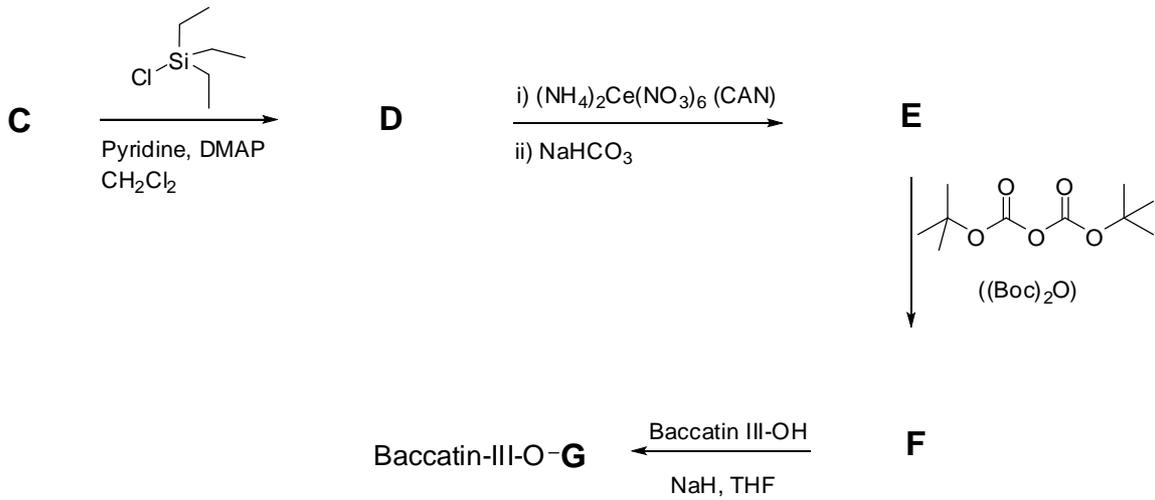
Baccatin III derivative

a) 결가지의 라세미 합성의 시작은 벤즈알데히드와 *p*-아니시딘을 톨루엔에서 환류시켜 화합물 **A** 를 얻는 것이다. 그 다음 트리에틸아민 존재 하에서 화합물 **A** 를 아세톡시아세틸 클로라이드와 반응시켜 분자식이 $C_{18}H_{17}NO_4$ 인 고리화합물 **B1** 과 **B2** 를 라세미 혼합물 상태로 얻는다. 리파아제(Amano PS) 효소를 사용한 분리반응을 통해 **B1** 과 **B2** 라세미 혼합물을 분리한다. 리파제 효소는 에스테르기를 가수분해하는 생촉매로 잘 알려져 있는데, 라세미 혼합물에서 오직 한 가지 거울상 이성질체만 선택적으로 가수분해한다. 이러한 가수분해 결과 **B1** (반응하지 않고 남아있는 거울상 이성질체)와 **C**(가수분해 생성물)이 분리된다. **B1** 은 **3*R*,4*S***, **C** 는 **3*S*,4*R*** 절대입체구조를 갖는다.



필요하다면 올바른 입체구조를 표시하면서 화합물 **A**, **B1**, **B2**, **C** 의 구조를 그려라.

b) 화합물 **C** 의 하이드록시기는 피리딘과 4-다이메틸아미노피리딘(DMAP)이 있는 상태에서 트리에틸실릴 클로라이드 (triethylsilyl chloride)로 보호기가 생긴 화합물 **D** 가 얻어진다. *N*-벤젠고리 결합을 산화 절단하기에 적합한 시약인 세륨(IV) 암모늄 나이트레이트 (cerium(IV) ammonium nitrate, CAN)로 **D** 를 처리한 후에 $NaHCO_3$ 용액으로 중화시키면 원하는 화합물 **E** 를 얻을 수 있다. 목표화합물인 베타-락탐의 *N*-부분에는 (Boc)₂O (bis(*tert*-butyl)dicarbonate)로 보호기가 생긴 화합물 **F** 가 얻어진다. 마지막 단계에서 박카틴 III 유도체는 THF 용매를 사용하는 NaH 존재하에서 화합물 **F** 와 반응 연결된다.

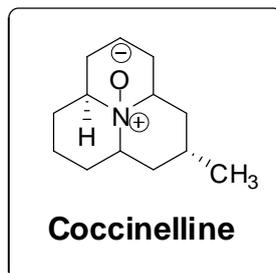


올바른 입체화학구조를 고려하면서 화합물 **D**, **E**, **F**, **G** 의 구조들을 그려라.

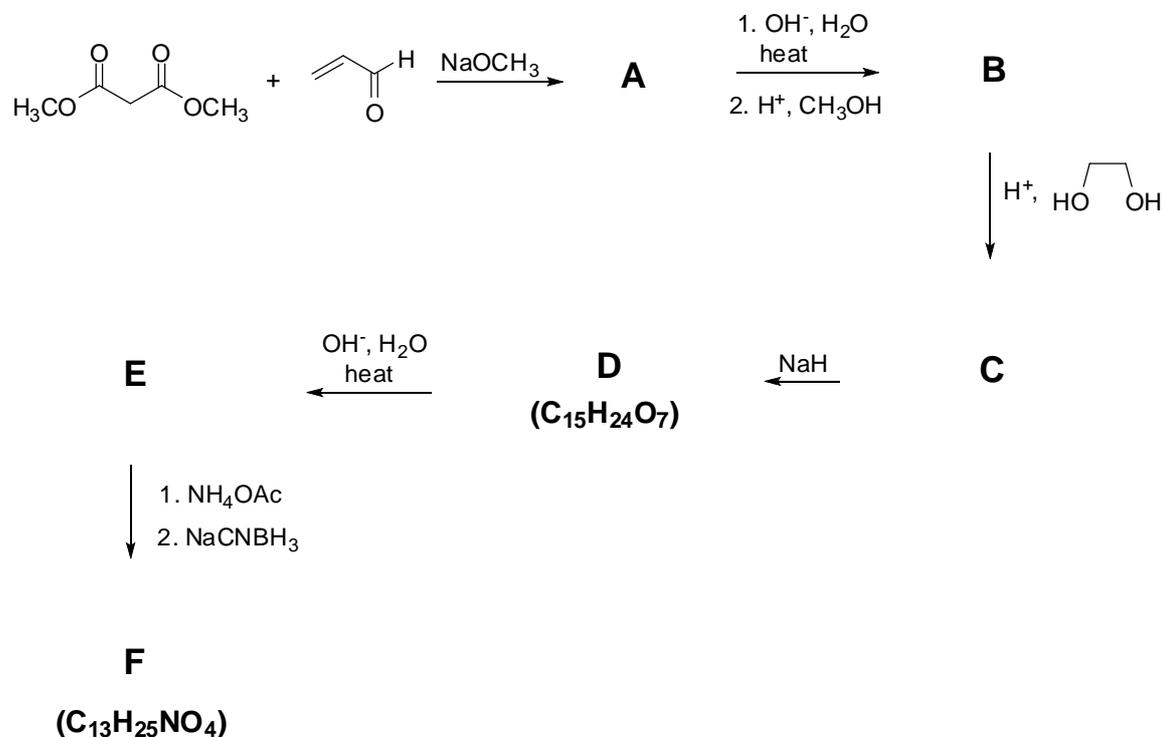
문제 30 무당벌레의 일생



자연계에는 많은 종의 무당벌레(*Coccinellidae*)들이 있다. 무당벌레들은 예쁘다는 점 외에도 몇몇의 몇 가지 해충들의 숫자를 조절하는 생태학적으로 이로운 역할을 한다. 무당벌레들을 건드리거나 괴롭히면 관절에서 액체방울을 만든다. “관절출혈 (reflex bleeding)”이라고도 부르는 이 과정은 효과적인 억지제 역할을 한다. 이 액체들을 분리하여 분석한 후에 콕시넬린(coccinelline)이라고 명명하였다. 콕시넬린의 구조는 아래 그림과 같다.



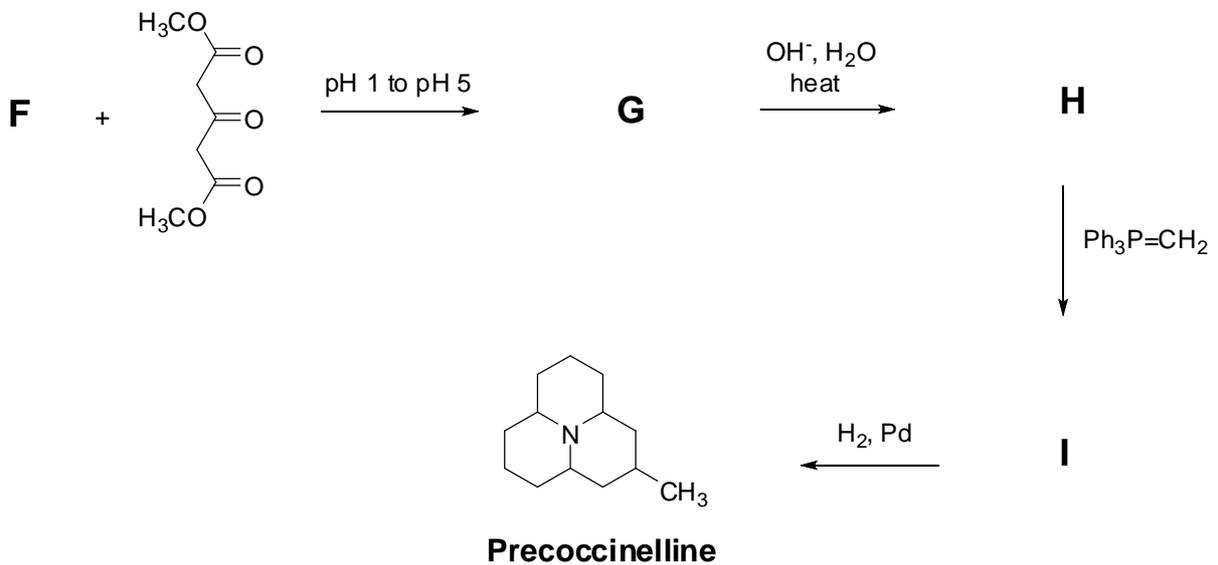
a) 옥시넨린을 실험실에서 합성할 때, 아주 보편적이고 손쉽게 얻을 수 있는 시작 물질을 선택한다. 다이메틸 말로네이트(dimethyl malonate)와 아크롤레인(acrolein)을 소듐 메톡사이드(sodium methoxide) 존재 하에서 반응시키면 화합물 **A**가 얻어진다. 그 다음 이를 염기성 용액 상태에서 가열하고 산성 조건에서 메탄올과 에스테르화 반응을 시키면 화합물 **B**가 만들어진다. 화합물 **B**의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에는 170과 200 ppm 근처에 두 개의 특징적인 피크가 나타난다. 화합물 **B**를 에탄-1,2-다이올과 약한 산성 조건에서 반응시키면 화합물 **C**가 얻어진다. 화합물 **C**의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에는 화합물 **B**에서 볼 수 있었던 200 ppm 근처의 피크가 사라진다. 화합물 **C**는 NaH의 존재 하에서 자기들끼리의 축합반응을 통해 화합물 **D**가 된다. 화합물 **D**가 카르복실기 제거반응을 하면 화합물 **E**가 만들어진다. 다음 단계에서 화합물 **E**는 먼저 암모늄아세테이트와 반응한 후 소듐 시안화보로하이드라이드(sodium cyanoborohydride)로 환원시킨다. 이 과정에서 화합물 **E**의 환원적 아민화 반응을 통해 화합물 **F**가 형성된다.



A, B, C, D, E, F의 구조를 그려라.

b) 다음 단계에서는 먼저 pH 1 에서 화합물 **F** 로부터 보호기를 떼어내고 pH 를 5 로 조절하여 엔올이 되기 쉬운 아세톤 다이카르복실산 에스테르 (acetone dicarboxylic ester)를 넣어준다. 이 과정의 결과 **삼중고리** 화합물 **G** 가 단일 생성물로 얻어진다. 화합물 **G** 의 구조를 그려라. 또한 화합물 **G** 가 생성되는 메커니즘을 제시하라(**힌트**: 보호기 제거 단계 후에 이미늄 이온이 만들어지고 아세톤 다이카르복실산 에스테르와 반응한다).

c) 마지막 단계에서는 염기성 조건에서 화합물 **G** 의 카르복실산기 제거반응이 일어나면서 화합물 **H** 가 얻어진다. 화합물 **H** 의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에는 200 ppm 에 특징적인 피크가 나타난다. 화합물 **H** 를 메틸렌 트리페닐포스포레인 (methylene triphenylphosphorane)과 반응시키면 화합물 **I** 가 얻어지고, 이는 다시 수소첨가반응을 통해 프리콕시넬린 (precocinelline)으로 변환된다. 마지막 단계에서 프리콕시넬린은 *m*-클로로과산화벤조산 (*m*-CPBA)으로 산화되어 콕시넬린으로 바뀐다.



H 와 **I** 의 구조를 그려라.

실험 문제

안전

올림피아드 참여자는 반드시 화학실험실에서 실험해야 하며 안전에 필요한 규칙과 절차를 숙지하여야 한다. 올림피아드 조직운영자는 올림피아드 기간 동안 IChO 규칙 부록 A 에 나와 있는 안전 규칙을 지켜야 한다.

예비 실험 문제들은 숙달된 감독하에 적절히 갖추어진 실험실에서만 실시할 수 있도록 만들어져 있다. 각국에는 안전과 폐기물에 관한 자체 규칙이 있기 때문에 여기에 포함하지 않았다. 지도교사들은 문제들을 자체 규칙에 따라 세심하게 조정해야 한다.

문제에서 사용하는 물질들과 연관된 안전 및 위험 관련 내용은 웹사이트 <http://www.icho43.metu.edu.tr> 에 있는 IChO 규칙 부록 A, B 에 나와 있다.

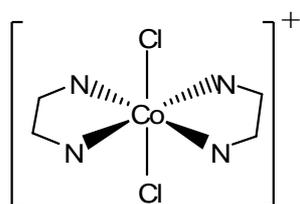
지도교사들은 실험 문제에 관한 안전 상 유의사항을 학생들에게 충분히 주지시켜야 한다.

중요한 유의 사항은 다음과 같다:

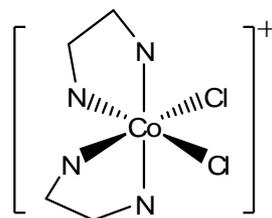
- 지정된 후드를 사용해야 한다.
- 실험실에서는 항상 안전 보안경과 실험복을 착용해야 한다.
- 피펫을 절대 입으로 빨아 사용해서는 안 된다.
- 사용한 시약들은 실험실에 있는 적절한 폐기물 용기에 버려야 한다.

문제 31 트랜스-다이클로로비스(에틸렌다이아민)-코발트(III) 염화물(trans-dichlorobis(ethylenediamine)-cobalt(III) chloride) 합성과 그 산의 가수분해 반응 동역학

기하 이성질체는 중심 원자 주위의 원자나 원자단의 공간적 배열이 다르다. 기하 이성질체들은 일반적으로 서로 다른 물리적, 화학적 성질을 갖는다. 가장 잘 알려진 예에는 팔면체 코발트 착물의 시스- 및 트랜스-이성질체가 있다. Co(III) 이온의 착물들은 충분히 안정하여 분리 가능한 이성질체 형태로 존재한다. 예컨대, 다이클로로비스(에틸렌다이아민)코발트(III) 이온 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 는 아래 그림에 제시한 것처럼 시스- 또는 트랜스-형태로 존재할 수 있다. 에틸렌다이아민(en)은 두자리 리간드인데, 이것의 두 질소 원자 모두를 통해 금속에 배위된다. 시스 착물은 검은 자주색인데 반해, 트랜스 착물은 녹색이다.



trans



cis

낮은 농도에서 녹색의 $\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 이온은 산 가수분해 시 1차 반응을 하여, 아래에 나타낸 바와 같이 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ 착물 이온의 시스와 트랜스 이성질체로 구성된 붉은색 혼합물을 만든다.



green

red mixture

이 실험에서는 트랜스 다이클로로비스(에틸렌다이아민)코발트(III) 착물의 염화물 염을 만들고, 이것의 산 가수분해 반응에 대한 속도 상수를 결정할 것이다.

시약

에틸렌다이아민 $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, 10% (v/v); 염화코발트(II) 육수화물 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 염산 $\text{HCl}(\text{aq})$, 진한 용액; 황산 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

실험기구

증발접시; 증탕기; 25 mL 비커 (2); 10 mL 피펫; 젓개막대; 25 mL 눈금실린더; 비색계(colorimeter) 또는 UV-Vis 분광기; 흡광셀(cell)

A. 트랜스-다이클로로비스(에틸렌다이아민)코발트(III) 염화물 만들기

1. 퓌뮐 후드(fume hood)에서 1.6 g의 염화코발트(II) 육수화물을 증발접시에 담긴 물 5.0 mL에 녹인다.
2. 10% v/v 에틸렌다이아민 용액 9.0 mL을 증발접시에 더한다.
3. 증발접시를 증탕기에 올려놓고 뜨거운 물을 소량씩 첨가하여 용액의 부피를 유지시키면서 40분간 젓는다. 이 과정 동안 $\text{Co}(\text{II})$ 는 공기 중 산소에 의해 $\text{Co}(\text{III})$ 으로 산화되므로, 용액 중에 산소의 용해를 돕기 위해 잘 흔들어주는 것이 꼭 필요하다.
4. 진한 HCl 용액 10 mL을 더하고 얇은 결정 슬러리가 만들어질 때까지 가열과 젓기(물을 더하지 않고)를 계속한다.
5. HCl 과 H_2O 를 제거하기 위하여 증탕기에서 결정을 말린다.
6. 질량을 재어 수득률을 계산한다.

B. 트랜스-다이클로로비스(에틸렌다이아민)코발트(III) 염화물의 산 가수분해에서의 반응동역학

1. 시험관에 담긴 물 5.0 mL 에 $trans\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 0.10 g을 녹인다.
2. 피펫을 이용하여 이 용액 2 mL를 흡광셀에 넣고, 조교나 기술자의 도움을 받아 비색계나 분광계로 620 nm에서 용액의 흡광도를 기록한다. 흡광도 값을 아래 표 t_0 가 0.0 min일 때의 A_0 로 기록한다.
3. $trans\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 0.20 g을 비커에 넣고, 그 비커에 1.0 M H_2SO_4 용액 10.0 mL를 더한다.
4. 피펫을 사용하여 용액 2 mL을 흡광셀에 넣고, 조교의 도움을 받아 90분 동안 약 10분 간격으로 620 nm에서 측정된 용액의 흡광도를 아래 표에 기록한다.

시간	분	흡광도 A
t_0	0.0	
t_1		
t_2		
t_3		
t_4		
t_5		
t_6		
t_7		
t_8		
t_9		
t_{10}		

자료 처리

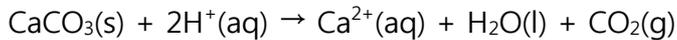
- A.** 1. 트랜스-다이클로로비스(에틸렌다이아민)코발트(III) 염화물의 퍼센트 수득률을 계산하라.

- B.** 1. 시간에 대한 $\ln \frac{A_0}{A_i}$ 의 그래프를 그려라.

2. 그래프로부터 1차 반응의 속도 상수를 예측하라.
3. 어떻게 농도 대신 흡광도 값을 그대로 사용할 수 있는지 설명하라.

문제 32 칼슘 염 분석

자연에는 다양한 칼슘 염들이 존재한다. 탄산염, 염산염, 황산염은 그 중에서 가장 흔하다. 탄산염과 황산염과는 다르게, 염화칼슘은 물에 녹는다. 탄산칼슘은 이산화탄소를 방출하며 브뢴스테드 산과 반응한다:



이 실험에서는 칼슘 염 혼합물의 조성을 강산과 탄산칼슘(CaCO_3)의 반응과 용해도를 통해 결정한다.

시약

칼슘 염 혼합물: 40.0% wt CaCO_3 , 5.0% wt CaCl_2 , 55.0% wt CaSO_4 (어떤 혼합물을 사용해도 상관없다. 시료와 염산의 양은 원하는 이산화탄소 기체의 부피에 따라서 조절될 수 있다.);
 염산 $\text{HCl}(\text{aq})$ $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 염화나트륨 NaCl ; 아세톤 CH_3COCH_3

실험기구

그림 32-1 에 있는 기구; 얼음 용기(ice bath); 10 mL 피펫; 25 mL 눈금실린더; 깔때기; 필터용지 (Whatman 42); 젓개 막대 자석; 젓개; 격막(septum)

A. 얼음 용기 준비

1. 충분한 양의 NaCl 을 얼음과 물의 혼합물 약 300 mL 가 들어있는 얼음 용기에 넣어 용액이 -5°C 이하가 되도록 한다. -10°C 이하의 온도에서는 얼음을 사용한다.

B. 염산과의 반응

1. 후드 안에 그림 32-1 과 같은 실험 장치를 조립한다. 실험 장치가 받침대에 고정되어 있고 눈금 관이 타이곤 튜브(Tygon tube)로 쉬렌크 관(Schlenk tube)에 연결되어 있는지 점검한다.

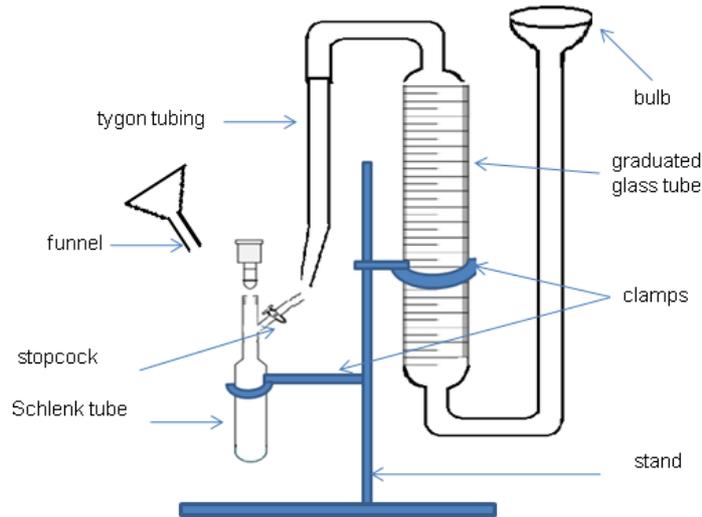


그림 32-1 반응에서 방출되는 기체의 부피를 측정하는 장치

2. 투입구(bulb)를 통해서 물을 부어 눈금실린더 유리관을 채운다.
3. 정확히 염 혼합물 1.00 g 을 깔때기를 통해 유리병(vial)에서 쉬렌크 관으로 옮긴다. 젓개 막대 자석을 쉬렌크 관에 넣는다.
4. 모든 시료가 쉬렌크 관으로 내려가도록 물 약 3-4 mL 로 깔때기를 씻는다.
5. 쉬렌크 관의 아래 부분을 얼음 용기에 담가서 물을 얼린다.
6. $3.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 용액 10.0 mL 를 쉬렌크 관에 넣고 관을 격막으로 막는다.
7. 투입구 높이를 조절하여 눈금 관에 있는 물의 높이를 0 으로 조절한다.
8. 쉬렌크 관과 눈금 관을 연결하는 마개를 열고 얼음 용기를 제거한다.
9. 쉬렌크 관 안에 있는 얼음이 녹을 때, 산은 이산화탄소 기체를 방출하면서 빠르게 CaCO_3 와 반응한다. 용액을 세차게 젓는다.

10. 눈금관 안의 물의 높이가 더 이상 변화하지 않을 때까지 기다린다. 기체방출이 더 이상의 관찰되지 않으면 방출된 기체의 부피를 기록한다.
11. 쉬렌크 관을 열고 용액을 거른다. 증류수로 고체를 씻은 후, 아세톤으로 씻는다. 여과액은 산 전용 폐수 통에 튀지 않도록 조심해서 옮겨 따른다.
12. 건조된 황산칼슘의 질량을 기록한다.

자료 처리

1. 방출된 이산화탄소 기체의 몰수를 계산하라. (실험온도에서 산 용액의 증기압을 고려해야 한다.)
2. 반응한 CaCO_3 의 양을 계산하라.
3. 시료에 존재하는 CaSO_4 의 무게 백분율을 계산하라.
4. 염 혼합물에 존재하는 CaCO_3 와 CaCl_2 의 무게 백분율을 계산하라.
5. 실험오차의 가능한 원인들에 대해 토론하라.

문제 33 포타슘 비스옥살레이토큐프레이트 이수화물 (potassium bisoxalatocuprate(II) dehydrate): 합성과 분석

구리 원광이 자연에 풍부하고 그 함량이 높기 때문에 많은 산업 분야에서 구리를 사용하는 것이 경제적이다. 구리는 +1, +2, +3 3개 산화상태로 존재할 수 있다. 그러나 대부분 구리 화합물들은 주로 Cu^{2+} 염 형태로 존재하며, Cu^{3+} 는 가장 불안정하다. 또한 구리는 전이금속으로서 배위화합물을 형성한다.

이 실험에서는 황산구리(II) 이수화물과 옥살산포타슘의 반응으로부터 포타슘 비스옥살레이토큐프레이트(II) 이수화물을 만든다.



착물 이온에 있는 옥살레이트 리간드의 수는 과망간산 음이온(permanganate) 표준 용액으로 적정하여 결정한다. 착물 이온의 구리 함량은 아이오딘-싸이오설페이트(iodine-thiosulfate) 적정에 의해 결정한다.

시약

황산구리(II) 이수화물 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 옥살산포타슘 일수화물(Potassium oxalate monohydrate) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 황산 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 과망간산포타슘 KMnO_4 , $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 탄산나트륨 Na_2CO_3 ; 아세트산 CH_3COOH , 묽은 용액; 아이오딘화포타슘 KI ; 소듐 싸이오설페이트 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 녹말 지시약(바로 준비한 것, 5% w/v); 포타슘 싸이오사이아네이트(Potassium thiocyanate) KSCN ; 에탄올 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 아세톤 CH_3COCH_3

실험기구

250 mL 삼각플라스크 (2); 50 mL 비커 (2); 깔때기; 5 mL, 10 mL 피펫; 50 mL 눈금실린더; 뷰렛 (2); 젓개막대; 젓개막대자석; 얼음 용기; 씻기병; 거름종이; 전열기-젓개(heater-stirrer)

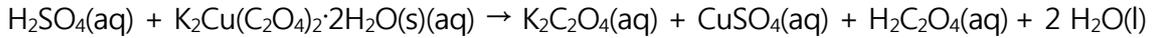
A. 포타슘 비스옥살레이트큐프레이트(II) 이수화물 만들기

1. 물 8.0 mL에 황산구리(II) 이수화물 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4.1 g을 녹이고, 이 용액을 90°C 까지 가열한다.
2. 이 뜨거운 용액을 물 35 mL에 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12.3 g을 녹인 용액 (이것도 90°C 유지) 속으로 계속 저어주면서 조금씩 더한다.
3. 용액을 상온으로 식힌 다음, 얼음 용기 속에서 10°C 까지 차갑게 한다. 고체를 거르고 얼음물로 씻은 후 에탄올로 씻고 그 다음 아세톤으로 씻는다. 1시간 동안 40°C , 공기 중에서 말린다.
4. 말린 시료의 무게를 잰다.

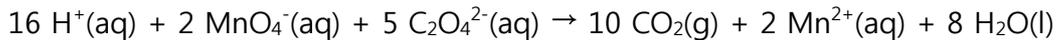
B. 합성한 화합물에서 옥살레이트 함량 결정하기

1. A 부분에서 만든 포타슘 비스옥살레이트큐프레이트(II) 이수화물을 정확하게 질량(0.16-0.18 g)을 재어 250 mL 삼각플라스크에 넣고, 이 착물에 물 약 25 mL를 더하여 녹인다

2. 2.5 M 황산 20 mL를 더하고 용액을 약 80 °C까지 가열한다.

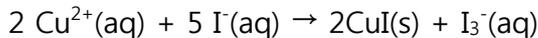
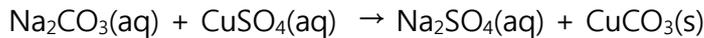


3. 이 용액을 0.020 mol·L⁻¹ 과망간산포타슘 표준용액으로 적정하는데, 1-2분 동안 용액의 색이 분홍색을 유지할 때를 종말점으로 한다. 사용한 KMnO₄ 표준용액의 부피를 기록한다.



C. 합성한 화합물에 들어 있는 구리 함량 결정하기

1. B-2 부분에서 얻은 용액에 침전이 처음 생길 때까지 고체 Na₂CO₃을 넣는다. 그 다음 pH가 약 5가 될 때까지 묽은 아세트산(10% w/v)을 더한다. 끝으로 이 용액에 고체 아이오딘화포타슘 약 1 g을 더한다.



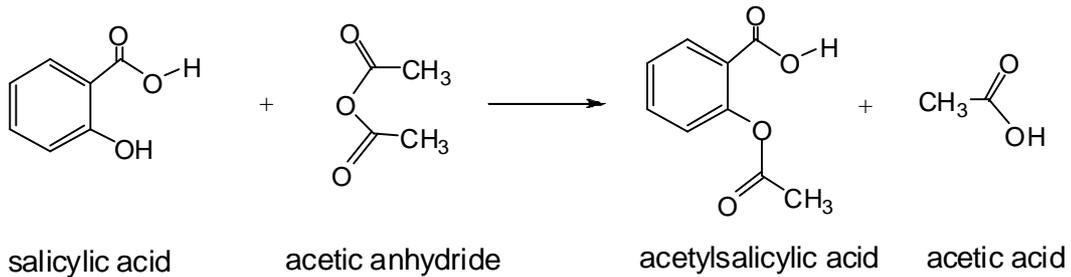
2. 바로 준비한 5% (w/v) 녹말 용액을 지시약으로 사용하여 0.020 M 나트륨 싸이오설페이트 표준 용액으로 I₃⁻ 이온을 형성하는 방출 아이오딘을 적정한다. 종말점이 가까워짐에 따라 포타슘 싸이오사이아네이트 1-2 g을 첨가하면 더 명확한 종말점을 얻을 수 있다.

자료 처리

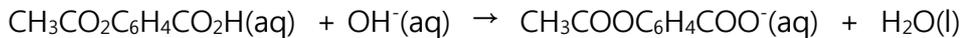
1. 합성한 포타슘 비스옥살레이토큐프레이트(II) 이수화물의 % 수득률을 계산하라.
2. 포타슘 비스옥살레이토큐프레이트(II) 이수화물 착물에 존재하는 옥살레이트의 질량%를 계산하라. 실험값을 이론값과 비교하라.
3. 구리 함량을 결정하기 위해 이용되는 산화 환원 반응식을 써라.
4. 포타슘 비스옥살레이토큐프레이트(II) 이수화물에 존재하는 구리의 질량%를 계산하라. 실험값을 이론값과 비교하라.

문제 34 아스피린의 합성 및 분석

아스피린이라고도 불리는 아세틸살리실산은 유기 에스테르기와 유기산기를 모두 가지고 있다. 이 물질은 진통제, 통증 완화제, 해열제 등으로 많이 쓰여져 왔다. 아스피린은 일반적으로 다음 반응식에서처럼 살리실산과 아세트산 무수물이 반응하여 얻어진다.



여기서 얻어지는 아세틸살리실산의 양은 수산화나트륨과 같은 강한 염기로 적정을 하여 알아낼 수 있다.



그러나 아세틸살리실산 자체에 에스테르기가 있어 쉽게 가수분해될 수 있으므로 강한 염기를 사용하는 일반적인 적정 조건에서는 분석결과에 오차가 생길 수 있다. 따라서 먼저 NaOH 와 같은 강한 염기를 과량 넣어 용액 내 존재하는 모든 산을 가수분해한 후 적정하는 역적정 방법을 사용한다. 아스피린/NaOH 산-염기 반응은 아스피린 1 몰 당 1 몰의 수산화 이온을 소비한다. 그리고 보다 느린 반응인 아스피린/NaOH 가수분해 반응 역시 아스피린 1 몰 당 1 몰의 수산화 이온을 소비한다. 따라서 넣어주는 NaOH 의 몰수는 아스피린의 몰수의 두 배보다 반드시 많아야 한다. 그 후 남아 있는 수산화 이온의 양을 산 표준용액으로 적정하면 그 양을 결정할 수 있다.

이 실험에서는 아세틸살리실산을 합성하고, 총 산의 양을 역적정 방법으로 결정한다.

시약

살리실산 Salicylic acid, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$; 아세트산 무수물 Acetic anhydride, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{O}_3\text{CH}_3$;
인산 Phosphoric acid, H_3PO_4 또는 황산 sulfuric acid, H_2SO_4 , 진한 용액; 에탄올 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
수산화나트륨 수용액 Sodium hydroxide, NaOH , $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 염산 Hydrochloric acid, HCl ,
 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 페놀프탈레인 지시약

기구 및 초자류

100 mL 비이커; 250 mL 삼각플라스크 (2); 5 mL, 10 mL 피펫; 50 mL 눈금실린더; 50 mL
뷰렛; 젓개 막대; 시계접시; 뷰흐너 깔때기; 거름종이; 진공 필터 플라스크; 녹는점 측정용
모세관; 110°C 온도계; 녹는점 측정기; 세척병

A. 아스피린 (아세틸살리실산)의 합성

1. 살리실산 3.00 g 을 정확히 재어 100 mL 삼각플라스크에 넣는다.
2. 아세트산 무수물 6.0 mL 과 인산 4~8 방울을 같은 플라스크에 넣어 잘 섞이도록 흔들어 준다.
3. 이 용액이 든 플라스크를 뜨거운 물에 담가 약 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 에서 15 분간 유지한다.
4. 남아 있는 아세트산 무수물을 분해시키기 위하여 찬 물 2 mL 을 방울방울 떨어뜨린 후 물 40 mL 을 더하여 용액을 얼음 용기에서 식힌다. 만약 결정이 생기지 않으면 플라스크 안쪽 벽을 젓개 막대로 긁어 결정이 생기도록 유도한다.
5. 거르기에 사용할 거름 종이의 무게를 잰다. 형성된 고체를 뷰흐너 깔때기와 거름종이를 사용하여 감압 거르기로 걸러내고, 걸러진 결정들을 약 -5°C 에서 얼음물로 씻어준다.
6. 재결정을 하기 위하여 에탄올 10 mL 을 사용하여 결정을 녹여 비이커로 옮긴 후 따뜻한 물 25 mL 을 더해 준다.
7. 비이커를 시계접시로 덮어준 후 결정이 생기기 시작하면 비이커를 얼음물에 담가 재결정이 완결되도록 한다.

- 5 단계에서 사용한 감압 거르기를 반복한다.
- 걸러진 생성물과 거름 종이를 함께 시계접시 위에 올려놓고 100 °C 오븐에서 1 시간 정도 말린 후 생성물의 무게를 잰다.
- 순도를 검증하기 위하여 녹는점(135 °C)을 측정한다.

아세틸살리실산의 정량

- 아스피린 0.5 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 에탄올 15 mL 로 녹인다.
- 0.50 mol·L⁻¹ NaOH 용액 20 mL 를 넣어준다.
- 가수분해 반응을 촉진시키기 위하여 두, 세 개의 비등석을 넣어준 후 물중탕에서 가끔씩 저어주면서 15분 동안 가열해준다. **주의: 이 때 용액의 끓지 않도록 주의한다. 온도가 끓을 정도로 높아지면 생성물이 파괴된다.**
- 시료를 상온까지 식힌 다음, 그 플라스크 안에 페놀프탈레인 지시약을 2-4 방울 넣어준다. 이 때 용액은 옅은 분홍색을 띠어야 한다. 만약 용액이 무색이면 0.50 mol·L⁻¹ NaOH 용액 5 mL 를 더 넣어준 후 3 단계와 4 단계를 반복한다.
- 넣어준 0.50 mol·L⁻¹ NaOH 용액의 총량을 기록한다.
- 용액의 분홍색이 막 없어지면서 혼탁해지는 순간까지 0.30 mol·L⁻¹ HCl 용액을 넣으면서 적정한다.
- 넣어준 0.30 mol·L⁻¹ HCl 용액의 부피를 기록한다.
- 두 개의 새로운 시료로 적정을 두 번 더 반복한다.

자료 처리

- 얻어진 아스피린의 수율을 계산하라.
- 아스피린 샘플에 존재하는 아세틸살리실산의 양을 계산하라.
- 아스피린의 순도를 계산하고 이를 무게 퍼센트로 표시하라.

문제 35 요오드적정에 의한 철과 구리의 정량

모합금은 Al, Ni, 또는 Cu 와 같은 기본 금속과 높은 함량의 한, 두 개 다른 금속을 혼합하여 만든다. 모합금은 반가공 제품으로 산업계에서 널리 사용된다. 야금공장에서 녹은 금속 혼합물에 모합금을 첨가하는데, 이는 최종 생성물에서 원하는 화학적, 전기적 또는 기계적 특성을 얻어내기 위해 조성을 바꾸는 것과 같은 이유 때문이다.

이 실험에서는 철과 구리 이온을 포함하는 모합금 시료 용액을 두 단계 적정법으로 분석한다. 먼저 철 3 가 이온의 양을 산성 용액에서 피로인산과의 침전에 의해서 결정하고, 그 다음 티오황산나트륨 표준용액으로 간접 요오드 적정하여 결정된 용액에 존재하는 이온의 총량으로부터 구리 2 가 이온의 양을 결정한다.

시약

시료 용액 0.10M (밀도가 $4\sim 6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 인 Fe^{3+} 와 Cu^{2+} 이온 모두를 포함하는 잘 혼합된 합금시료를 모사); 티오황산나트륨 표준용액, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 피로인산 나트륨 용액, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 5.0%(w/v); 염산 $\text{HCl}(\text{aq})$, $4.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 요오드화 칼륨 용액, KI, 10%(w/v); 녹말 용액, 5.0%(w/v).

실험기구

50 mL 뷰렛; 50 mL 눈금실린더; 250 mL 삼각플라스크 (2); 5 mL, 10 mL 피펫; 시계접시 (2)

A. 구리 2 가 이온의 결정

1. 시료 용액 10.0 mL 를 250 mL 삼각플라스크에 옮기고, 물 50 mL 를 더 넣고 완전히 섞는다.
2. 같은 플라스크에 5.0% (w/v) 피로인산 20 mL, $4.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 5.0 mL, 10% (w/v) KI 40 mL 를 첨가한다. 피로인산이 첨가될 때 침전물이 형성될 수 있다.
3. 플라스크를 시계접시로 닫고 하얀색 침전물을 형성하기 위해서 3~5 분 동안 어두운 곳에 놔둔다.

4. 플라스크에 들어있는 용액을 연한 노랑색이 될 때까지 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준용액으로 적정한다.
5. 이 때 녹말 지시약 (5% w/v) 5 mL 를 첨가하고 용액이 진한 파란색에서 우유 색으로 변할 때까지 적정한다.
6. 첨가된 티오황산 나트륨의 부피를 기록한다.

B. 구리 2 가 이온과 철 3 가 이온의 총량 결정

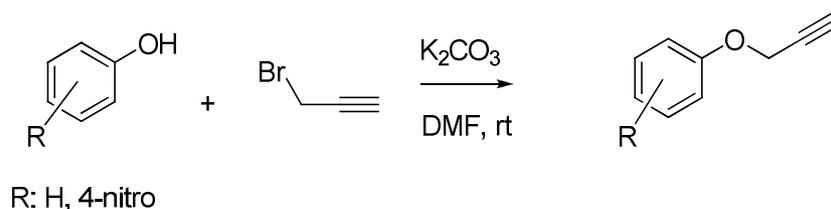
1. 시료 용액 10.0 mL 를 250 mL 삼각플라스크로 옮기고, 물 50 mL 을 더 넣고 완전히 섞는다.
2. 같은 플라스크에 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 2 mL 와 10% (w/v) KI 40 mL 를 위 용액에 첨가하고 완전히 섞는다.
3. 플라스크를 시계접시로 닫고 3~5 분 동안 어두운 곳에 둔다. 소량의 하얀색 침전물이 관찰될 것이다.
4. 연한 노랑색이 나타날 때까지 용액을 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준용액으로 적정한다.
5. 이 때 5.0% (w/v) 녹말 지시약 5.0 mL 를 넣고 용액이 진한 파란색에서 우유 색으로 변할 때까지 적정한다.
6. 첨가된 티오황산나트륨 용액의 부피를 기록한다.

자료 처리

1. 적정 과정에서 필요한 반응식들을 적어라.
2. 용액이 산성화되는 이유를 설명하라.
3. 녹말을 적정이 거의 끝날 때쯤에 첨가하는 이유를 설명하라.
4. 시료 용액에 존재하는 Cu^{2+} 와 Fe^{3+} 이온의 몰수를 계산하라.
5. Cu^{2+} 와 Fe^{3+} 이온의 질량 비를 계산하라.

문제 36 페놀 프로파질화 반응: 1-nitro-4-(prop-2-ynoxy)benzene 과 (prop-2-ynoxy)benzene 의 합성

프로파질기(propargyl unit)는 페놀기를 갖는 물질에 약한 염기성 조건에서 S_N2 반응을 통하여 도입할 수 있다. 그 결과 생성되는 생성물은 다음 문제에 나오는 아래 후스겐(Huisgen) 이극성 고리형성 반응에 사용될 수 있다.



이 실험에서는 두 개 실험이 동시에 진행하는데, 페놀을 반응물로 사용하는 실험과 4-니트로페놀을 반응물로 사용하는 실험을 같은 조건에서 진행한다. 두 실험은 다음 실험과정에서 보여주듯이 3 시간 후 종료된다.

시약

페놀, C_6H_5OH ; 4-니트로페놀, $NO_2C_6H_4OH$; 프로파질 브로마이드 Propargyl bromide, $CH\equiv CCH_2Br$; 톨루엔, $C_6H_5CH_3$; 다이메틸포름아마이드 dimethylformamide DMF, $(CH_3)_2NCHO$; 탄산칼륨, K_2CO_3 ; 에틸 아세테이트 Ethyl acetate, $CH_3COOC_2H_5$; 헵탄, C_7H_{16} ; 에테르, $C_2H_5OC_2H_5$; 포화 염화나트륨 수용액; 무수 황산나트륨 Na_2SO_4

실험기구

50 mL 둥근바닥 플라스크; 피펫들; 자석 젓개; TLC 형광 전처리 실리카겔 판 (Silica Gel PF-254); UV-램프; 플래쉬 컬럼 크로마토그래피, 플래쉬급 실리카겔 60 으로 채워진 두꺼운 유리 컬럼

실험 전 작업

실험을 시작하기 전에 어느 페놀의 반응이 더 빠를지 예측하고 그 이유를 설명하라.

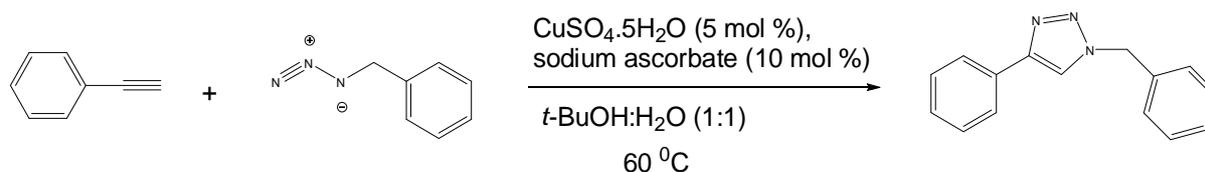
1. 4-니트로페놀 (또는 페놀) 1.0 mmol 을 DMF 1.0 mL 가 들어있는 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣는다. 이 혼합물을 상온에서 5 분간 저어준 후에 프로파질 브로마이드 (톨루엔 용매에 80% 무게비로 녹아있는 용액) 1.2 mmol 과 탄산칼륨 1.2 mmol 을 넣어준다.
2. TLC 분석을 통해 반응이 완결될 때까지 위의 혼합물을 상온에서 3 시간 동안 저어준다. TLC 를 위해서는 형광물질 전처리된 실리카젤 판 (Silica Gel PF-254)를 사용하며, 분석점들은 UV-램프를 비추면 볼 수 있다. 이동상으로는 에틸 아세테이트:헵탄 1:3 혼합물을 쓴다.
3. 반응 용액을 물 1.0 mL 로 희석한 후 에테르 10.0 mL 로 추출한다. 유기층을 소금물 1.5 mL 로 3 번 씻어준 후 무수 황산나트륨으로 수분을 제거한다.
4. 용매를 날려 제거하면 정제되지 않은 상태의 프로파질 에테르계 생성물이 얻어지는데 이것의 무게를 잰다.
5. 정제되지 않은 상태 (prop-2-ynyloxy)benzene 생성물을 준비된 플래쉬 컬럼 (플래쉬급 실리카젤 Silica Gel 60 으로 채워져 있는 두꺼운 유리관)을 사용하여 정제한다.

자료 처리

1. 4-니트로페놀과 1-nitro-4-(prop-2-ynyloxy)benzene 의 R_f 값들을 계산하라. 페놀과 (prop-2-ynyloxy)benzene 에 대해서도 같은 계산을 하라.
2. 고체상태로 정제되어 얻어진 1-nitro-4-(prop-2-ynyloxy)benzene 의 화학적 수율을 계산하라. 이 물질의 녹는점을 재어 기록하라.
3. (prop-2-ynyloxy)benzene 의 수율을 계산하라.

문제 37 후스겐 (Huisgen) 이극성 고리첨가 반응: 구리(I) 이온 촉매를 이용한 트리아졸의 형성

“클릭 화학” 개념 내에서 많이 쓰이는 반응들 중 하나는 구리(I) 이온을 촉매로 사용하는 아자이드-알카인 사이의 후스겐 (Huisgen) 이극성 고리첨가 반응을 들 수 있다. 구리(I) 이온을 촉매로 하여 트리아졸을 만드는 아래 반응이 “클릭 화학” 개념의 한 예이다.



시약

벤질 아자이드 Benzyl azide, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$; 페닐 아세틸렌, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$; 황산구리(II) 5 수화물, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 아스코빅산 나트륨, $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$; 암모니아 수용액, $\text{NH}_3(\text{aq})$, 10% wt; 삼차 부틸 알코올, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

실험기구

20 mL 스크류식 마개 바이알 (Screw-top vial); 파스퇴르 피펫 (Pasteur pipettes); 젓개 막대 자석; 1 mL, 2 mL 플라스틱 주사기; 눈금실린더; 온도계; TLC 형광물질 코팅된 실리카젤 판 (TLC precoated silica gel plates (Silica Gel PF-254)); 히터와 젓개; 뷰흐너 깔때기

1. 벤질 아자이드 133 mg (1 mmol)를 $t\text{-BuOH}$:물 (1:1) 용액 1 mL 에 녹이고, 이 용액을 주사기를 사용하여 젓개 막대 자석이 들어있는 20 mL 스크류식 마개 바이알에 옮겨 넣는다.
2. 마개를 막은 후 다음의 시약들을 주사기를 사용하여 마개에 있는 PTFE 층 (뚜껑 라이너)을 통해 넣는다.
 - a) 페닐 아세틸렌 1 mmol 을 $t\text{-BuOH}$:water (1:1)에 녹인 용액 1 mL
 - b) 아스코빅산 나트륨 9.8 mg (10 mol %) 을 $t\text{-BuOH}$:water (1:1)에 녹인 용액 0.5 mL

-
- c) 1.0 mol/L 황산구리(II) 5 수화물 수용액 2-3 방울 (~5 mol %)
3. TLC(에틸 아세테이트:헵탄 1:2 를 전개액으로 사용)로 보아 반응이 종결될 때까지 60 °C 에서 1~2 시간 동안 저어준다.
4. 반응 혼합물을 얼음물 10 mL 로 희석하고 10 wt% 암모니아수 2.0 mL 를 넣어준다. 이를 5 분간 저어준 후 생기는 고체 침전을 뷰흐너 깔때기를 사용하여 걸러낸 후 공기 중에서 밤새 말린다.

자료 처리

1. 생성물의 수율을 구하라.