

**도전을 즐기고, 스마트하길!**  
**(Face Your Challenge, Be smart)**



## **이론 시험**

**2013 년 7 월 20 일**  
**러시아, 모스크바**

## 지시 사항

- 답안지의 각 쪽에 이름과 학생 번호를 확인하라.
- 시험 시간은 5시간이다. **종료(STOP)**를 알리는 지시 후에도 종료하지 않으면 풀고 있던 문제는 0점 처리된다.
- 답안과 계산은 지정된 상자 안에만 써라. 필요한 계산 과정은 반드시 써라.
- 주어진 펜과 계산기만 사용하라.
- 답안 상자, 표지, 주기율표를 포함하여 문제지는 총 48쪽이다.
- 문제 번역이 불분명한 경우, **이론 시험의 공식 영문판**을 요청하라.
- 연습장이 필요하면 문제지 뒷면을 사용하라. 단, 채점 대상은 아니다.
- 화장실에 가야 하면 손을 들어라. 그 곳까지 안내받을 것이다.
- **종료(stop)를 알리는 지시가 나오면**, 답안지를 봉투에 담아(봉하지 말고) 테이블에 놓아라. 허락 없이 고사장을 이탈하지 말라.
- 전체 문제를 읽는데 추가 15분의 시간이 주어진다.

## 물리 상수, 단위, 공식

아보가드로 상수	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
기체 상수	$R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
빛의 속도	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
플랑크 상수	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
패러데이 상수	$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
중력 가속도	$g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
표준 압력	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
대기압	$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
섭씨 0 도	$273.15 \text{ K}$

1 nanometer (nm) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 Da = 1 atomic mass unit

1 electron volt (eV) =  $1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

파장이 $\lambda$ 인 광자 에너지 Energy of a light quantum with wavelength $\lambda$	$E = hc / \lambda$
1 몰 광자의 에너지 Energy of one mole of photons	$E_m = hcN_A / \lambda$
깁스 에너지(Gibbs energy)	$G = H - TS$
화학 평형 상수와 깁스 에너지 관계식 (Relation between equilibrium constant and standard Gibbs energy)	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
표준 emf와 깁스 에너지 관계식 (Relation between standard Gibbs energy and standard emf)	$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$
클라페이론 식 Clapeyron equation for phase transitions	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

기체 상변화에 대한 클라지우스-클라페이론식 (Integrated Clausius-Clapeyron equation for phase transitions involving vapor)	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
농도나 압력과 반응 깁스에너지의 관계식 Dependence of Gibbs energy of reaction on concentration or pressure	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}},$ $a = c / (1 \text{ mol/L})$ for the substances in solution, $a = p / (1 \text{ bar})$ for gases
구의 부피 Volume of a sphere of radius $R$	$V = \frac{4}{3} \pi R^3$
구의 표면적 Surface area of a sphere of radius $R$	$S = 4\pi R^2$
수압(Hydrostatic pressure)	$p = \rho gh$





4. 순수한 액체 상태의 물에서 메탄 수화물이 안정하게 존재할 수 있는 최소 깊이를 구하라. 이 문제를 풀기 위해서, 먼저 메탄 수화물이 액체 물과 공존할 수 있는 최소 온도를 아래 세 온도의 값 중에서 고르고 해당 상자에 표시하라.

272.9 K     273.15 K     273.4 K

계산:

답:

러시아의 바이칼 호수 바닥에서 2009 년 잠수정 «Mir-2»가 대량의 메탄 수화물 저장고를 발견하였다. 수심 1400 m 의 호수 바닥에서 메탄 수화물을 끌어 올리는 도중, 메탄 수화물이 372 m 깊이에서부터 분해하기 시작하였다.

5. 바이칼 호수 수심 372 m 에서의 온도를 구하라. 얼음의 용융 엔탈피는  $6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  이다.

계산:

답:

지구 전체에서 메탄 수화물 속에 있는 메탄의 총량은 최대  $5 \times 10^{11}$  톤이다.

6. 만일 지구 전체에서 메탄 수화물 속에 있는 메탄이 대기 중 산소에 의해 모두 연소된다면, 지구 대기의 온도 변화는 얼마인가? 메탄의 연소 엔탈피는  $-889 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  이고, 지구 대기의 총 열용량은  $4 \times 10^{21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  이다.

계산:

답:

문제 2. 광합성 분석- Hill 반응 (총 60 점 중 7점)

문항	1	2	3			4		5	6	합계
			a	b	c	a	b			
배점	1	2	2	2	3.5	1	2	3	2.5	19

광합성 연구에서, 매우 복잡한 광합성 과정을 이해하는데 크게 기여한 몇 가지 획기적인 실험이 있다. 그 중 한 실험을 1930 년대에 영국의 생화학자 Hill 교수가 수행하였다. 이 문제에서는 Hill 의 실험결과와 이후 추가로 얻은 실험 결과를 다룰 것이다.

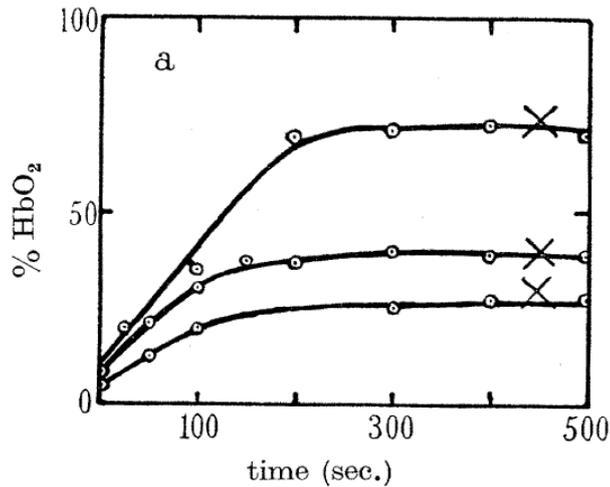
1. 식물에 빛을 비추면 이산화탄소는 탄수화물 ( $\{CH_2O\}$ 로 표시)로 환원되고, 산소가 생성된다. 식물에서 일어나는 광합성 반응식을 써라.

광합성은 식물세포에 있는 엽록체에서 일어나며, 엽록체는 빛을 흡수하는 엽록소를 가지고 있다. Hill 은 수크로즈(sucrose) 용액에서 잎을 갈아 세포로부터 엽록체를 분리하였다. 세포에서 분리된 엽록체에 빛을 비추면 이산화탄소가 있어도 산소가 생성되지 않는다. 반면에, 분리된 엽록체에  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 를 넣고 빛을 비추면 이산화탄소가 없어도 산소가 발생한다. ( $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ : 칼륨 페리옥살레이트 (과량의 옥살산 칼륨과 함께 존재))

2. Hill의 실험으로부터, 광합성 과정에서 발생하는 산소의 공급원을 알 수 있다. 식물 세포 내에서 일어나는 광합성 과정과 세포에서 분리된 엽록체에서 일어나는 광합성 과정 각각에서 산화제와 환원제로 사용된 물질의 화학식을 써라.

자연 광합성 (Natural Photosynthesis)		Hill 반응 (Hill Reaction)	
산화제 (oxidant)	환원제 (reducing agent)	산화제 (oxidant)	환원제 (reducing agent)

Hill은 근육 헤모글로빈(Hb)을 이용하여 발생하는 산소의 양을 측정하였다. 여기서 Hb는 모든 산소 분자와 1:1로 반응하여 HbO<sub>2</sub>를 형성한다. Hb의 초기 농도는 0.6x10<sup>-4</sup> M이다. 다음 그래프는 다양한 페리옥살레이트 농도 조건에서 시간에 따라 얻어지는 HbO<sub>2</sub> 비율을 나타내고 있다. (가장 위 curve는 페리옥살레이트 농도가 2.0x10<sup>-4</sup> M인 경우 측정한 결과이다.)



시간에 따른 초기 Hb 농도 대비 산소와 결합한 헤모글로빈

HbO<sub>2</sub> 비율. X 표시는 반응 종결을 표시함.

(Figure 2a from the original Hill's paper: R. Hill. *Oxygen produced by isolated chloroplasts.* – *Proc. R. Soc. B*, 1939, v. 127, pp. 192-210)

3. a. 그래프로부터, 반응 종료 후 Fe/O<sub>2</sub> 몰비율을 구하라. Hb 에 있는 Fe 는 고려하지 않는다.
- b. Hill 의 실험에서 반응이 매우 높은 수율로 일어난다고 가정하고, 반응식을 써라.
- c. 다음 표준환원전위 표를 이용하여, Hill 반응의 깁스에너지를 구하라. 단, 온도는 298 K, 산소 압력은 1 mmHg, pH=8 이며, 다른 화학종은 표준상태의 농도를 가진다. 이 조건에서 반응이 자발적으로 일어나는지 해당 상자에 표시하라.

반쪽반응식	E°, V
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$CO_2 + 4H^+ + 8e \rightarrow \{CH_2O\} + H_2O$	-0.01
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe^0$	-0.04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$	-0.59

a. 계산과정

$$n(\text{Fe}) / n(\text{O}_2) =$$

b.

반응식:

c. 계산과정

$$\Delta G =$$

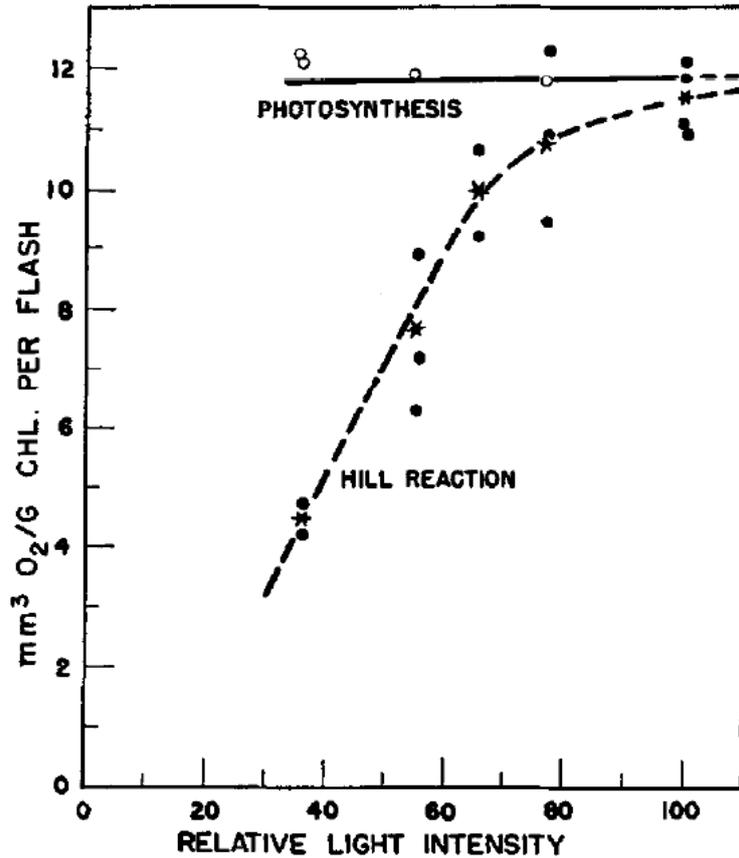
반응은

자발적이다.  
(spontaneous)

비자발적이다.  
(not spontaneous)

지금부터 “Hill 반응”은 식물세포 또는 분리된 엽록체에서 이산화탄소 대신에 다른 종류의 산화제에 의해 일어나는 물의 광화학적 산화·환원 반응을 의미한다.

1952 년에 수행된 다른 실험에서는 *클로렐라* 조류를 이용하여 Hill 반응 실험을 하였다. 산성 용액에 녹은 퀴논을 산화제로 사용하여, 자연 광합성 조건과 세포에서 분리된 엽록체에 비추는 빛의 세기에 따라 발생하는 산소의 부피를 측정하였다. 다음 그림은 10°C, 740 mmHg 에서, 엽록소 1 g 당 한 번의 빛을 비출 때, 빛의 세기에 따라 발생하는 산소의 부피를 나타낸다. 자연 광합성과 Hill 반응에서 최대 산소 발생 효율은 같았다.



(Figure 1 from: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. *Kinetics of Hill reaction*. – *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1952, v. 38, pp. 67-84)

4 a. 낮은 세기와 높은 세기의 빛을 비추는 경우, 광화학적 Hill 반응의 반응차수를 구하라. 해당하는 상자에 표시하라.

반응차수:

낮은 세기 (low intensity)			높은 세기 (high intensity)		
0	1	2	0	1	2
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

b. 포화 상태의 Hill 반응에서 산소 분자 한 개를 생성하는데 참여한 엽록소 분자의 개수를 구하라. (엽록소의 분자량은 900 Da이다.)

계산 과정:

$$n(\text{Chl}) / n(\text{O}_2) =$$

산화·환원 광반응에서 양자 필요량(quantum requirement)은 한 개의 전자가 환원제에서 산화제로 이동하는데 필요한 광자의 개수(반드시 정수일 필요 없음)로 정의된다. 분리된 엽록소에 0.503 mJ/s의 세기를 가지는 단색광(672 nm)을 2 시간 동안 비추었다. 이 때 발생한 산소의 총 부피는 47.6 mm<sup>3</sup>이다. (다른 조건은 문제 4와 동일하다.)

5. Hill 반응에서 양자 필요량(quantum requirement)을 계산하라.

계산 과정:

양자 필요량(Quantum requirement):

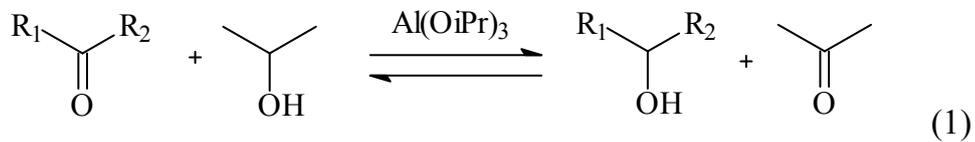
6. 앞에 수행한 실험 결과(문제 2-5)로부터 결론을 도출하고자 한다. 다음에 기술된 각 내용이 **옳은지(YES)** 또는 **옳지 않은지(NO)** 표시하라.

	<b>Yes</b>	<b>No</b>
자연 광합성에서, 물의 산화와 이산화탄소의 환원 과정은 공간적으로 분리되어 있다.		
엽록체에서, 산소는 이산화탄소로부터 생성된다.		
엽록체에서 빛을 비추어줘야 물의 산화가 일어난다.		
엽록체에 있는 대부분의 엽록소는 직접 광화학적 산소 생성에 참여한다.		
분리된 엽록체에서, 흡수된 각각의 광자는 전자를 한 개씩 이동시킨다.		

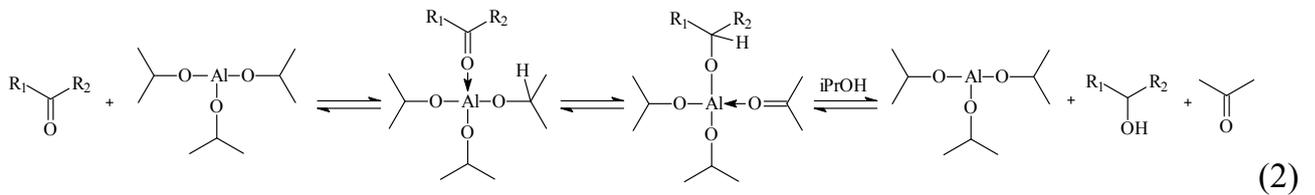
문제 3. Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley 반응 (총 60 점 중 8 점)

문항	1		2	3	4	합계
	a	b				
배점	7	3	8.5	6	8	32.5

Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) 반응은 카보닐 화합물을 알코올로 환원하는 유용한 방법이다. 이 반응은 알루미늄 알콕사이드나 다른 금속의 알콕사이드(alkoxides) 존재 하에서 저분자량 알코올을 사용하여 카보닐 화합물을 환원하는 것이다:



반응 메커니즘에는 알루미늄 알콕사이드에 의한 카보닐 화합물의 배위, 착물 내부(inner sphere)에서의 하이드라이드(hydride) 이동, 그리고 트랜스알콕실레이션(transalkoxylation)이 포함된다. 이는 다음 그림으로 표현할 수 있다(transalkoxylation 은 줄여서 한 단계 과정으로 나타내었다.):



이 반응은 가역 반응이므로, 생성물을 많이 얻기 위해서는 어느 정도 과량의 환원제가 필요하다. 어떤 경우(예: 방향족 알데히드와 케톤의 환원)에는 평형상수가 매우 커서 역반응을 무시할 수 있다.

아래 표에는 298 K에서 액체 물질의 표준 엔트로피와 표준 생성 엔탈피가 나와 있다. 1 bar에서 물질의 끓는점도 주어져 있다.

물질	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , kJ/mol	$S^\circ_{298}$ , J/(mol·K)	$t_{vap}$ , °C
Acetone	-248.4	200.4	56
Isopropanol	-318.1	180.6	82
Cyclohexanone	-271.2	229.0	156
Cyclohexanol	-348.2	203.4	161

1a. 298 K 에서, 99% 반응 수율을 얻기 위해 필요한 isopropanol:cyclohexanone 의 최소 질량비를 계산하라. 단, 반응 혼합물은 최종적으로 평형에 도달하고, 초기에는 생성물이 없다고 가정한다.

계산과정:

답:

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) =$$

1b. cyclohexanol 의 수율을 높일 수 있는 적절한 방법(들)을 골라라.

경고: 틀린 답은 감점한다.

환류(reflux)로 온도를 50°C까지 올리기	
온도를 60°C까지 올려 아세톤을 증발(증류)하기	
반응 혼합물에 에탄올을 첨가하기	
반응 혼합물에 에탄알(ethanal)을 첨가하기	

2. MSPV 반응에서 속도결정단계는 일반적으로 hydride 이동 단계 또는 hydride 이동 후의 alkoxide alcoholysis 단계이다. 앞에서 언급한 메커니즘 (2)를 사용하여 이 두 경우 각각의 반응속도식을 유도하라. 이 때 반응속도식을 카보닐 화합물, isopropanol, 촉매의 현재 농도(current concentration) 함수로 나타내라. 두 경우 모두, 반응물들과 촉매의 반응 차수를 구하라. 속도결정단계 전의 반응단계들은 모두 빠르고 가역적이라고 가정한다. 필요하다면 평형 근사법을 사용하라. 간단히 하기 위해 다음 표시를 사용하라: 카보닐 화합물=**A**, isopropanol=**B**, 촉매=**C**. 원한다면 중간체들도 나타내라.

속도결정단계가 hydride 이동일 때,

유도과정:

반응속도식  $r =$

답

카보닐 화합물의 차수(order in carbonyl compound): \_\_\_\_\_

Isopropanol 의 차수(order in isopropanol): \_\_\_\_\_

촉매의 차수(order in the catalyst): \_\_\_\_\_

*속도결정단계가 isopropanol 에 의한 alcoholate 의 transalkoxylation 일 때*

유도과정:

반응속도식  $r =$

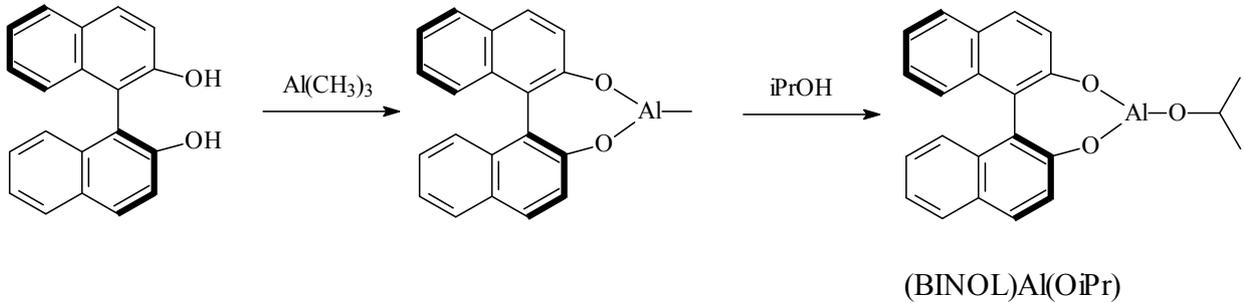
답

카보닐 화합물의 차수(order in carbonyl compound): \_\_\_\_\_

Isopropanol 의 차수(order in isopropanol): \_\_\_\_\_

촉매의 차수(order in the catalyst): \_\_\_\_\_

카이랄 촉매를 쓴다면 MSPV 반응은 카이랄 알코올을 만드는 데 이용할 수 있다. 예를 들어, Campbell 연구팀은 카이랄 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl(BINOL)에 기반한 촉매를 사용하였다. 이 촉매는 binaphtol과 trimethylaluminum으로부터 즉석에서 합성된다:



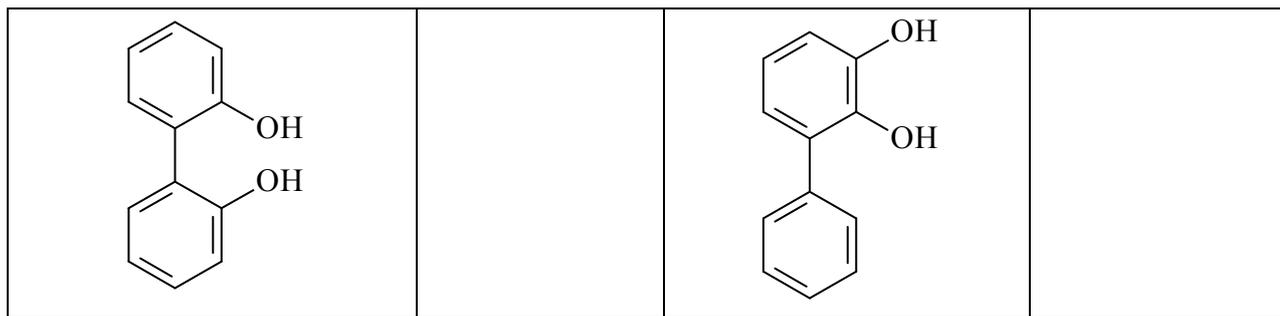
(3)

BINOL의 카이랄성은 C-C 결합을 중심으로 하는 회전이 입체장애를 받기 때문이다. BINOL은 상온에서 매우 안정하지만 가열하면 라세미화될 수 있다.

3. 상온에서 안정한 거울상 이성질체는 카이랄 촉매를 만드는데 사용될 수 있다. 다음 중 어느 페놀 화합물이 사용될 수 있는가?

경고: 틀린 답은 감점한다.

물질	사용할 수 있다	물질	사용할 수 있다



4. Enantiomeric excess(*ee*)는 물질의 광학적(enantiomeric) 순도를 확인하는 데 사용한다. 이 값은 거울상이성질체 R과 S의 농도 차를 이들의 합으로 나눈 값이다:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

순수한 R 이성질체의 enantiomeric excess 는 1 이고 라세미 혼합물의 *ee* 는 0 이다.

광학적으로 순수한 (BINOL)Al(OiPr)<sub>3</sub>을 bromoacetophenone의 환원 촉매로 사용할 때 생성물의 *ee*는 81%이다. 촉매의 *ee*가 50%일 때, 생성물의 *ee*는 얼마인가? 최종 계산식이 나올 수 있도록 상세하게 유도 과정을 포함하라.

유도과정:

$ee =$

**문제 4. 간단한 무기화학 실험 (총 60 점 중 6 점)**

문항	1	2	3	합계
배점	5	12	7	24

금속 **X**를 포함하는 화합물 **A**는 무색 고체 결정이고 물에 매우 잘 녹는다. 이 화합물은 분석에 사용되는 시약이며, 염기성 용액에서 산소 6.9%(질량비)를 갖는 이성분 화합물 **B**로 변한다. **A**를 가열하면 36.5%에 해당하는 질량을 잃으며 분해한다.

1. 금속 **X**와 화합물 **A**, **B**를 결정하라.

계산(근거 제시):

**X** = \_\_\_\_\_

**A** = \_\_\_\_\_

**B** = \_\_\_\_\_

2. (반응 1) **A** 의 용액에 소량의 티오황산 나트륨(sodium thiosulphate)을 첨가하면, 즉시 색이 붉게 변한 다음 적갈색이 되며 몇 분 후에는 암갈색 침전 **C**가 형성된다. 이 때 용액은 투명한 무색이다.

(반응 2) **C** 를 600°C에서 공기와 함께 가열하면 회색 가루 **X**가 만들어지는데, 1.10 g의 **C**부터 0.90 g의 가루 **X**가 얻어진다.

(반응 3) 진공 중에서 **C**를 가열하면 기체가 발생한다.

(반응 4) 발생한 기체는 수산화 칼슘 현탁액에 의해 흡수될 수 있다.

**C**를 0.1 M HClO<sub>4</sub> 속 과염소산 바륨(Barium perchlorate)의 포화 용액에서 오랫동안 저장하면 침전의 색은 옅어지지만, 과염소산 마그네슘 포화 용액에서는 그런 변화가 없다. **C**는 무엇인가? 반응 (1-4)의 반응식들을 써라.

계산과정:

**C** = \_\_\_\_\_

반응식들:

3. 화합물 **C** 를 모액(과량의 **A** 을 포함하는 mother liquor) 속에 저장하면, **D** 가 형성되면서 용액이 노란색으로 변한다. 모액 속 **C** 의 현탁액(suspension)에 바륨 이온을 첨가하면 **D** 와 흰색 침전의 혼합물이 형성된다. **D** 의 화학식을 제안하라. 단, **D** 는 77.5 %(질량비)의 **X** 를 포함한다. **D** 의 생성 반응식을 써라.

계산과정:

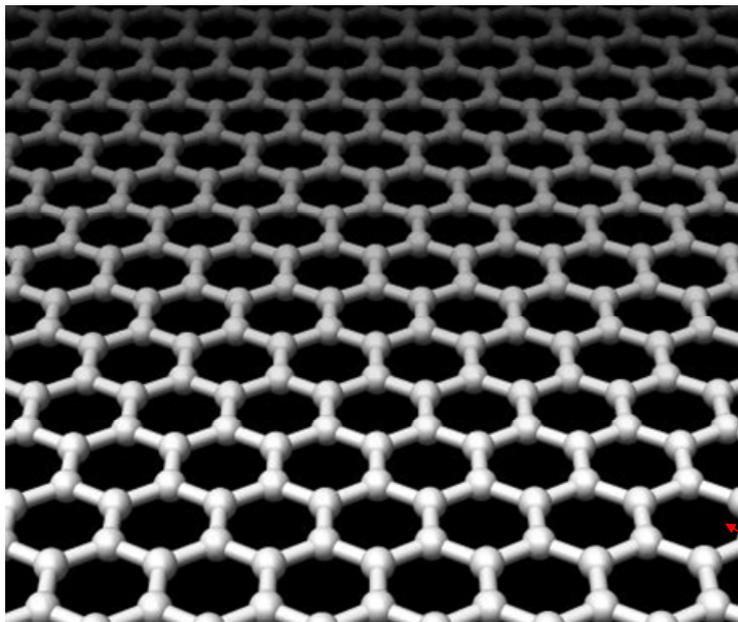
**D** = \_\_\_\_\_

반응식:

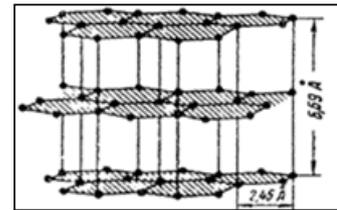
문제 5. 그래핀 물성의 간단한 추정 (총 60 점 중 7 점)

문항	1		2	3	합계
	a	b			
배점	2	2.5	4	5.5	14

그래핀(graphene)은 원자 하나 정도의 두께를 가진 2 차원 탄소 물질이다 (그림 1a). 그래핀이 여러 층 쌓이면 흑연(graphite)을 형성한다 (그림 1b)



(a)



(b)

$S = 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

그림 1. (a) 그래핀의 구조. 구는 탄소 원자를 나타낸다. 탄소 원자들은 육각형 배열을 한다. 육각형 하나의 면적은  $5.16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  이다. (b) 흑연의 결정 구조. 그림에는 세 층의 그래핀이 쌓여 있다.

그래핀과 같은 배열을 가진 구조는 불안정할 것으로 여겨졌다. 하지만, 2004 년 Andrey Geim 과 Konstantin Novoselov 가 처음으로 그래핀을 만들고 2010 년 노벨상을 수상하였다.

그래핀에 대한 실험 연구는 여전히 제한적이다. 그래핀 대량 생산은 여전히 어렵고, 그래핀의 여러 물성들은 아직 추정될 뿐이다. 일반적으로 정확한 계산에 필요한 정보들이 부족하기 때문에, 가정을 하거나, 사소한 것은 무시한다. 이 문제에서는 그래핀의 기체 흡착 물성을 추정한다.

1a. 기체를 흡착할 수 있는 그래핀의 단위질량 당 면적 (specific surface)을  $m^2/g$  단위로 계산하라. (단, 그래핀 표면은 어떤 종류의 고체나 액체에 붙어있지 않고 분리되어 있다고 가정한다.)

계산:

단위질량 당 면적 (specific surface,  $S$ ) = \_\_\_\_\_  $m^2/g$

그림 2 는 흑연 표면에 질소 분자들이 단일 층(single layer)으로 흡착하는 패턴을 보여준다. 그래핀 표면에도 질소 분자들이 똑 같은 패턴으로 흡착한다고 가정한다.

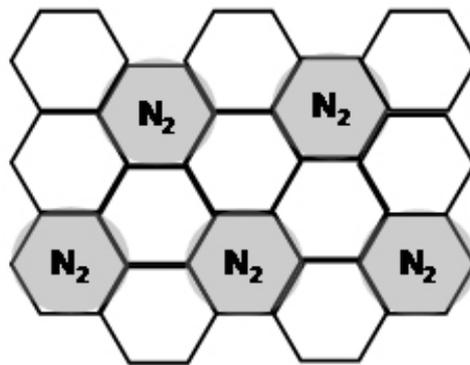


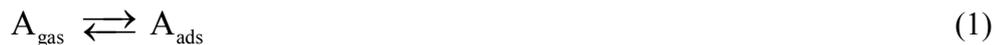
그림 2.  $N_2$  분자 (회색 원들)가 흑연 표면에 흡착하는 패턴

1b. 그래핀 1 g 에 얼마나 많은 질소 분자(g 단위로)가 흡착될 수 있는가? (단, 그래핀이 고체 지지대(support)에 놓여 있다고 가정한다.) 1 g 의 그래핀에 흡착된 질소 분자가 모두 완전히 탈착 (complete desorption) 한다면, 질소 기체의 부피는 얼마인가? (압력 1 bar, 온도 298K).

계산:

그래핀 1g 에 흡착된 질소 질량:  $m_{N_2} = \underline{\hspace{2cm}}$  g1g 의 그래핀에서 탈착된 질소 부피:  $V_{N_2} = \underline{\hspace{2cm}}$  .

다음과 같은 일반적인 화학 평형으로 흡착 과정을 생각하자.

(A<sub>gas</sub> 는 기체상태의 분자 A 를 나타내고, A<sub>ads</sub> 는 표면에 흡착된 분자 A 를 나타낸다)만일 적은 양의 분자만이 흡착된다면, 위 화학 평형의 평형상수  $K$  를 다음과 같이 표현할 수 있다:

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} \text{ (mol/m}^2\text{)}}{p_{A_{\text{gas}}} \text{ (bar)}}$$

그래핀의 흡착 물성은 흑연의 흡착 물성에 대한 정보로부터 유추할 수 있다. 임의의 분자 A 가 그래핀에 흡착하는 흡착 엔탈피와 흑연에 흡착하는 흡착 엔탈피는 모두 음수이다. 그리고, 그래핀 흡착 엔탈피는 흑연 흡착 엔탈피보다 절대값이 10% 더 작다. 흑연에 흡착하는 경우, 흡착된 분자 A 는 아래 면의 탄소와도 상호 작용을 하기 때문에, 더 강하게 흡착하고 (그림 1b), 따라서 흑연 흡착 엔탈피가 더 큰 절대값의 음수를 갖는다. 하지만, 흑연과 그래핀의 표준 흡착 엔트로피는 모두 같다고 가정한다.

2. 만일 압력  $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \times 10^{-5}$  bar 에서  $1 \text{ m}^2$  흑연 표면에  $2.0 \times 10^{-7}$  mol 의  $\text{CCl}_4$  가 흡착한다면, 압력  $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$  bar 에서 1 g 의 그래핀에 흡착하는  $\text{CCl}_4$  몰 수(n)을 구하라. 그래핀은 고체 지지대(support) 위에 놓여있고,  $\text{CCl}_4$  와 고체 지지대의 상호 작용은  $\text{CCl}_4$  의 그래핀 흡착 엔탈피에 영향을 주지 않는다고 가정한다. 두 경우 모두 온도는 293 K 이다.  $\text{CCl}_4$  의 흑연 흡착 엔탈피( $\Delta H^\circ$ )는  $-35.1 \text{ kJ/mol}$  이다.

계산:

$$n(\text{CCl}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$$

그래핀 필름은 매우 민감한 기체 검출기이다. 만일  $10^9$  개의 기체 분자가  $1 \text{ cm}^2$  의 그래핀 표면에 흡착한다면, 그래핀 표면의 전기 저항을 상당히 변화시키므로 기체 분자를 검출할 수 있다.

3. 그림 3 에는 alkane 의 흑연 흡착 자료가 주어져 있다. 1 기압, 온도 293 K 에서 그래핀 센서가 공기 중에서 검출 가능한 ethane 의 최소량을 mol % 단위로 구하라. (단, ethane 을 제외한 다른 공기 분자들은 ethane 의 흡착에 영향을 주지 않는다고 가정한다.)

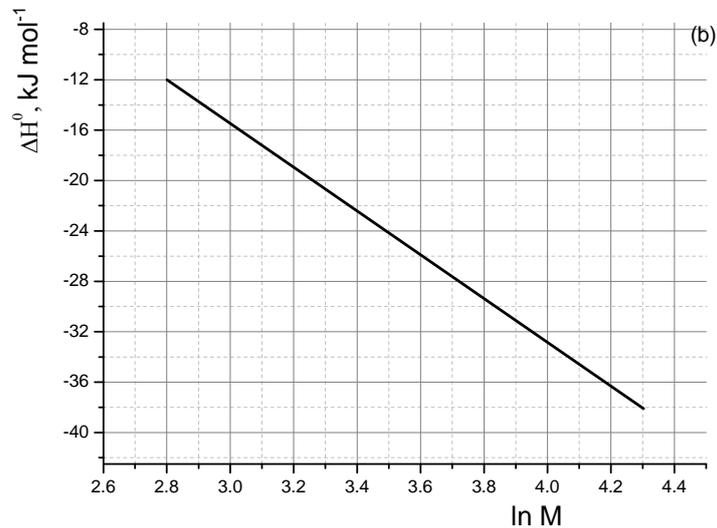
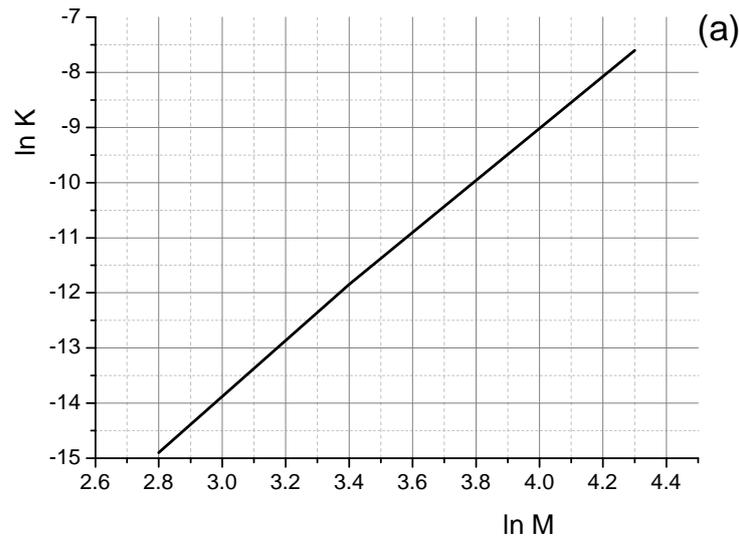


그림 3. Alkane 의 흑연 표면 흡착에 대한 열역학적 데이터

(a)  $\ln K$  ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{bar}$ )를  $\ln M$  의 함수로 나타낸 그래프 ( $M$  은 alkane 의 분자량 ( $\text{g}/\text{mol}$ ))

(b) 알칸의 흡착 엔탈피( $\Delta H^0$ )를  $\ln M$  의 함수로 나타낸 그래프.

두 그래프 모두 선형 함수라고 가정한다.

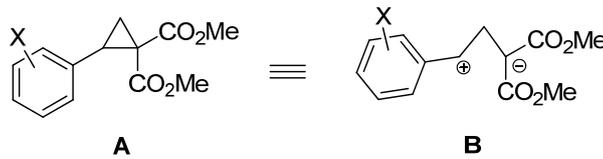
계산:

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 의 양= \_\_\_\_\_ mol %

문제 6. Cyclopropanes. So simple. So fancy... (총 60 점 중 8 점)

문항	1	2	3	총점
배점	8	22	70	100

인접한 탄소 원자에 전자 주개 및 받개 치환체가 있는 cyclopropane 유도체 **A** 는 1,3-zwitterion **B** 의 성질을 반영하는 반응들이 아주 많이 진행된다.

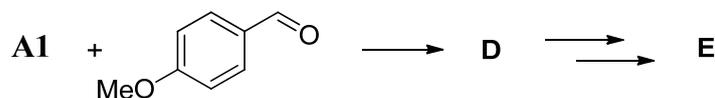


**A1** (X = 4-OMe) 과 1,3-dimethoxybenzene 을 루이스 산 촉매 조건에서 반응시키면 1,3-dimethoxybenzene 이 nucleophile 로 작용하고, 삼각형 고리가 열리면서 생성물 **C** 가 얻어진다.

1. 생성물 **C** 의 구조식을 그려라.

C의 구조식:

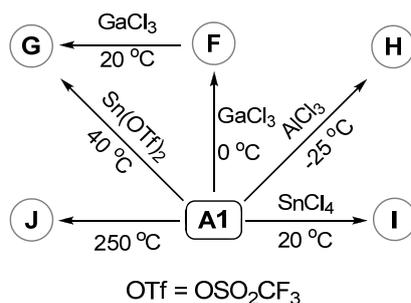
**A1** 은 cycloaddition (고리화 첨가 반응), annulation (고리 만들 반응), oligomerization (올리고머 형성 반응), 및 그 밖의 다른 반응에도 참여한다. 즉, **A1** 은 4-methoxybenzaldehyde 와 [3+2]-cycloaddition 을 진행하여 5 각형 고리화합물 **D** 를 생성한다. **D** 에서 카복실 작용기를 모두 decarboxylation 시키면 대칭면을 갖는 **E** (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>) 가 얻어진다.



2. 입체화학을 고려하여 생성물 **D**와 **E**의 구조식을 그려라.

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

또한, **A**는 (축매를 제외한) 다른 반응물이 없어도 다양한 변환 반응이 가능하다. 아래에 **A1**의 대표적인 몇 가지 변환 반응이 있다.



**F-J**의 구조를 결정하기 위해서 필요한 몇 가지의 물리화학적 자료들을 얻었다 (일부 결과를 정리한 표 1 참고). 그 결과는 아래와 같다.

- a) **F**와 **G**의 분자식은 **A1**과 같다.
- b) **G**는 가장 안정한 입체이성질체 (stereoisomer)이다.
- c) **H**와 **I**는 구조이성질체 (structural isomer)이다.
- d) **H**는 C<sub>2</sub>대칭축 (축을 중심으로 180° 회전하였을 때 동일한 화합물이 생김)을 갖는 한 개의 부분입체이성질체 (diastereomer) 화합물이다.
- e) **I**는 두 개의 부분입체이성질체 (diastereomer)로 생성된다.
- f) **J**는 나프탈렌 유도체이다.

**I**가 생성될 때, **A1** 한 분자는 위에서 언급한 일반적인 반응 패턴 (1,3-zwitterion **B**의 성질과 유사)을 따르지만, **A1**의 또 다른 분자는 다른 반응 패턴을 갖는다: Cyclopropane **A2** (dimethyl 2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate; X in **A** = 3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>)를 SnCl<sub>4</sub>로

처리했을 때, 생성물 **K** 가 두 개의 부분입체이성질체 혼합물로 얻어짐으로써 이 반응 패턴을 확인할 수 있다. 이 혼합물에서 주요 이성질체는 대칭중심 (center of symmetry) 을 갖는다. Sn(OTf)<sub>2</sub> 촉매 조건에서 **A2** 와 **G** 가 반응하여 **L** 이 생성되는 반응에서도 이러한 반응 패턴을 찾을 수 있다.



표 1. 화합물 정보.

	수소를 포함하는 작용기 수의 비율 (Ratio of the number of hydrogen-containing groups)					실험식 (Empirical formula)
	비방향족 (Non-aromatic)				방향족 (Aromatic) CH	
	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	OH		
<b>A1</b>	1	1	1+1+1	0	2+2	(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>
<b>F</b>	1	1	1+1+1	0	2+2	(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>
<b>G</b>	1+1+1	0	2+1	0	2+2	(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>
<b>H</b>	1	1	1+1+1	0	2+2	(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>
<b>I</b>	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	2+2+1+1+1	(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>
<b>J</b>	0	0	1+1	1	1+1+1+1+1	(C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>
<b>K</b>	1+1	1	2+1+1+1	0	1	(C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>n</sub>
<b>L</b>	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	2+2+1	(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>

3. **F-J, L, K** 의 주된 이성질체를 그려라.

<b>F</b>	<b>G</b>
----------	----------

이름: Shin

학생 번호: KOR-S1

<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	<b>K</b> (주요 이성질체(major isomer))
<b>L</b>	

문제 7. 다양한 과망간산 적정법 (총 60점 중 8점)

문항	1	2	3				4	5		합계
			a	b	c	d		a	b	
배점	2	2	4	2	2	6	7	7	2	34

다양한 환원제의 양은 염기성 조건에서 과망간산 이온(permanganate)이 망간산 이온(manganate)으로 환원되는 과망간산 적정을 이용하여 구할 수 있다.

1. 약 0.5 M NaOH 수용액에서 포름산 이온(formate)을 과망간산 이온으로 적정하는 이온 반응식을 써라.

염기성 용액에서 과망간산 적정은 바륨염을 첨가하여 망간산 이온(manganate)을  $BaMnO_4$  형태로 침전시킴으로써 더 잘 일어나게 할 수 있다.

2. 바륨 이온을 넣어주면 망간산 이온이 참여하는 산화·환원 부반응(side redox process)이 억제된다. 억제 가능한 여러 가지 부반응 중 하나의 반쪽 반응식을 써라.

0.0400 M( $c_{Mn}$ )  $KMnO_4$  용액 10.00 mL( $V_{Mn}$ )를 세 개의 플라스크 A, B, C에 넣고 각각 다른 종류의 반응을 수행하였다.

3. 플라스크 A에 미지 질량 ( $m_{CA}$ )의 crotonic acid(CA), 과량의 염기 용액, 과량의 질산바륨 (Barium Nitrate)을 넣고, 반응 혼합물을 45분간 반응시킨다. 이 실험조건에서 crotonic acid 1 분자는 10개의 전자를 잃게 된다. (crotonic acid:  $CH_3-CH=CH-COOH$ , 분자량: 86.09 g/mol)

a) 전체 이온 반응식을 써라.

위 반응 결과물에 0.0100 M ( $c_{CN}$ ) 시안화 칼륨(potassium cyanide) 용액 8.00 mL( $V_{CN}$ )를 추가로 넣으면, 다음 반응이 완결된다.



$BaMnO_4$  침전물을 거르고, 여과액에 과량으로 존재하는 cyanide 이온을 0.005 M( $c_{Ag}$ )  $AgNO_3$ 로 침전이 생성될 때까지 적정한다.  $CN^-$ ,  $CNO^-$  모두 할로겐 이온과 유사하지만,  $CNO^-$ 는 잘 녹는 은의 염(silver salt)을 형성하게 된다.

b) 초기에  $Ag^+$ 를 Cyanide 용액에 첨가하는 경우, 침전이 형성되기 전까지 생성되는 착물의 화학식을 써라.

c) 생성된 침전물의 화학식을 써라.

d) 적정에 필요한  $\text{Ag}^+$  용액의 부피가 5.40 mL ( $V_{\text{Ag}}$ )일 때, Crotonic acid의 질량(mg 단위로)을 구하라.

4. 플라스크 B에 다른 농도의 crotonic acid와 과량의 염기성 용액을 첨가한다. 이 혼합물에는 바륨 염이 없다. Cyanide 대신에 과량의 KI를 환원제로 첨가한다. 혼합물을 산성화시키고 나서 생성된 요오드(iodine)를 0.1000 M( $c_s$ ) 티오황산 이온 (thiosulfate) 용액으로 적정한다. 적정에 소모된 부피는 4.90 mL( $V_{S1}$ )이다.

Crotonic acid의 질량(mg 단위로)을 계산하라.

5. 주석 이온( $\text{tin(II)}$ )을 포함하는 시료를 플라스크 C에 넣은 뒤, 약염기성 용액으로 만든다. 정량적으로  $\text{tin(II)}$ 는  $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ 로 산화되고, 과망간산염은 환원되어 침전물이 생성된다. 침전물을 거르고 씻은 뒤,  $250^\circ\text{C}$ 에서 완전히 건조시킨다. 이성분 화합물( $\text{Mn}_x\text{O}_y$ )인 침전물의 질량( $m_{\text{prec}}$ )은 28.6 mg이다.

과량의 요오드화 칼륨 존재 하에서 침전물을 황산 용액에 녹인다. 생성된 요오드를 0.1000 M 티오황산 이온 용액으로 적정한다. 적정에 소모된 티오황산 이온 용액의 부피는 2.5 mL ( $V_{\text{S}_2}$ )이다.

a) x, y 값을 구하라. 침전 반응식을 써라

반응식:

b) 시료 중 주석의 질량(mg 단위로)을 구하라.



3. 위 실험에서 설명한 메틸아민과 물의 효소 반응식을 써라. 단, 반응식에서는 생체에 주로 존재하는 형태의 화학종으로 나타내라.

**X** ( $\alpha$ -아미노산) 의 잔기 (residue) 를 포함하는 효소들이 archaea 균주에서 발견된다. 실험에 의하면, **X** 는

- ▶ 4 종류의 원소로 구성되고,
- ▶ 산소의 질량비가 18.8% 이며,
- ▶ 번역(translation) 과정에서 단백질에 **X** 를 전달하는 tRNA 는 한 종류가 있다.

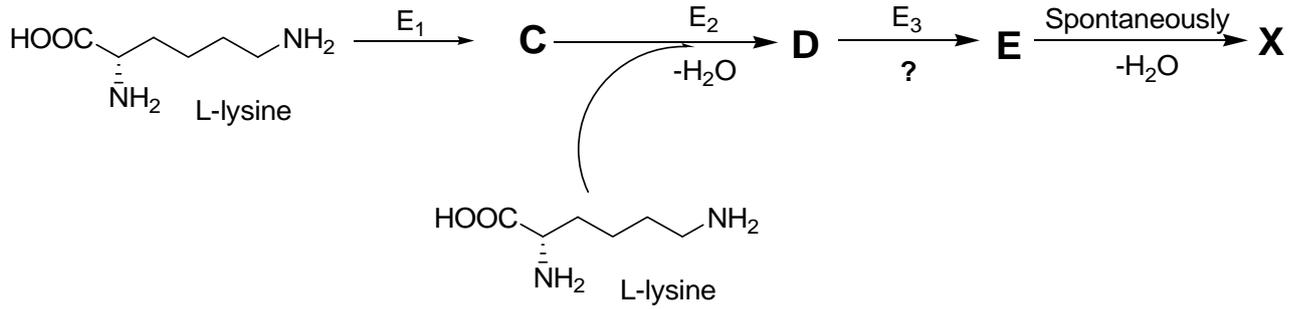
L-라이신 (아래 그림에서 구조 확인) 은 **X** 의 전구체 (precursor) 이다. **X** 에 있는 모든 탄소 및 질소 원자는 두 분자의 라이신에서 유래한다. **X** 의 생합성 과정을 확인하기 위해서 동위원소를 포함하는 라이신을 이용하여 모델 실험을 진행하였다. 실험 결과를 아래 표에 요약하였다.

L-라이신의 동위원소 조성 (Isotope composition of L-lysine)	t-RNA 에 결합한 X 잔기(residue) [RCH(NH <sub>2</sub> )CO] 의 분자량 (정수로 반올림) (g / mol)
Normal (일반 조성)	238
All carbons <sup>13</sup> C, all nitrogens <sup>15</sup> N (모든 탄소 <sup>13</sup> C, 모든 질소 <sup>15</sup> N)	253
$\epsilon$ -Amino group with <sup>15</sup> N ( $\epsilon$ -아미노 작용기 <sup>15</sup> N)	239

4.  $X$  의 분자식을 써라.

<p>계산 (근거제시):</p>
<p><math>X</math>:</p>

X 는 아래의 경로를 따라서 생합성된다 (E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> 는 효소).

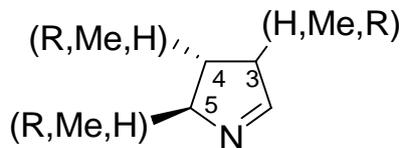


첫 번째 단계에서 라이신은 구조이성질체 ( $\alpha$ -아미노산, C) 로 변환된다. D 에는 1 개의 펩티드 결합이 있고, E 에는 1 개의 포밀 (formyl,  $\text{-C}(=\text{O})\text{H}$ ) 작용기가 있다. 위에 제시된 반응 경로에서 반응 계수는 모두 1 이다.

5. 화합물 C, D, E 의 분자식을 써라. 그리고 다음 표에서 효소 E<sub>3</sub> 가 관여하는 촉매반응의 종류를 **하나만** 체크(✓)하라.

근거제시:		
C	D	E
<input type="checkbox"/> Oxidative deamination; <input type="checkbox"/> Decarboxylation; <input type="checkbox"/> Intermolecular deamination; <input type="checkbox"/> Hydroxylation; <input type="checkbox"/> Peptide bond hydrolysis.		

**X** 는 다음의 골격을 갖는다.



R 은 무거운 치환체 ( $M > 100 \text{ g/mol}$ ) 이다. 3 번째 탄소는 비대칭 탄소가 아니고, 4 번째 및 5 번째 탄소는 비대칭 탄소이다. 고리를 구성하는 모든 탄소 원자는 최소한 1 개의 수소 원자와 결합을 한다. 각각의 치환체 (H, Me, R) 는 한번씩만 발견된다.

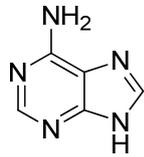
6. 치환체 H, Me, R 의 위치를 결정하라.

근거제시:

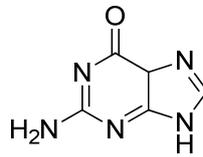
7. **C** 와 **X** 의 구조식을 입체화학을 포함해서 상세하게 그려라. **C** 에서 **X** 가 생성되는 과정에서 입체화학은 변하지 않는다. **X** 의 모든 비대칭 탄소에 대하여 *R* 또는 *S* 를 표기하라.

<b>C</b>	<b>X</b>

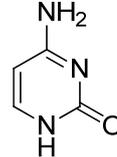
단백질에 X의 잔기 (residue) 를 편입(incorporation)하는 데 필요한 코돈(codon) 은 **하나만** 있다. 그리고 이 코돈을 구성하는 핵산염기 (base) 는 총 2 개의 외향고리(exocyclic) amino 작용기와 3 개의 외향고리(exocyclic) 산소 원자를 포함한다.



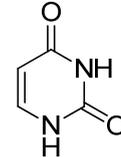
adenine



guanine



cytosine



uracyl

8. 아래의 표를 채우고, X를 도입(encoding)하는 코돈의 뉴클레오티드 조합을 결정하라. 표는 **한 줄에 하나씩만 체크(✓)하라.**

핵산염기 (Nitrogen base)	코돈을 구성하는 핵산염기 숫자 (The number of bases in the codon)				
	1	2	3	0 or 1	1 or 2
A					
C					
G					
U					

아래에 주어진 mRNA 염기서열 (coding sequence) 조각은 효소에 X 의 잔기 (residue) 를 도입하는 코돈을 포함한다.

5'...AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC...3'

9. 아래의 물음에 답하라.

a. 위에 주어진 mRNA 염기서열에 의하여, 몇 개의 아미노산 잔기가 효소에 도입되는가? 아래의 유전코드 표를 참고하라.

근거제시
아미노산 수 = ___

b. 이 조각으로부터 도입되는 아미노산 배열을 결정하고 (주의: X 의 잔기가 1 개 이상 도입됨), 아미노산 축약명 (abbreviation) 을 사용하여 아래 상자를 채워라 (질소 말단에서 탄소 말단 방향으로 작성함). (주의: 상자의 수는 실제보다 많이 제공되었다. 두 가지 이상의 아미노산 배열이 가능한 경우에는 모두 기입하되, “/”로 구분하라. 번역(translation)이 특정 지점에서 정지한다면 “STOP”을 적고, 나머지 오른쪽 상자는 비워 둔다.)

근거제시:

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

		Second Letter					
		T	C	A	G		
First Letter	T	TTT } Phe TTC } TTA } Leu TTG }	TCT } TCC } Ser TCA } TCG }	TAT } Tyr TAC } TAA Stop TAG Stop	TGT } Cys TGC } TGA Stop TGG Trp	T C A G	
	C	CTT } CTC } Leu CTA } CTG }	CCT } CCC } Pro CCA } CCG }	CAT } His CAC } CAA } Gln CAG }	CGT } CGC } Arg CGA } CGG }	T C A G	
	A	ATT } ATC } Ile ATA } ATG Met	ACT } ACC } Thr ACA } ACG }	AAT } Asn AAC } AAA } Lys AAG }	AGT } Ser AGC } AGA } Arg AGG }	T C A G	
	G	GTT } GTC } Val GTA } GTG }	GCT } GCC } Ala GCA } GCG }	GAT } Asp GAC } GAA } Glu GAG }	GGT } GGC } Gly GGA } GGG }	T C A G	

이름: Shin

학생 번호: KOR-S1

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 <b>H</b> 1.008																	2 <b>He</b> 4.0026
2	3 <b>Li</b> 6.94	4 <b>Be</b> 9.0122											5 <b>B</b> 10.81	6 <b>C</b> 12.011	7 <b>N</b> 14.007	8 <b>O</b> 15.999	9 <b>F</b> 18.998	10 <b>Ne</b> 20.180
3	11 <b>Na</b> 22.990	12 <b>Mg</b> 24.305											13 <b>Al</b> 26.982	14 <b>Si</b> 28.085	15 <b>P</b> 30.974	16 <b>S</b> 32.06	17 <b>Cl</b> 35.45	18 <b>Ar</b> 39.948
4	19 <b>K</b> 39.098	20 <b>Ca</b> 40.078	21 <b>Sc</b> 44.956	22 <b>Ti</b> 47.867	23 <b>V</b> 50.942	24 <b>Cr</b> 51.996	25 <b>Mn</b> 54.938	26 <b>Fe</b> 55.845	27 <b>Co</b> 58.933	28 <b>Ni</b> 58.693	29 <b>Cu</b> 63.546	30 <b>Zn</b> 65.38	31 <b>Ga</b> 69.723	32 <b>Ge</b> 72.63	33 <b>As</b> 74.922	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.904	36 <b>Kr</b> 83.798
5	37 <b>Rb</b> 85.468	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.906	40 <b>Zr</b> 91.224	41 <b>Nb</b> 92.906	42 <b>Mo</b> 95.96	43 <b>Tc</b> [97.91]	44 <b>Ru</b> 101.07	45 <b>Rh</b> 102.91	46 <b>Pd</b> 106.42	47 <b>Ag</b> 107.87	48 <b>Cd</b> 112.41	49 <b>In</b> 114.82	50 <b>Sn</b> 118.71	51 <b>Sb</b> 121.76	52 <b>Te</b> 127.60	53 <b>I</b> 126.90	54 <b>Xe</b> 131.29
6	55 <b>Cs</b> 132.91	56 <b>Ba</b> 137.33	* 71 <b>Lu</b> 174.97	72 <b>Hf</b> 178.49	73 <b>Ta</b> 180.95	74 <b>W</b> 183.84	75 <b>Re</b> 186.21	76 <b>Os</b> 190.23	77 <b>Ir</b> 192.22	78 <b>Pt</b> 195.08	79 <b>Au</b> 196.97	80 <b>Hg</b> 200.59	81 <b>Tl</b> 204.38	82 <b>Pb</b> 207.2	83 <b>Bi</b> 208.98	84 <b>Po</b> [208.98]	85 <b>At</b> [209.99]	86 <b>Rn</b> [222.02]
7	87 <b>Fr</b> [223.02]	88 <b>Ra</b> [226.03]	** 103 <b>Lr</b> [262.11]	104 <b>Rf</b> [265.12]	105 <b>Db</b> [268.13]	106 <b>Sg</b> [271.13]	107 <b>Bh</b> [270]	108 <b>Hs</b> [277.15]	109 <b>Mt</b> [276.15]	110 <b>Ds</b> [281.16]	111 <b>Rg</b> [280.16]	112 <b>Cn</b> [285.17]	113 <b>Uut</b> [284.18]	114 <b>Fl</b> [289.19]	115 <b>Uup</b> [288.19]	116 <b>Lv</b> [293]	117 <b>Uus</b> [294]	118 <b>Uuo</b> [294]
*Lanthanoids			* 57 <b>La</b> 138.91	58 <b>Ce</b> 140.12	59 <b>Pr</b> 140.91	60 <b>Nd</b> 144.24	61 <b>Pm</b> [144.91]	62 <b>Sm</b> 150.36	63 <b>Eu</b> 151.96	64 <b>Gd</b> 157.25	65 <b>Tb</b> 158.93	66 <b>Dy</b> 162.50	67 <b>Ho</b> 164.93	68 <b>Er</b> 167.26	69 <b>Tm</b> 168.93	70 <b>Yb</b> 173.05		
**Actinoids			** 89 <b>Ac</b> [227.03]	90 <b>Th</b> 232.04	91 <b>Pa</b> 231.04	92 <b>U</b> 238.03	93 <b>Np</b> [237.05]	94 <b>Pu</b> [244.06]	95 <b>Am</b> [243.06]	96 <b>Cm</b> [247.07]	97 <b>Bk</b> [247.07]	98 <b>Cf</b> [251.08]	99 <b>Es</b> [252.08]	100 <b>Fm</b> [257.10]	101 <b>Md</b> [258.10]	102 <b>No</b> [259.10]		