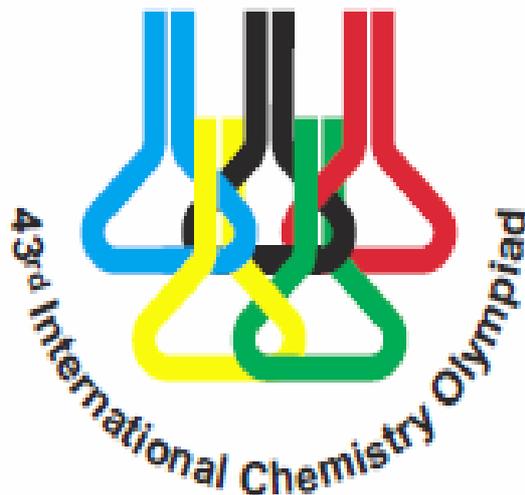


Name:

Code:

---

2011 Ankara, TURKEY



제 43 회 국제화학올림피아드

이론 문제

**2011. 7. 14.**

터키, 앙카라

Name:

Code:

---

## 주의 사항

- 시험지 각 쪽에 이름과 학생번호(code)를 써라.
- 이 시험은 8 문제 38 쪽으로 되어 있다.
- 시험 시간은 5 시간이다. 시작 (**START**) 지시 후에 시작하라.
- 주어진 펜과 계산기만 사용하라.
- 모든 답을 답안지의 정해진 테두리 안에 써야 한다. 다른 곳에 쓴 내용은 채점하지 않는다. 연습지가 필요하면 뒷면을 사용하라.
- 필요한 계산과정을 정해진 테두리 안에 써라. 과정이 있는 정답에 대해서 만점 처리한다.
- 시험을 마치면, 시험지를 주어진 봉투에 넣되, 봉하지는 말아라.
- 중지 (**STOP**) 지시가 있으면 멈추어야 한다.
- 감독관이 허락할 때까지 자리를 이탈해서는 안 된다.
- 감독관에게 요청하면 공식 영문 문제지를 볼 수 있다.

Name:

Code:

# 상수와 공식

- 아보가드로 상수:  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$       이상기체 방정식:  $PV = nRT$
- 기체 상수:  $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$       빛의 에너지:  $E = \frac{hc}{\lambda}$
- 패러데이 상수:  $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$       깁스 자유 에너지:  $G = H - TS$
- 플랑크 상수:  $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$        $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$
- 빛의 속도:  $c = 3.000 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$        $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$
- 섭씨 0 도:  $273.15 \text{ K}$       패러데이 공식:  $Q = it$
- $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$        $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$       아레니우스 식:  $k = Ae^{-E_a/RT}$
- $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$       at 25 °C

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

0 차 반응의 반응 속도 법칙 적분식:  $[A] = [A]_0 - kt$

1 차 반응의 반응 속도 법칙 적분식:  $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

## 주기율표

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)																																									
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.05</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np 237.05</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		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)
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)																																

Name:

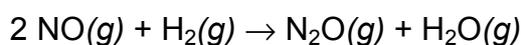
Code:

## 문제 1

총점 중 7.0 %

a	b	c	d			e	Problem 1	x%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1.5	1	2.5	22	7.0

질소산화물은 주변 공기 중에 흔한 오염물질인데, 주로 NO와 NO<sub>2</sub>이다. 공기 중 NO는 주로 번개와 내연기관에서 만들어진다. 높은 온도에서 NO와 H<sub>2</sub>가 반응하면 온실 가스인 N<sub>2</sub>O가 만들어진다.



820 °C에서 위 반응을 연구하기 위해, NO와 H<sub>2</sub>의 초기 부분 압력을 변화시키면서 N<sub>2</sub>O의 초기 생성 속도를 아래와 같이 측정하였다.

실험	초기 압력, torr		N <sub>2</sub> O의 초기 생성 속도 torr·s <sup>-1</sup>
	P <sub>NO</sub>	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	
1	120.0	60.0	8.66 × 10 <sup>-2</sup>
2	60.0	60.0	2.17 × 10 <sup>-2</sup>
3	60.0	180.0	6.62 × 10 <sup>-2</sup>

이 문제 전체에서 농도대신 압력을 사용하라. 압력 단위로 torr, 시간 단위로 sec를 사용하라.

a. 실험 결과로부터 반응 속도 법칙을 결정하고, 속도 상수를 계산하라.

Name:

Code:

---

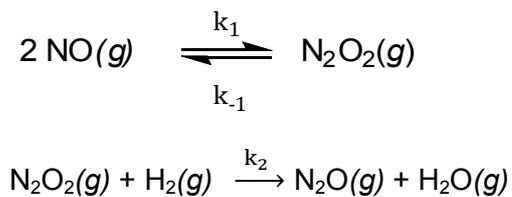
- b. 820 °C 에서  $2.00 \times 10^2$  torr 의 NO 와  $1.00 \times 10^2$  torr 의 H<sub>2</sub> 를 혼합하여 반응할 때 NO 가 없어지는 초기 속도를 계산하라. (만약 앞에서 반응속도 상수를 구하지 못하였으면,  $2 \times 10^{-7}$  값을 올바른 단위를 달아 사용하라.)

- c. 820 °C 에서  $8.00 \times 10^2$  torr 의 NO 와 1.0 torr 의 H<sub>2</sub> 를 혼합하여 반응할 때 H<sub>2</sub> 의 부분 압력이 초기값의 절반으로 감소하는데 걸리는 시간을 계산하라. (만약 앞에서 반응속도 상수를 구하지 못하였으면,  $2 \times 10^{-7}$  값을 올바른 단위를 달아 사용하라.)

Name:

Code:

d. NO와 H<sub>2</sub>의 반응에 대하여 아래 반응 메커니즘이 제안되었다:



i. 중간체에 대하여 정류상태 근사법 (steady-state approximation)을 적용하여, 제안된 메커니즘으로부터 N<sub>2</sub>O 생성에 관한 반응 속도 법칙을 유도하라.

Name:

Code:

ii. 앞의 문제 i 에서 유도한 반응 속도 법칙이 문제 a 에서 실험적으로 결정한 반응 속도 법칙으로 근사되는 조건은 다음 중 어느 것인가?

If  $k_{-1} \ll k_2 P_{H_2}$

If  $k_{-1} \gg k_2 P_{H_2}$

If  $k_{-1} > k_2$

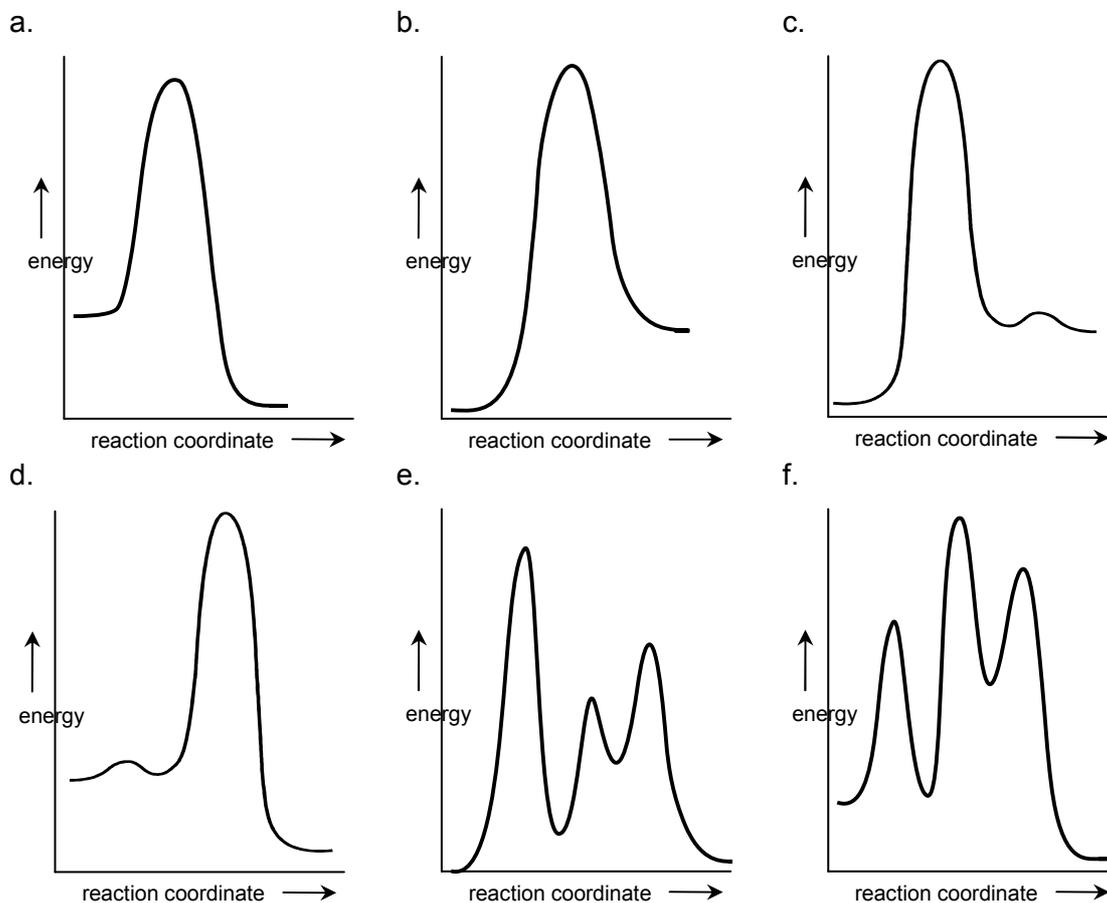
If  $k_1 > k_{-1}$

iii. 실험적으로 결정한 반응 속도 상수  $k$  를  $k_1, k_{-1}, k_2$  로 나타내어라.

Name:

Code:

e. 앞에 제안된 반응 메커니즘 및 실험 반응 속도 법칙과 일치하는 반응 에너지 도식을 하나 골라 표시하라.



a)	b)	c)	d)	e)	f)
----	----	----	----	----	----

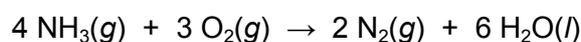
## 문제 2

총점 중 7.0 %

a	b			Problem 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7.0

무수 암모니아는 매우 청정하고 에너지 밀도가 높은 대체 액체 연료이다. 암모니아는 연소 될 때 온실 가스를 배출하지 않는다.

아래 반응식에 따라, 기체  $\text{NH}_3$  와 산소의 연소 반응을 부피가 변하지 않는 용기에서 실험하였다.



반응의 초기 및 최종 상태의 온도는 298 K 이다.  $\text{NH}_3$  의 일부는 14.40 g 의  $\text{O}_2$  와 반응한 후에도 남아있다.

a. 반응과정 동안 발생된 열 (heat) 을 계산하라.

$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  이다.

발생된 열 (heat) =                      kJ

Name:

Code:

b. 연소 반응 후 남아서 물에 용해된  $\text{NH}_3$  기체의 양을 결정하기 위해, 반응 용기에서 수용액 10.00 mL를 시료로 취하여 0.0100 M의  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액 15.0 mL에 가하였다. 이 결과 얻어진 용액을 0.0200 M의 NaOH 표준용액으로 적정하였고 10.64 mL를 넣어주었을 때 당량점에 도달하였다. ( $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \times 10^{-2}$ )

i. 연소 반응 이후 용기에 남아있는 용액의 pH를 계산하라.

Name:

Code:

- ii. 종말점에 도달했을 때, 용액에는  $\text{NH}_4^+$  이온과  $\text{SO}_4^{2-}$  이온이 존재한다. 이 이온들은 각각 평형 반응을 통해 용액의 pH에 영향을 준다. 각각의 평형 반응식들을 쓰고, 각각의 평형상수를 계산하라.

- iii. 당량점에서 용액의 pH를 옳게 나타낸 것에 표시하라.

pH > 7.0                       pH = 7.0                       pH < 7.0

## 문제 3

총점 중 8.0 %

a	b	c		d	Problem 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8.0

0 K에서 기체 상태 이원자 분자 AB의 총 에너지는 근사적으로 다음과 같다:

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

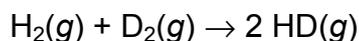
여기서  $E_0$ 는 바닥상태의 전자적 에너지 (electronic energy),  $E_{\text{vib}}$ 는 진동 에너지이다.

허용되는 진동 에너지는 다음과 같다:

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

여기서  $h$ 는 플랑크 상수,  $v$ 는 진동 양자수,  $k$ 는 힘 상수,  $\mu$ 는 분자의 환산 질량 (reduced mass)이다. 0 K에서,  $v$ 는 0으로, 또  $E_0$ 와  $k$ 는 분자에서 동위원소로 치환되더라도 달라지지 않는다고 가정할 수 있다.

a. 0 K에서 다음 반응의 엔탈피 변화  $\Delta H$ 를  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  단위로 계산하라.



중수소 D는 질량수 2인 수소의 동위원소이다.  $\text{H}_2$  분자의 경우  $k$ 는  $575.11 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 이며, 동위원소 H와 D의 질량은 각각  $1.0078$ 과  $2.0141 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이다.

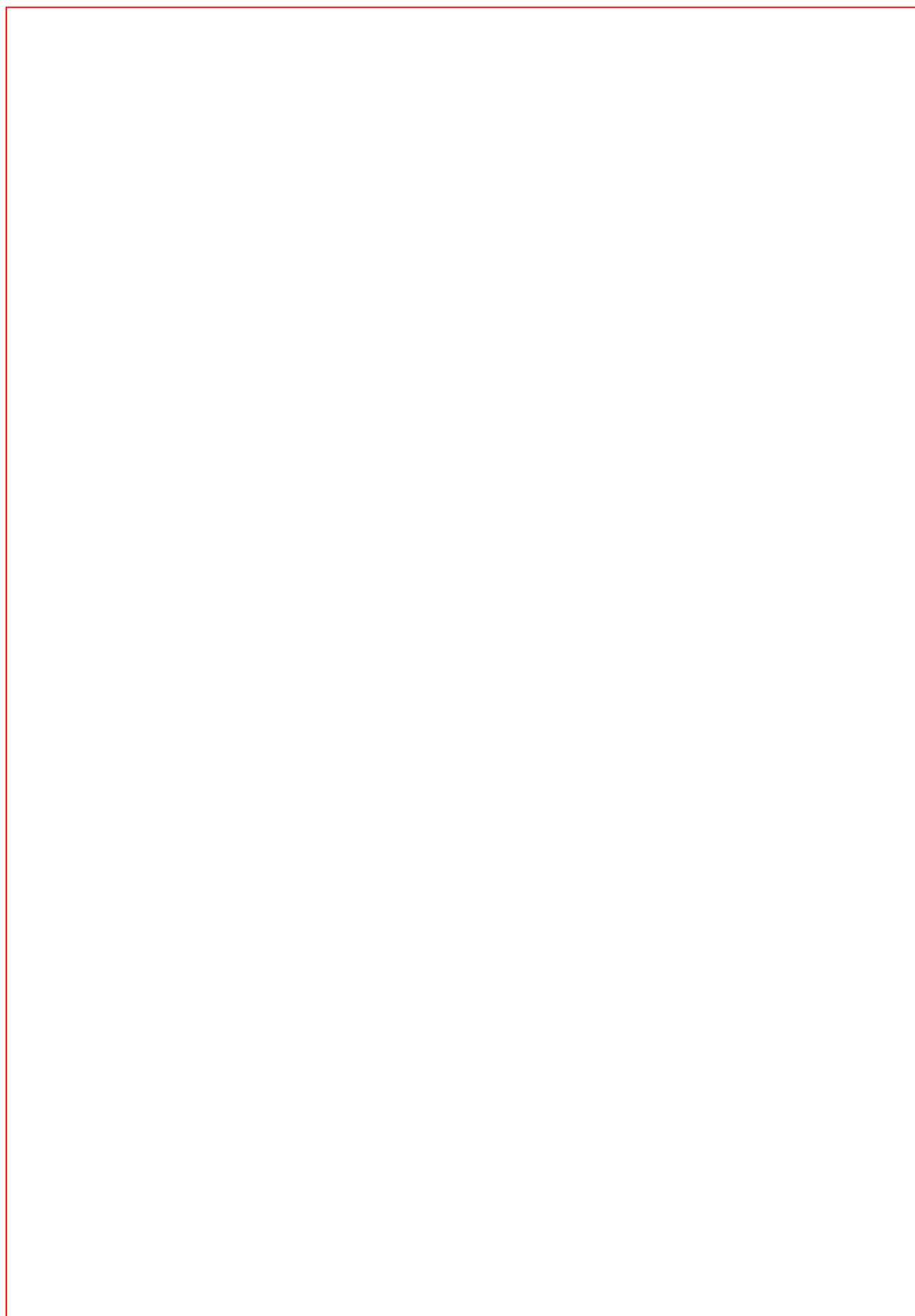
0 K에서  $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$  이고,  $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$  이다.

(답안은 다음 쪽에)

Name:

Code:

---



Name:

Code:

b. HD 분자가 흡수할 수 있는 적외선 영역 빛의 진동수를  $\text{sec}^{-1}$  단위로 계산하라.

(만약 앞에서  $\epsilon_{\text{HD}}$  값을 구하지 못하였으면,  $8.000 \times 10^{-20} \text{ J}$  을 사용하라.)

c. 허용되는 H 원자의 전자적 에너지 (electronic energy)는 다음과 같다:

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

여기서  $R_H = 13.5984 \text{ eV}$ ,  $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

- i. 바닥상태  $\text{H}_2$  분자의 총 에너지는  $-31.675 \text{ eV}$  인데, 이는 H 원자의 전기적 에너지를 계산할 때와 같은 기준을 적용한 값이다. 바닥상태  $\text{H}_2$  분자의 해리 에너지, 즉 바닥상태  $\text{H}_2$  분자에서 바닥상태 H 원자들을 만드는 데 필요한 에너지를  $\text{eV}$  단위로 계산하라.

Name:

Code:

---

- ii. 파장이 77.0 nm 인 빛을 바닥상태  $H_2$  분자에 쬐여 원자들로 해리시켰다. 이 때 생기는 두 개의 H 원자들이 가질 수 있는 전자적 상태의 모든 조합들을 찾아라. 각 조합을 양 식의  $n$  값을 써서 표현하고, 각 조합에서 수소 원자들이 갖는 총 운동 에너지를 eV 단위로 계산하라.

Name:

Code:

---

- d.  $\text{H}_2^+$  분자 이온의 해리 에너지가 2.650 eV 일 때,  $\text{H}_2^+$  분자 이온의 전자친화도를 eV 단위로 계산하라. (만약 문제 c 의 i 에서  $\text{H}_2$  분자의 해리 에너지를 구하지 못하였으면, 4.500 eV 를 사용하라.)

전자 친화도 =                      eV

## 문제 4

총점 중 9.0%

a	b	c	d	e	f	g	Problem 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9.0

수소는 지속 가능한 에너지로 가장 유력한 에너지원이다. 수소를 사용하는 가장 효율적인 방법은 연료 전지를 통해 전기에너지를 만드는 것이다. 그러나 대용량의 수소 저장 문제는 연료 전지를 보편화하는데 해결해야 할 과제이다. 고체 수소 저장 재료로 고려되는 수소 화합물 (chemical hydrides) 중에서  $\text{NaBH}_4$  (sodium borohydride)는 독성이 없고 안정하며, 환경친화적이어서 가장 바람직한 것으로 여겨진다.  $\text{H}_2$  기체를 방출하는  $\text{NaBH}_4$ 의 가수분해 반응은 상온에서 느리게 일어나기 때문에 촉매가 필요하다.



콜로이드 루테늄(0) 나노클러스터는 실온에서도 이 가수분해 반응에 가장 좋은 촉매이고,  $\text{NaBH}_4$ 로부터  $\text{H}_2$  방출이 완전히 일어나도록 한다. 반응 속도 연구 결과,  $\text{NaBH}_4$  촉매 가수분해 반응이 촉매에 대해서는 1차 반응이지만, 기질에 대해서는 0차 반응임이 알려져 있다. 루테늄 1 몰당 수소 발생 속도는  $25^\circ\text{C}$ 에서  $92 \text{ mol H}_2(\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 이다.

- a. 휴대용 연료전지에 필요한 수소 기체를  $25^\circ\text{C}$ ,  $1.0 \text{ atm}$ 에서  $0.100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 속도로 공급하기 위해,  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 의  $\text{NaBH}_4$  용액  $0.100 \text{ L}$ 에 가해야 하는 루테늄 촉매의 양을  $\text{mg}$  단위로 계산하라.

Name:

Code:

---

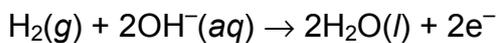
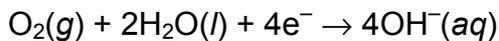
b. 이 시스템에서 이 속도로 수소기체를 공급할 수 있는 시간을 min 단위로 계산하라.

c.  $\text{NaBH}_4$  촉매 가수분해 반응에 대한 아레니우스 활성화 에너지  $E_a = 42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  이다.  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 앞서 계산된 루테튬 촉매량의 절반을 사용해서 같은 속도로 수소를 발생시키는데 필요한 온도를 계산하라.

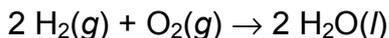
Name:

Code:

- d. 연료전지는 샌드위치 형태를 이룬 세 부분 [산화전극 (anode), 전해질, 환원전극 (cathode)]으로 이루어져 있다. 수소는 연료이고 산소는 산화제이다. 두 화학 반응은 그림과 같이 계면들에서 일어난다.

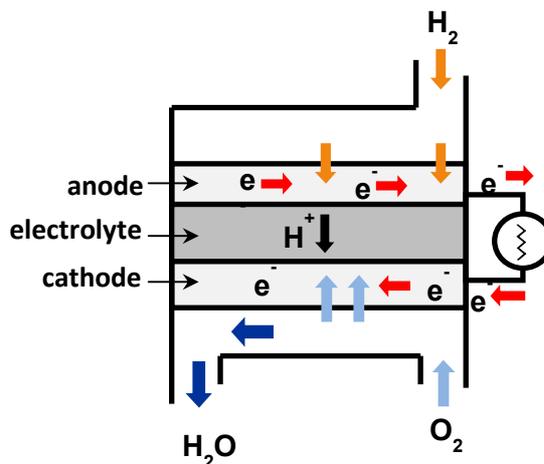


두 반응의 알짜 결과는 다음과 같다:



연료전지의 수소는  $\text{NaBH}_4$ 의 가수분해로부터 공급받는다.

만일 산화전극 (anode)의 반쪽 반응에 대한 표준 환원전위가  $-0.83\text{ V}$ 이고,  $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ 는  $-237\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 일 때, 환원전극 (cathode)의 반쪽 반응에 대한 표준 전위를 계산하라.



- e. 연료전지에서 3시간 동안 일정하게 2.5 A 전류를 발생시키기 위해 25 °C 1.0 atm에서 필요한 공기의 부피를 계산하라. 공기 중에는 부피로 20%의  $\text{O}_2(\text{g})$ 가 포함되어 있다고 가정하라.

Name:

Code:

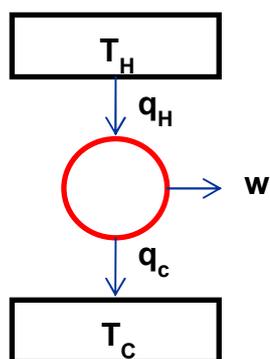
- f. 연료전지의 효율은 전지 반응 동안 생기는 열 대비 발생된 일의 비율로 나타낸다. 그래서 연료전지의 최대 효율은 아래와 같다:

$$\eta_{\text{fuel cell}} = \frac{\text{work}}{\text{heat}}$$

아래 자료를 사용하여 25 °C, 표준 압력에서 연료전지에 대한 최대 효율을 계산하라.

	S° (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (g)	130.7
O <sub>2</sub> (g)	205.2
H <sub>2</sub> O(l)	70.0

- g. 열역학 제2법칙에 따르면 온도가  $T_H$ 인 고온 저장소의 모든 열 ( $q_H$ )을 일로 바꾸는 것은 불가능하다. 적어도 열에너지의 일부 ( $q_C$ )는 온도가  $T_C$ 인 저온 저장소로 옮겨져야 한다. 그러므로 효율 100%의 열 기관 (heat engine)을 만드는 것은 불가능하다. 카르노 사이클에서처럼, 열 기관이 가역적으로 작동할 때 효율은 최대가 된다.



두 저장소 사이에서 가역적으로 작동하는 열 기관에는 아래 관계식이 적용된다:

$$q_H = w + q_C$$

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

저온 저장소의 온도  $T_C$ 가  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 인 카르노 열 기관의 효율을 앞의 문제 **f**에서 계산된 연료전지의 효율과 같게 만들려면, 이 기관의 고온 저장소의 온도  $T_H$ 는 몇 도이어야 하는가? (만약 앞에서 연료전지의 효율을 계산하지 못하였다면, 0.80 을 사용하라.)

## 문제 5

총점 중 7.0%

a		b	c	d	e	f	g	Problem 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7.0
5	3								

다중질소 (polynitrogen) 화합물은 에너지밀도가 높은 물질로 사용될 잠재력이 크다. 이들 물질은 열역학적으로 불안정하다. 이들이 좀 더 안정한 생성물로 변하는 분해 과정이나 반응으로부터 엄청난 에너지가 방출된다. 지금까지 알려진 다중질소 화학종은  $N_2$ ,  $N_3^-$ 와  $N_5^+$  뿐이며 이들은 각각 1772, 1890, 1999 년에 발견되었는데, 최근에 고리형 음이온인  $N_5^-$ 가 보고되었다.

- a. (i)  $N_5^+$ 에 대하여 에너지 면에서 선호되는 3 가지 공명구조의 루이스 구조들을, 고립 전자쌍과 형식 전하를 포함하여 그려라. 또한  $N_5^+$ 의 분자 기하 구조를 그려라.

 $N_5^+$ 

루이스 구조 (Lewis Structure)

분자 기하 구조 (The molecular geometry)

Name:

Code:

(ii) 고리형  $N_5^-$ 에 대하여 에너지 면에서 선호되는 5 가지 공명구조의 루이스 구조들을, 고립 전자쌍과 형식 전하를 포함하여 그려라. 또한 고리형  $N_5^-$ 의 분자 기하 구조를 그려라.

고리형(Cyclic)  $N_5^-$

루이스 구조 (Lewis Structure)

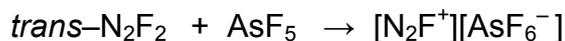
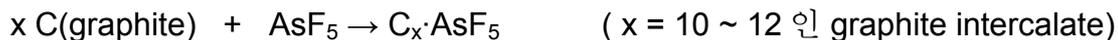
분자 기하 구조 (The molecular geometry)

- b. 하얀색 이온성 고체인  $[N_5^+][AsF_6^-]$ 의 합성은  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 의 액체 HF 속에서  $[N_2F^+][AsF_6^-]$ 와  $HN_3$  (hydrazoic acid)와의 반응을 통해 이루어졌다. 이 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

Name:

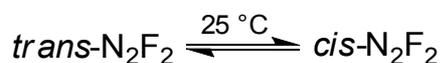
Code:

$[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ 는 다음과 같이  $\text{N}_2\text{F}_2$ 를 강한 루이스 산인  $\text{AsF}_5$ 와 반응시켜 만든다:



$\text{N}_2\text{F}_2$ 의 합성에서 트랜스 이성질체가 형성되는데, 이것이  $\text{cis-N}_2\text{F}_2$ 보다 열역학적으로 덜 안정하다. 그러나  $\text{trans-N}_2\text{F}_2$ 가  $\text{cis-N}_2\text{F}_2$ 로 변환될 때 251 kJ/mol의 높은 에너지 장벽을 넘어야 하기 때문에 적당한 촉매 없이는 트랜스-시스 이성질체 사이의 평형이 잘 이루어지지 않는다.

촉매로 소량의  $\text{SbF}_5$ 를 넣고  $\text{trans-N}_2\text{F}_2$ 를 상온에서 6 일 간 닫힌 용기에 놓아두면 트랜스-시스 사이의 평형이 이루어진다.



$\text{trans-N}_2\text{F}_2$ 와  $\text{cis-N}_2\text{F}_2$ 의 표준 생성 엔탈피는 각각 67.31, 62.03 kJ/mol 이고, 25 °C에서 이들의 표준 엔트로피는 각각 262.10, 266.50 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>이다.

c. 25 °C, 평형상태에 도달한 혼합물에서  $\text{trans-N}_2\text{F}_2$  분자 수에 대한  $\text{cis-N}_2\text{F}_2$  분자 수의 비율을 구하라.

$$\frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = \quad \text{at } 25^\circ\text{C}.$$

Name:

Code:

- d.  $\text{N}_2\text{F}^+$  이온과  $\text{N}_2\text{F}_2$ 의 트랜스-이성질체 및 시스-이성질체의 기하 구조를 나타내는 루이스 구조들을 그려라. 고립 전자쌍과 형식 전하들을 모두 포함시켜라.  $\text{N}_2\text{F}_2$ 의 두 이성질체와  $\text{N}_2\text{F}^+$ 에 있는 모든 질소 원자에 대하여 각각 적절한 혼성궤도함수를 써라.

*trans*- $\text{N}_2\text{F}_2$

*cis*- $\text{N}_2\text{F}_2$

$\text{N}_2\text{F}^+$

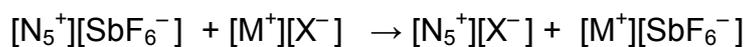
고체  $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ 는 상온에서 안정한 편이지만, 물과는 폭발적으로 반응하여 오픈플루오르화 비소 (arsenic pentafluoride), 플루오르화 수소 (hydrogen fluoride), 질소 분자 및 산소 분자를 생성한다.

- e.  $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ 와 물과의 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

Name:

Code:

$[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ 는 다음과 같은 복분해 (metathesis) 반응을 통해  $\text{N}_5^+$ 의 다른 염으로 변환될 수 있다:



$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ ;  $\text{X}^- = \text{SnF}_6^{2-}$  및  $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ 와 같이 크기가 큰 이온.

$[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ 는 무수(anhydrous) HF 에 대한 용해도가 낮고  $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ 는  $\text{SO}_2$  에 대한 용해도가 낮기 때문에, 이 두 용매가 각각  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  와  $-64\text{ }^\circ\text{C}$  에서의 복분해 반응을 수행할 때 널리 쓰였다.

f.  $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ 와  $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ 로부터 각각 출발하여  $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ 와  $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ 를 만드는 반응에 대한 균형 화학반응식들을 써라. 적당한 용매도 각각 적어라.

Name:

Code:

25–30 °C에서  $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ 를 신중하게 조절된 조건에서 분해시키면  $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ 와  $\text{N}_5\text{F}$ 가 형성된다.  $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$  염은 흰색 고체이고  $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ 와 비슷한 열적 안정성을 갖는다 (50–60 °C) 용액 상태의  $^{119}\text{Sn}$  NMR 스펙트럼은 이 화합물에서  $\text{SnF}_5^-$  음이온이 이합체 (dimeric)와 사합체 (tetrameric) 다중음이온들의 혼합물임을 보여준다. 이 두 가지 다중음이온에서 Sn 원자의 배위수는 6이고, 연결하는 (bridging) 플루오르 원자들이 있다.

g. 이합체 다중음이온과 사합체 다중음이온의 기하 구조를 각각 그려라.

## 문제 6

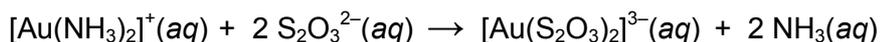
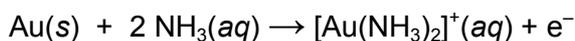
총점 중 7.0%

a	b	c	d	e	f	g	Problem 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7.0

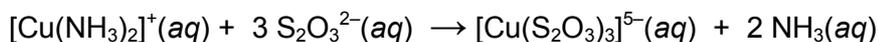
맹독성 화학물질인 시안화 소듐 (sodium cyanide)을 사용하는 금의 추출은 소위 “시안화 공정 (cyanide process)”이라고 하는 방법을 사용함으로써 심각한 환경 문제를 야기한다. 이에 싸이오설페이트 (thiosulfate)로 금을 녹여내는 (leaching) 대안이 등장했다. 이 공정에서 주요 시약은 독성이 덜한  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  (암모늄 싸이오설페이트, ammonium thiosulfate)이다. 이 공정이 친환경적이지만 관련된 화학은 매우 복잡하다. 금을 녹여내는 데 사용하는 용액에는  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3$  및 용해된 산소가 포함되어 있다. 용액의 pH는 자유 암모니아 (free ammonia)가 존재할 수 있도록 8.5 보다 커야 한다.

제안된 메커니즘에 따르면, 용해 공정에서는 부분적으로 볼타 마이크로-전지 (voltaic micro-cell)가 금 입자 표면에 형성되어 다음과 같이 작동한다:

산화전극 (Anode):



환원전극 (Cathode):



Name: \_\_\_\_\_

Code: \_\_\_\_\_

a. 위 볼타 전지의 전체 전지 반응을 써라.

b. 암모니아 존재 하에서  $O_2$ 는  $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ 를 산화시켜 다시  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 가 되도록 한다. 염기성 용액에서 이 산화-환원 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

Name:

Code:

- c. 이 녹임 (leaching) 공정에서  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  착이온은 촉매로 작용하여 금의 용해 (dissolution) 과정을 빠르게 한다.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  착이온이 촉매로 작용하는 금속 금의 용해 (dissolution) 반응에 대한 전체 산화-환원 알짜 반응식을 써라.

- d. 착이온  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  와  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  에 있는 금속의 배위 기하 구조를 각각 그려라. 이 때, 금속과 직접 배위 결합하는 원자를 명시하라.

$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
배위 기하 구조 (Coordination geometry)	

Name:

Code:

- e.  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ 와  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  착물의 형성 상수 (formation constant)  $K_f$  는 각각  $1.00 \times 10^{26}$  과  $1.00 \times 10^{28}$  이다. 다음과 같은 평형농도를 갖는 녹임 용액이 있다:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100 \text{ M}; \quad [\text{NH}_3] = 0.100 \text{ M}; \quad \text{gold(I)의 전체 농도} = 5.50 \times 10^{-5} \text{ M}$$

gold(I) 이온 중 싸이오설페이트 착물의 형태로 존재하는 gold(I) 비율(퍼센트)을 계산하라.

전체 Au(I) 중  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  형태로 존재하는 Au(I)의 % =

Name:

Code:

- f.  $O_2$  농도가 충분히 높지 않고  $pH > 10$ 일 때,  $S_2O_3^{2-}$  는  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 를  $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$  로 환원시키면서  $S_4O_6^{2-}$  (테트라싸이오네이트, tetrathionate) 이온으로 된다:



염기성 용액에서 테트라싸이오네이트는  $S_3O_6^{2-}$  (트라이싸이오네이트, trithionate)와 싸이오설페이트 (thiosulfate)로 불균등화 반응 (disproportionation)을 한다. 이 불균등화 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

- g.  $O_2$  농도가 너무 높으면,  $O_2$ 는  $S_2O_3^{2-}$  를 산화시켜 트라이싸이오네이트 (trithionate)와 황산 이온 (sulfate)이 되도록 한다. 이 반응의 균형 화학반응식을 써라.

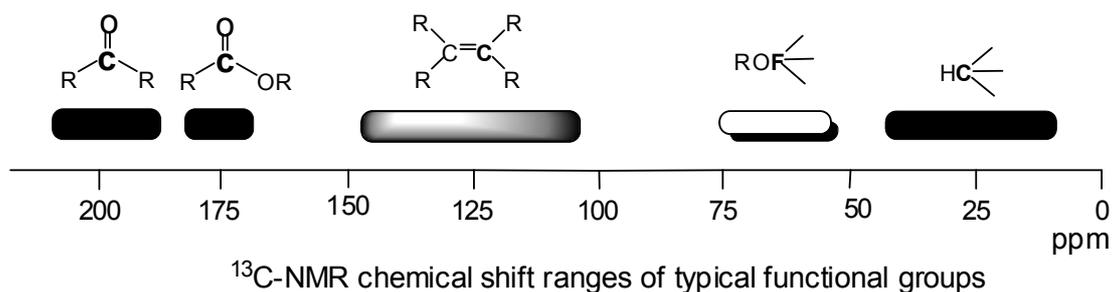
Name: \_\_\_\_\_

Code: \_\_\_\_\_

## 문제 7

총점 중 8.5%

A	S	B	C	D	E	F	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Problem 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5

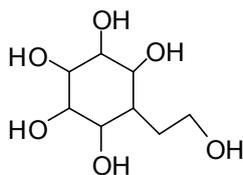


전형적인 작용기의 <sup>13</sup>C-NMR 화학적 이동값 (chemical shift) 범위

## 탄소치환당 (carbasugar)의 합성

탄수화물은 살아있는 세포의 필수 성분이며 동물의 에너지원이다. 탄수화물은 분자량이 작은 분자부터 고분자형태에 이르기까지 다양하게 존재한다. 탄수화물의 고리에 있는 산소 (고리내 산소)가 메틸렌기 (methylene group)로 치환된 화합물을 유사탄수화물 (*pseudosugar*) 또는 탄소치환당 (*carbasugar*)이라고 한다. 탄소치환당들은 산 또는 효소에 의한 가수분해 반응에 안정해서, 어떤 탄소치환당들은 당분해효소 억제 작용 (glycosidase inhibition) 연구에 응용되기도 한다.

아래 1 과 같은 골격구조를 갖는 두 개의 탄소치환당이성질체를 전합성하는 과정이 다음에 주어져 있다.



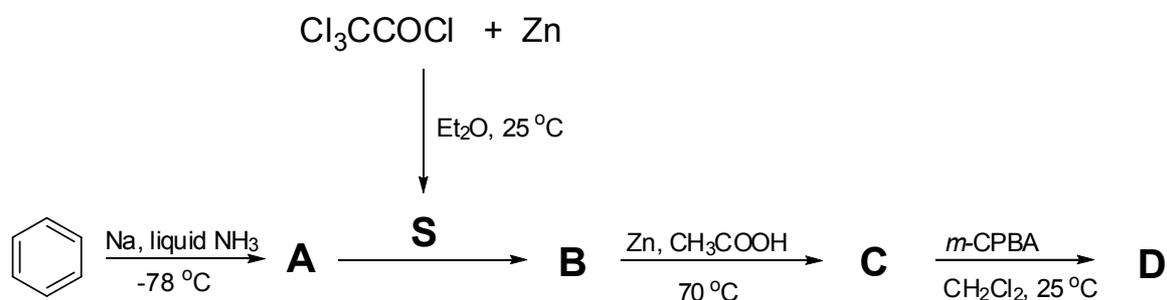
1

Name:

Code:

이 전합성의 첫 번째 단계는 액체 암모니아에 있는 소듐 (sodium)을 써서 벤젠을 환원하여 **A**를 만드는 것이다. **A**의 C-13 NMR 스펙트럼에서는 124.0과 26.0 ppm에서 두 개의 피크만 관찰된다.

트라이클로로아세틸 클로라이드 (trichloroacetyl chloride)를 아연 (Zn)으로 처리하면 반응성이 높은 화합물 **S**가 생성된다. **A**는 1 당량의 **S**와 [2+2] 고리첨가반응 (cycloaddition)을 하여 라세미 혼합물 형태로 **B**를 만든다. **B**를 아세트산 존재 하에 Zn와 반응시키면 **C**가 생성된다. **C**는 오직 탄소, 수소, 산소만 가지고 있는 화합물이다: **C**의 C-13 NMR 스펙트럼은 210.0, 126.5, 125.3 ppm에서 3개의 sp<sup>2</sup>-탄소 피크들을 포함한다.



메틸렌 클로라이드에서 **C**와 1 당량의 *m*-클로로과산화벤조산 (*m*-CPBA)을 반응시키면 **D**가 주 생성물로 얻어진다. **D**의 C-13 NMR 스펙트럼에서도 177.0, 125.8, 124.0 ppm에서 3개의 sp<sup>2</sup>-탄소 피크들이 관찰되었다.

화합물 **A**, **B**, **C**, **D**와 중간 생성물 **S**의 구조를 그려라.

<b>A</b>	<b>S</b>	<b>B</b>
----------	----------	----------

Name:

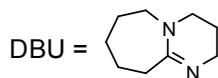
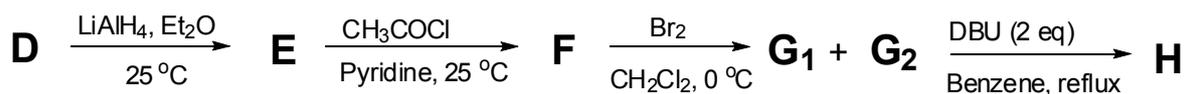
Code:

<b>C</b>	<b>D</b>
----------	----------

**D**를  $\text{LiAlH}_4$ 로 환원시키면 **E**가 생성되고, 이 생성물을 피리딘 (pyridine) 존재 하에 과량의 아세틸 클로라이드 (acetyl chloride)와 반응시켜서 **F**가 얻어졌다. **E**와 **F**의 구조를 점선-췘기선 (dashed-wedged line) 표시를 사용하여 그려라 (한 가지 광학이성질체만 그려라). **E**에 있는 비대칭 탄소들의 입체화학 (*R* 또는 *S*)을 표시하라.

화합물 **F**는 (본인이 그린 한 가지 광학이성질체만 사용하라) 브롬 (bromine)과 반응하여 서로 입체이성질체인 **G**<sub>1</sub>과 **G**<sub>2</sub>를 생성한다. **G**<sub>1</sub>과 **G**<sub>2</sub>의 구조를 점선-췘기선 표시를 사용하여 그려라.

**G**<sub>1</sub>과 **G**<sub>2</sub>의 혼합물을 강한 염기인 2 당량의 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)와 반응시켰더니 **H**가 생겼다. **H**의 구조를 점선-췘기선 표시를 사용하여 그려라.



<b>E</b>	<b>F</b>
----------	----------

Name:

Code:

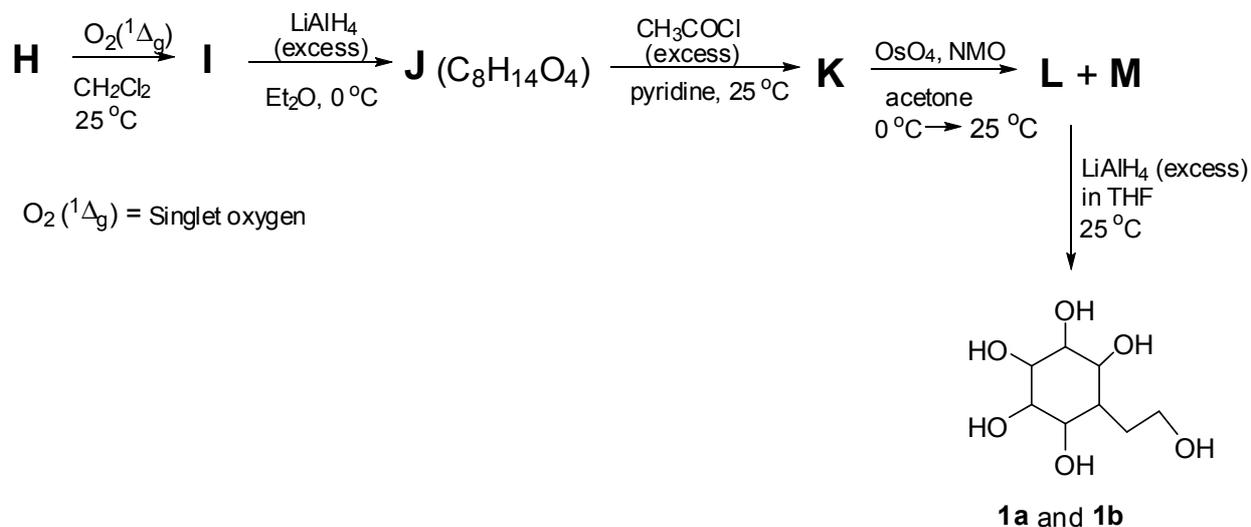
**G<sub>1</sub> and G<sub>2</sub>****H**

**H** 를 (즉석에서 생성시킨) 단일항 산소 (singlet oxygen)와 반응시키면 **I** 가 생긴다. 이 때 이론적으로는 두 가지 이성질체가 생길 수 있지만, 입체장애와 전기적 반발 때문에 한 가지 이성질체 **I** 만 얻어졌다.

**I** 를 과량의  $\text{LiAlH}_4$  와 반응시켰더니 **J** 가 얻어졌다. **J** 의 C-13 NMR 스펙트럼에는  $\text{sp}^2$  구간에는 2 개 피크를 포함하여 총 8 개 피크가 관찰되었다.

피리딘 존재 하에 **J** 를 과량의 아세틸 클로라이드 (acetyl chloride)와 반응시켰더니 **K** 가 생성되었다. 그 다음, 4-methylmorpholine-4-oxide (NMO) 존재 하에 **K** 를  $\text{OsO}_4$  와 반응시켰더니 서로 입체이성질체인 **L** 과 **M** 이 얻어졌다.

**L** 과 **M** 을 과량의  $\text{LiAlH}_4$  로 환원시켰더니 각각 **1a** 와 **1b** 로 바뀌었고 이들은 서로 입체이성질체이다.



Name:

Code:

I, J, K, L, M, 1a, 1b 의 구조를 점선-빼기선 표시를 사용하여 그려라.

<b>I</b>	<b>J</b>
<b>K</b>	<b>L and M</b>
<b>1a and 1b</b>	

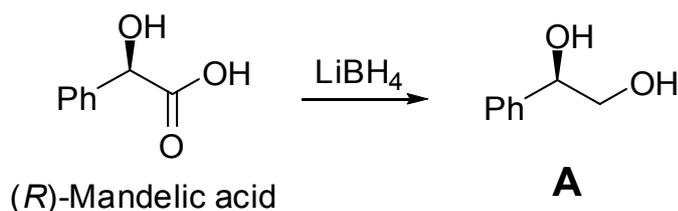
## 문제 8

총점 중 6.5%

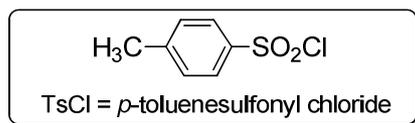
B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Problem 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6.5

클릭 화학 (Click chemistry)은 2001년 샤프리스 (K. B. Sharpless)에 의해 도입된 개념으로, 까다롭지 않은 반응조건에서 생성물이 빨리, 신뢰성 있게, 그리고 정량적으로 얻어지는 일련의 반응들을 일컫는다. 이 합성방법은 최근에 아래와 같은 두고리 (bicyclic) 화합물들을 합성하는데 주요 반응으로 사용되었다.

만델릭 산 (Mandelic acid)은 용도가 많은 천연물로, 합성할 때 널리 쓰이는 “카이랄 원료 (chiral pool)”이다. (*R*)-만델릭 산 [(*R*)-mandelic acid]을  $\text{LiBH}_4$ 로 환원시키면 **A**가 된다.



**A**를 1당량의 *p*-톨루엔설포닐 클로라이드 (*p*-toluenesulfonyl chloride)와 반응시키면 **B**가 된다. **B**를 피리딘에서 가열하면 **C**가 된다. 이 변환과정에서 화합물 **B**와 **C**의 절대 입체화학구조 (absolute configuration)는 바뀌지 않는다.



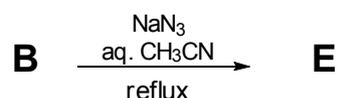
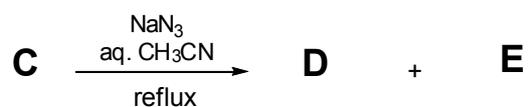
**B**와 **C**의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라. 이 문제 전체에서 점선-췌기선 표시를 사용하라.

Name:

Code:

<b>B</b>	<b>C</b>
----------	----------

**C** 를 물과 아세토나이트릴 (aqueous acetonitrile) 혼합 용매에서 소듐 아자이드 (sodium azide)와 반응시키면 서로 위치이성질체 (regioisomer) 관계인 **D** 와 **E** 가 3:1 로 섞인 혼합물이 얻어진다. 한편, 같은 반응조건에서 **B** 를 반응시키면 단일 생성물로 **E** 만 얻어진다.



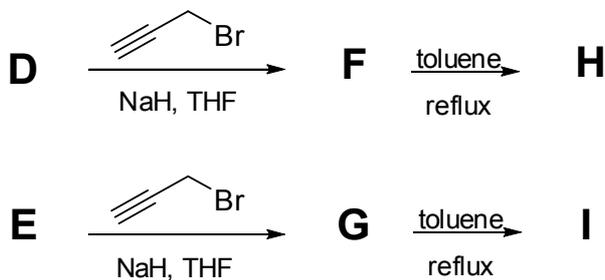
**D** 와 **E** 의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라.

<b>D</b>	<b>E</b>
----------	----------

Name:

Code:

**Part I.** 화합물 **D** 와 **E** 각각에 대하여 NaH 를 써서 프로파질 브로마이드 (3-bromoprop-1-yne)와 반응시키면 각각 **F** 와 **G** 가 얻어진다. **F** 와 **G** 를 각각 톨루엔에서 가열하면 두고리 (bicyclic) 화합물 **H** 와 **I** 가 각각 생성물로 얻어진다.



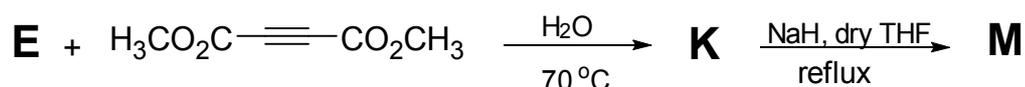
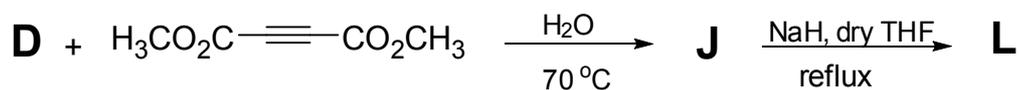
화합물 **F**, **G**, **H**, **I** 의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라.

<b>F</b>	<b>G</b>
<b>H</b>	<b>I</b>

Name:

Code:

**Part II.** 70 °C 물에서 **D** 와 **E** 를 각각 다이메틸아세틸렌 디카복실레이트 (dimethylacetylene dicarboxylate)와 반응시키면, 광학활성이 있고 단일고리이며 서로 위치이성질체 (regioisomer) 인 **J** 와 **K** 가 각각 생성된다. **J** 와 **K** 를 NaH 로 처리하면 최종 두고리 (bicyclic) 화합물인 **L** 과 **M** 이 각각 얻어지고, 이 두 화합물은 모두 C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 의 화학식을 갖는다.



화합물 **J**, **K**, **L**, **M** 의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라.

<b>J</b>	<b>K</b>
<b>L</b>	<b>M</b>