



제 48 회

국제 화학 올림피아드

# 이론 문제

2016 년 7 월 28 일

트빌리시, 조지아

---

# 유의 사항

- 시험 시작(START) 지시가 내리면 시작하라. 시험 시간은 5시간이다.
- 제공된 펜과 계산기만을 사용하라.
- 문제지는 32 쪽이고, 답안지는 34 쪽이다.
- 답안지 매 쪽마다 학생 코드가 적혀 있는지 확인하라.
- 각 질문은 문제지와 답안지에 동일하게 적혀 있다.
- 모든 답은 답안지의 지정된 부분에만 써야 한다. 그 밖에 쓴 것은 채점 대상이 아니다. 연습장이 필요하면 문제지의 뒷면을 사용하라.
- 답안지의 지정된 부분에 계산 과정을 꼭 적어라. 복잡한 질문에 대해 답만 쓴다면 점수를 받을 수 없다.
- 화장실에 가고 싶으면 손을 들어라.
- 시험이 끝나면 제공된 봉투에 답안지를 넣어라. 봉투를 봉하지 마라.
- 문제지는 가져가도 된다.
- 시험 종료(STOP) 지시가 내리면 즉시 멈춰라. 그러지 않으면 실격 처리될 것이다.
- 시험 감독관이 허락할 때까지 자리를 떠나지 마라.
- 번역이 불분명하면, 이 이론 시험의 공식 영문판(English version)을 요청하여 볼 수 있다.

## 상수와 공식

아보가드로 상수	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	섭씨 0 도	273.15 K
기체 상수	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	패러데이 상수	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
이상기체 식	$pV = nRT$	깁스 에너지	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$		298.15 K 에서 물의 이온곱 상수	$K_w = 10^{-14}$
네른스트 식	$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} = E^\circ + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}}$ $\text{or } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log Q$		
비어-램버트 법칙	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$		

시험에서 모든 기체는 이상기체라고 가정한다.

## Periodic table with relative atomic masses

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

# 문제 1

# 총점의 5%

삼플루오린화 질소(nitrogen trifluoride)는 플루오린화 암모늄(ammonium fluoride)과 플루오린화 수소(hydrogen fluoride)로 이루어진 혼합물의 용융 전기분해로 처음 만들어졌는데 놀랍게도 안정한 화합물이다.

1.1. 삼플루오린화 질소는 어느 전극에서 형성되는가?  $\text{NF}_3$ 가 생성되는 전극 반쪽 반응의 균형 화학반응식을 써라.

흥미롭게도 이와 관련된 플루오로아민( $\text{NH}_2\text{F}$ )과 이플루오로아민( $\text{NHF}_2$ )은 매우 불안정한 물질들이다. 심지어 순수한 상태에서도 이들 물질은 폭발적으로 분해된다. 전기분해에서도 이 두 물질이 부생성물로 형성되기 때문에 위험하다.

1.2.  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NHF}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{F}$  화합물 중 어느 것이 가장 낮은 온도에서 응축되는가?

이들 분자에서 N-F 결합 길이는 136, 140, 142 pm 이었다. 결합 길이의 변화는 원자들의 부분 전하를 고려한 단순 정전기적 모형으로 설명할 수 있다.

1.3. 이 분자들의 N-F 결합 길이(136, 140, 142 pm)를 각각 적어라.

KF 가 녹아 있는 HF 용액에  $\text{NHF}_2$ 를 통과시키면, 이성분(binary) 질소-플루오린 화합물이 생기는데 이 두 화합물은 서로 기하 이성질체이다.

1.4. 이성분 질소-플루오린 화합물의 생성에 대한 균형 화학반응식을 써라.

적절한 시약이 있으면,  $\text{NF}_3$ 와 플루오린 기체로부터 사플루오로암모늄 이온( $\text{NF}_4^+$ )과 이를 양이온으로 하는 염이 생성될 수 있다.

1.5. 적절한 시약을 제안하고, 이 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

---

$\text{NF}_4^+$  이온은 수많은 음이온들과 안정한 염들을 형성한다. 이 염들은 습기에 매우 민감한데, 이는  $\text{NF}_4^+$  이온이 가수분해되어  $\text{NF}_3$ 와  $\text{O}_2$ 를 생성하기 때문이다. 흥미롭게도 삼플루오린화 질소는 항상 정량적으로(quantitatively) 생기는 반면, 산소의 양은 부반응으로 인해 예상보다 적게 얻어진다.

**1.6.**  $\text{NF}_4^+$ 의 가수분해 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.  $\text{NF}_4^+$ 의 가수분해 반응에서 이론적으로 예상되는  $\text{O}_2:\text{NF}_3$ 의 몰비를 감소시키는 부반응들 중 하나를 생각하여 균형 화학반응식을 써라.

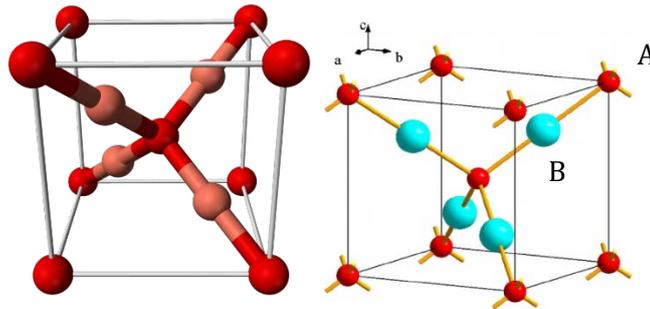
삼플루오로암모늄 염들을 고체 로켓 연료로 사용하기 위한 연구가 진행되었는데, 이 염들을 가열하면  $\text{NF}_3$ 와  $\text{F}_2$ 가 발생하기 때문이다. 이 염들 중 하나는 플루오린 함량이 65.6 질량/질량 ( $m/m$ ) %인데, 분해 과정에서 이들 모두가  $\text{NF}_3$ 와  $\text{F}_2$ 로 전환된다. 이 염의 분해 과정에서  $\text{F}_2$ 의 몰 수는  $\text{NF}_3$  몰 수의 2.5 배만큼 형성된다.

**1.7.** 이 질문에 해당하는 염의 화학식을 결정하라.

## 문제 2

## 총점의 8%

고체 전자 소재로 사용된 최초의 물질 중 하나는 붉은색 산화 구리(I)이다. 이 물질은 태양 전지에 쓰이는 무해하고 값싼 성분이 될 수 있어 최근에 다시 각광을 받고 있다.



위의 두 그림은  $\text{Cu}_2\text{O}$  결정의 입방 단위 세포(cubic unit cell)를 나타낸다. 구조에서 격자 상수(lattice constant)는 427.0 pm 이다.

2.1.1. 어느 원자 (A 와 B 중에서)가 구리인가?

단순입방(primitive cubic), 면심입방(face centered cubic), 체심입방(body centered cubic), 다이아몬드(diamond) 구조들 중에서 원자 A 들이 형성하는 기본 구조는 어느 구조 인가? 그리고 원자 B 들이 형성하는 구조는 어느 구조 인가?  
원자들의 배위수는 각각 얼마인가?

2.1.2. 구조에서 O-O, Cu-O, Cu-Cu 의 최단(가장 짧은) 길이를 각각 계산하라.

2.1.3. 순수한 산화 구리(I)의 밀도는 얼마인가?

이 결정에서 흔하게 발견되는 결점(defect)은 산소 격자가 그대로 있는 상태에서 일부 구리 원자가 없는 것이다. 어떤 결정 시료의 조성을 알아본 결과, 그 안의 구리 원자들 중 0.2 %가 +2 의 산화 상태로 존재함을 알았다.

2.2. 이 결정 시료에서 비어 있는 구리의 자리(site) 개수는 구리가 있어야 할 모든 자리 개수의 몇 %인가? 결정의 실험식  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  에서 x 는 얼마인가?

산화 구리(I)는 물에 녹지 않는다. 건조한 대기에서 산화 구리(I)는 안정하지만, 공기 중의 습기는 어떤 변환(반응 1)의 촉매로 작용한다.

산화 구리(I)를 묽은 황산에 녹이면, 기체의 발생 없이 침전을 포함하는 푸른색 용액이 형성된다(반응 2). 뜨겁고 진한 황산을 사용하면, 침전은 남아 있지 않지만 냄새나는 기체가 생성된다(반응 3). 반응 2로부터 생긴 침전을 뜨겁고 진한 황산에 용해시켜도 반응 3에서와 같은 기체가 생성된다.

**2.3.** 반응 (1~3)에 대한 균형 화학반응식을 각각 써라.

산화 구리(I)는 여러 가지 방법으로 생산할 수 있다. 공기 중에서 구리를 가열하는 것이  $\text{Cu}_2\text{O}$  반도체의 합성 시 사용하는 흔한 방법이다. 순수한 산소 존재 하에서 구리를 포함하는 세 가지 화학종( $\text{Cu}(s)$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ ,  $\text{CuO}(s)$ )은 잠재적으로 서로 전환 가능하다.

$10^5$  Pa 에서 주어진  $\Delta_f H^\circ$  와  $S^\circ$  에 대한 자료가 온도에 무관하다고 가정하자.

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Cu}(s)$	0	65
$\text{O}_2(g)$	0	244
$\text{CuO}(s)$	-156	103
$\text{Cu}_2\text{O}(s)$	-170	180

**2.4.**  $10^5$  Pa 의 산소 기압, 500~1500 K 사이에서 구리와 산화 구리들이 열역학적으로 안정한 온도 범위(만약 있다면)를 각 화합물에 대해서 결정하라.

298 K 에서 중요한 자료가 아래에 주어져 있다. 다음 계산을 수행할 때 이 온도를 사용하라.

$$K_{sp}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-19}$$



$\text{Cu}_2\text{O}$  를 생산하는 방법 중의 하나는 구리 산화 전극에서의 산화(anodic oxidation)이다. 구리 산화 전극(anode)과 백금 환원 전극(cathode)이 들어 있는 염기성 용액(예:  $\text{NaOH}$ )의 전기 분해로 산화 전극에서 산화 구리(I)가 생성된다.

**2.5.** 백금 환원 전극과 구리 산화 전극이 들어 있는  $\text{NaOH}$  용액에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  가 산화 전극에서 생성되는 동안 일어나는 각 전극 반응에 대한 반쪽 화학반응식들을 써라.

---

또 다른 가능성은 용액 중 구리(II) 이온의 전해 환원(electrolytic reduction)이다.

**2.6.1.** 이 경우, 산성 용액에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  를 생성하는 환전 전극 반응(cathode process)에 대한 반쪽 반응식을 써라.

$\text{Cu}^{2+}$  용액  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 을 사용하여 백금 전극들로 전기분해를 수행하자.

**2.6.2.** 구리(II)의 농도가  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 를 유지할 수 있는 최대 pH 는 얼마인가?

pH 가 너무 낮으면, 산화 구리(I)의 생성보다 금속 구리로의 환원이 더 잘 일어난다.

**2.6.3.**  $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$  용액의 환원 전극에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  가 여전히 생성 가능한 이 용액의 최소 pH 는 얼마인가?

## 문제 3

## 총점의 9%

아이오딘 결핍은 조지아에서 고민거리인데, 이유는 조지아의 토양과 물에 아이오딘이 부족하기 때문이다. 식용 소금에 소량의 아이오딘을 첨가하여 싼 값에 아이오딘 결핍을 효과적으로 예방할 수 있다. 따라서 아이오딘의 정량 분석은 매우 중요하다. 현재 조지아 규정에 의하면 아이오딘 첨가 소금은 반드시 25~55 ppm의 아이오딘을 첨가하고 있어야 한다 (단, 1 ppm = 1 mg 아이오딘/kg 소금).

아이오딘 첨가 소금은 소량의 아이오딘산 포타슘(potassium iodate)을 소금에 첨가하여 얻는다. 소금 시료 속 아이오딘산의 함량은 간접아이오딘적정법(iodometric titration)에 의해 결정할 수 있다. 어떤 아이오딘 첨가 소금을 분석하고자, 1.0 g KI가 녹아 있는 1.0 mol/dm<sup>3</sup> HCl 수용액 100 cm<sup>3</sup>에 10.000 g 아이오딘 첨가 소금 시료를 녹였다. 그리고 0.00235 mol/dm<sup>3</sup> 싸이오황산 소듐 (sodium thiosulfate)을 이용하여 이 용액을 적정하였더니 녹말 지시약이 나타내는 종말점에 도달하는데 7.50 cm<sup>3</sup>의 적정액이 사용되었다.

**3.1.1.** 산성 용액에서 아이오딘산 이온과 과량의 아이오딘화 이온 사이의 화학반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식(balanced net ionic equation)을 써라.

**3.1.2.** 싸이오황산 이온으로 적정하는 동안 일어나는 반응의 균형 알짜 이온 반응식을 써라.

**3.1.3.** 아이오딘 첨가 소금 시료 속에 존재하는 아이오딘의 양을 ppm 단위로 계산하라.

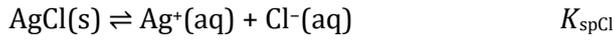
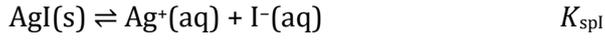
아이오딘을 소금에 첨가하기 위해 사용하는 또다른 방법은 아이오딘화 포타슘(potassium iodide)을 이용하는 것인데, 이 경우에는 간접아이오딘적정법으로 분석이 쉽지 않다.

염소 이온 존재 하에서 아이오딘화 이온을 분석하는 가능한 방법 중의 하나는 전위차 적정법(potentiometric titration)이다. 하지만, 이 방법은 과량의 염소 이온이 존재하면 오차가 많이 생기게 된다.

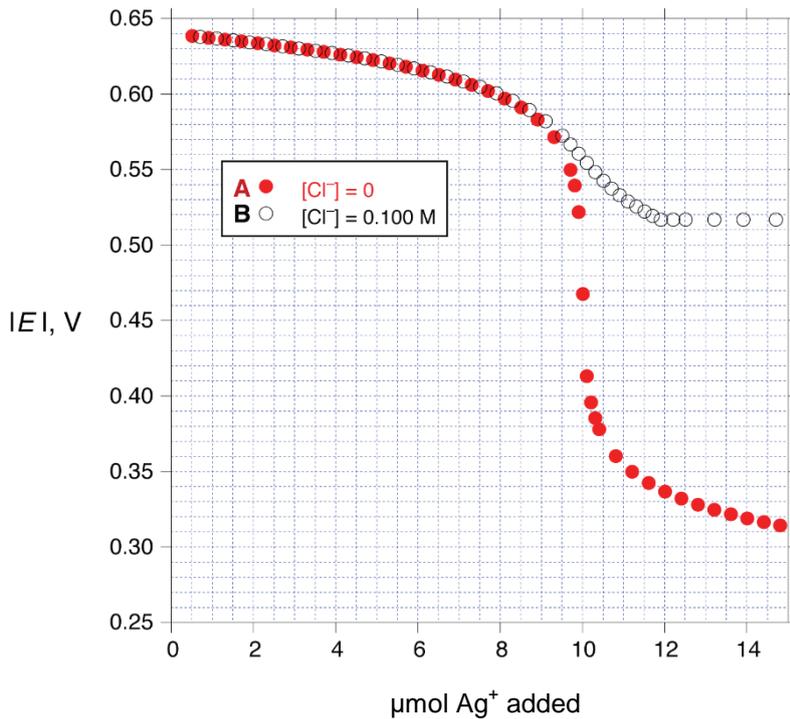
전위차 적정법을 이용하려면, 은 와이어(silver wire)를 분석하고자 하는 (아이오딘화 이온과 염소 이온을 포함하는) 용액에 담그고, 은 이온을 천천히 용액에 넣어 준다. 이 은 와이어의 전위차 값은 1.00 mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> 용액에 담긴 표준 은 와이어 전극에 대한 상대적인 값으로 나타낸다. 측정된 전위차 값은 음수인데, 절대값이 보고된다. 분석하고자 하는 시료의 부피는 1.00 dm<sup>3</sup> 이고, 온도는 25°C 이다. (단, 은 이온이 첨가되어도 시료의 부피는 변하지 않는다.)

---

이 실험은 다음 세 가지 평형들이 존재한다. AgI(s)의 용해 [ $K_{spI}$ ], AgCl(s)의 용해 [ $K_{spCl}$ ], AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>의 형성 [ $K_f$ ]. (아이오딘화 이온은 은 이온과 결합하여 착이온을 만들 수도 있지만, 본 실험에서는 아이오딘화 이온의 양이 매우 적기 때문에 착이온 형성 반응은 무시한다.)



아래 그림은 첨가되는 은 이온의 몰수에 따라서 전위차 값이 어떻게 변하는지를 측정한 두 실험들의 결과이다. 실험 **A**(채워진 원들)는 염화 이온 없이  $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  아이오딘화 이온만 포함한 용액  $1.000 \text{ dm}^3$ 에서 수행한 실험 결과이다. 실험 **B**(빈 원들)는  $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  아이오딘화 이온과  $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  염소 이온을 포함한 용액  $1.000 \text{ dm}^3$ 에서 수행한 실험 결과이다.



첨가된 $\mu\text{mol Ag}^+$	$ E , \text{V}$ 실험 <b>A</b>	$ E , \text{V}$ 실험 <b>B</b>
1.00	0.637	0.637
3.00	0.631	0.631
5.00	0.622	0.622
7.00	0.609	0.610
9.00	0.581	0.584
10.0	0.468	0.558
11.0	0.355	0.531
12.0	0.337	0.517
13.0	0.327	0.517
15.0	0.313	0.517

- 3.2.1.** 위 실험 결과에서 AgI 의 용해도곱 상수  $[K_{\text{spI}}]$ 를 구할 수 있는 적절한 데이터 포인트를 선택하고, 그것을 이용하여 AgI 의 용해도곱 상수  $[K_{\text{spI}}]$ 를 계산하라.
- 3.2.2.** 위 실험 결과에서 AgCl 의 용해도곱 상수  $[K_{\text{spCl}}]$ 를 구할 수 있는 적절한 데이터 포인트를 선택하고, 그것을 이용하여 AgCl 의 용해도곱 상수  $[K_{\text{spCl}}]$ 를 계산하라.
- 3.2.3.** 위 실험 결과에서  $\text{AgCl}_2^-$ 의 형성 상수  $[K_f]$ 를 구할 수 있는 적절한 데이터 포인트를 선택하고, 그것을 이용하여  $\text{AgCl}_2^-$ 의 형성 상수  $[K_f]$ 를 계산하라. (단, 이 계산을 하기 위해서  $K_{\text{spI}}$  값과  $K_{\text{spCl}}$  값이 필요할 수도 있다. 만약에 **3.2.1.**과 **3.2.2.** 문제를 풀지 못하였다면, 임의의 값들( $K_{\text{spI}} = 1.00 \times 10^{-15}$  및  $K_{\text{spCl}} = 1.00 \times 10^{-9}$ )을 사용할 수 있다. 이 경우 감점은 없다.)

염화 이온이 있어도 아이오딘화 이온을 분석할 수 있는 더 실용적인 방법이 있는데, 이 방법은 Sandell-Kolthoff 반응을 이용한다. 이 반응은 산성 용액에서  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 이  $\text{Ce(IV)}$ 와 반응하여  $\text{Ce(III)}$ 를 형성하는 반응인데, 여기서 아이오딘화 이온은 강한 촉매로 작용한다.

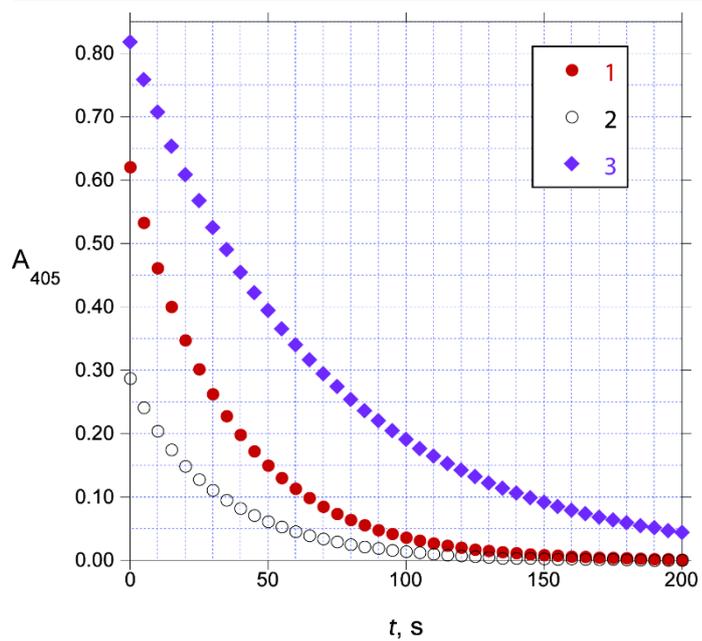
**3.3.1.** 산성 용액에서 세륨(IV) 이온과  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  사이의 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식을 써라. 그리고, 세륨(IV) 이온과 원소 아이오딘(element iodine)을 포함하는 화학종 사이 반응의 균형 알짜 이온 반응식, 그리고  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  과 원소 아이오딘(element iodine)을 포함하는 화학종 사이 반응의 균형 알짜 이온 반응식을 써라. 이 때 이들 반응들은 아이오딘화 이온의 촉매 작용을 잘 설명할 수 있어야 한다.

$\text{Ce(IV)}$ 과  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  사이의 반응은 405 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 관찰할 수 있는데, 그 이유는  $\text{Ce(IV)}$ 이 오렌지 색이고 405 nm 빛을 상당히 흡수하는 반면에 다른 반응물과 생성물은 색이 없고 빛 흡수를 거의 하지 않기 때문이다. 다음의 초기 농도 조건에서 세 번의 반응이 진행되었는데, 각 실험은  $25.0^\circ\text{C}$ ,  $0.50 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  용액에서 진행되었다.

실험	$[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$ , $\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{Ce(IV)}]_0$ , $\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{I}^-]_0$ , $\text{mol dm}^{-3}$
1	0.01250	0.00120	$1.43 \times 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \times 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \times 10^{-7}$

반응은 큐벳(cuvette) 안에 시약들을 섞어서 시작되었다. 섞고 나서 처음 흡광도를 측정할 시점을  $t = 0$  초로 하였으며, 처음 흡광도를 측정하기까지 걸린 시간은 실험마다 다르다. 실험 결과는 아래에 같다.

$t, s$	$A_{405}$ Run 1	$A_{405}$ Run 2	$A_{405}$ Run 3
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

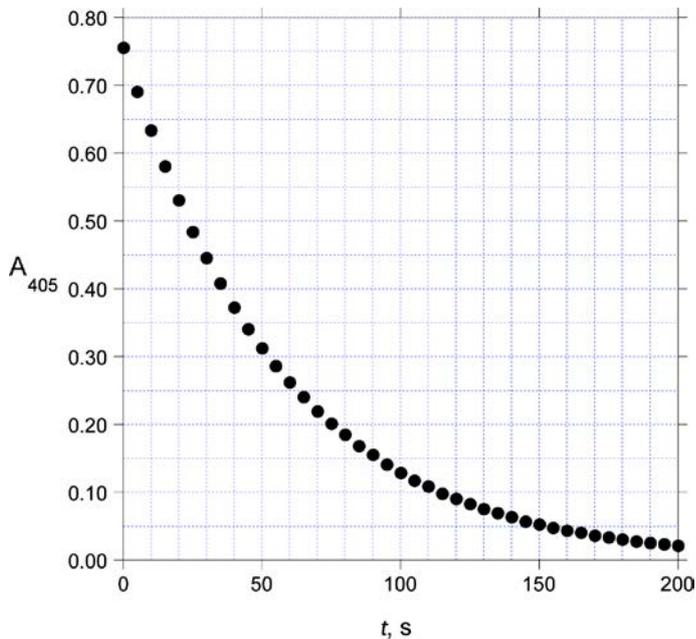


이 실험 조건 ( $0.50 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  용액,  $25.0^\circ\text{C}$ )에서 이 반응의 속도 법칙은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\text{속도} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p \quad \text{여기서 } m, n, p \text{ 는 정수이다.}$$

**3.3.2.**  $m, n, p$  값을 결정하고,  $k$  값을 계산하라. ( $k$  값의 경우 단위를 표기하라.)

아이오딘 첨가 소금 시료  $1.000 \text{ g}$  을 물에 녹여서 전체 부피가  $10.00 \text{ cm}^3$ 인 용액을 만들었다. 이 용액에서  $0.0500 \text{ cm}^3$ 을 취하여,  $0.025 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{AsO}_3$  용액 ( $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  용액 속)  $1.000 \text{ cm}^3$ 와  $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  용액  $0.800 \text{ cm}^3$ 의 혼합액에 첨가하였다. 이 혼합액에  $0.0120 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce(NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  용액 ( $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  용액 속)  $0.200 \text{ cm}^3$ 를 첨가하고,  $25^\circ\text{C}$ 에서 시간에 따라  $405 \text{ nm}$  흡광도가 어떻게 변하는지를 측정하였다.



**3.3.3.** 분석한 아이오딘 첨가 소금 시료에 아이오딘이 얼마나 있는지 ppm 단위로 계산하라.

## 문제 4

## 총 점수의 8%

### 물 정화에 대한 반응 속도론

산업 폐기물은 수질 오염의 주요 원인이어서 산업 폐기물의 효과적인 처리를 위한 반응 속도론 연구가 많이 이루어지고 있다. 산업용 용매이자 부생성물인 다이옥세인(dioxane,  $C_4H_8O_2$ )으로 잘 알려진 1,4-다이옥세인(1,4-dioxane)은 심각한 수질 오염원이다. 다이옥세인으로 인한 수질 오염 정화를 위해서 과산화이황산(peroxodisulfate) 이온, 오존(ozone), 과산화수소(hydrogen peroxide) 등의 산화제를 이용하여 다이옥세인을 산화시키는 방법이 많이 쓰인다.

다음의 데이터는 303.15 K 에서  $AgNO_3$  촉매 하에 과산화이황산 포타슘(potassium peroxodisulfate,  $K_2S_2O_8$ )을 이용한 다이옥세인 산화의 반응 속도 실험 결과이다. 반응이 진행된 정도는 반응하지 않고 남아 있는 과산화이황산 포타슘의 양으로 측정하였다. 실험에 사용된 촉매  $AgNO_3$ 의 농도는  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 이다.

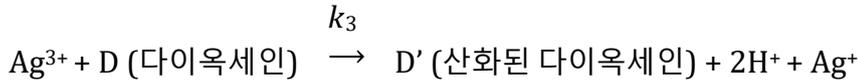
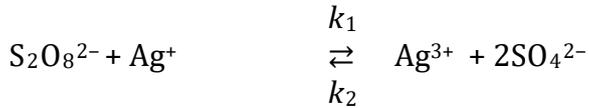
실험	다이옥세인 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$K_2S_2O_8$ $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	초기 속도 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$
1	0.0100	2.50	$1.661 \times 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \times 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \times 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \times 10^{-2}$

많은 나라에서 음용수의 다이옥세인 최대 허용량은  $0.35 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 로 규정되어 있다.

반응 속도 실험에 사용할 물 샘플의 다이옥세인 초기 농도는  $40.00 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 이다. 1 몰 다이옥세인 산화에 1 몰 과산화이황산 이온이 필요하다고 가정하자. 실험에 사용된  $AgNO_3$ 의 농도는  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 이다.

**4.1.1.**  $K_2S_2O_8$ 의 초기 농도가  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 일 때, 303.15 K 에서 다이옥세인의 최대 허용량 기준에 맞도록 산화시키는데 걸리는 시간을 분 단위로 계산하라. (단, 이 조건에서 위의 표로부터 구한 속도 법칙은 유효하다고 가정한다.)

과산화이황산 이온에 의한 다이옥세인 산화 반응의 메커니즘이 여러 가지 제시되었다. 1963년 Misra와 Ghosh는 다음과 같은 반응 메커니즘을 제안하였다.



4.1.2. Ag(III)이 정류 상태(steady state)에 있다고 가정할 때 다이옥세인 산화의 반응 속도식을 유도하라.

4.1.3. 다음 중 옳은 것(들)은 무엇인가?

A) 다이옥세인이 매우 높은 농도로 존재한다면 4.1.2 에 제시된 반응 메커니즘에 의한 반응 속도식은 4.1.1 의 실험 결과와 일치한다.

B) 다이옥세인이 매우 낮은 농도로 존재한다면 4.1.2 에 제시된 반응 메커니즘에 의한 반응 속도식은 4.1.1 의 실험 결과와 일치한다.

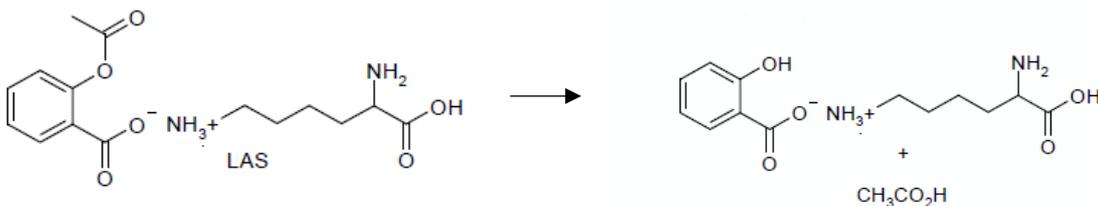
C) 다이옥세인이 매우 높은 농도로 존재한다면 관찰되는 전체 속도 상수의 단위는  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 이다.

D) 다이옥세인이 매우 낮은 농도로 존재한다면 관찰되는 전체 속도 상수의 단위는  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  이다.

### 의약품의 분해 - 반응 속도론 관점

반응 속도론 연구는 의약품의 유통기한을 결정하는 데 매우 중요하다. 의약품의 여러 화학 반응은 유통기한에 영향을 줄 수 있고 이러한 반응의 속도는 pH, 온도, 습도 등에 영향을 받는다.

Aspegic 상표명으로 시판되는 lysine acetylsalicylate (LAS)는 소염 진통제로 처방된다. 다음 반응식에 나타난 것처럼 LAS는 가수분해 반응에 의해 lysine salicylate와 아세트산을 형성한다.



LAS의 가수분해는 3가지 다른 반응 경로[(a) 산 촉매 반응, (b) 비촉매 반응, (c) 염기 촉매

반응]로 일어날 수 있다.

[LAS]가 시간  $t$ 에서의 LAS 농도를 나타낼 때 가수분해 전체 반응 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

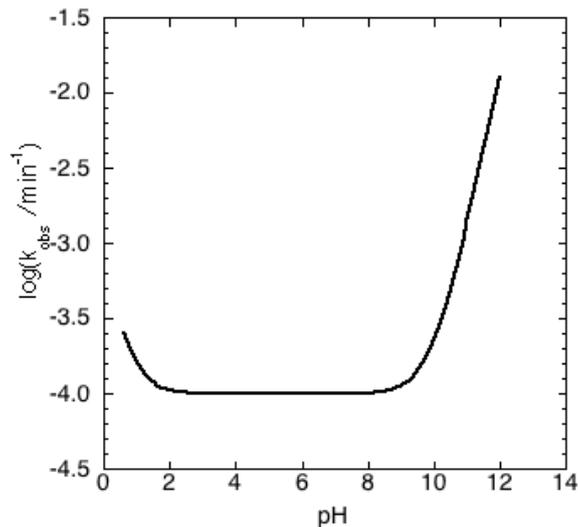
$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_0[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

단,  $k_{\text{H}}$ ,  $k_0$ ,  $k_{\text{OH}}$  는 각각 산 촉매 반응, 비촉매 반응, 염기 촉매 반응의 속도 상수를 나타낸다. 가수분해 반응의 전체 속도 상수는 다음과 같이 정의한다.

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

**4.2.1.**  $k_{\text{obs}}$ 를  $k_{\text{H}}$ ,  $k_0$ ,  $k_{\text{OH}}$ ,  $[\text{H}^+]$ 를 이용하여 나타내라.

298.15 K, 다양한 pH 조건(0.50 ~ 13.0)에서 LAS 의 가수분해 반응을 진행시켰다. LAS 의 초기 농도는 매우 작으므로 반응하는 동안 pH는 변하지 않는다고 가정한다. 아래 그림은 pH에 따른 LAS의 가수분해 반응 속도 결과를 나타낸다.



**4.2.2.** 다음 중 옳은 것(들)은 무엇인가?

- A) pH=12에서  $k_{\text{obs}} \cong k_0$  이다.
- B) pH=5.0에서  $k_{\text{obs}} \cong k_0$  이다.
- C) pH가 0.50에서 1.0로 변하면 반응 속도는 증가한다.
- D) pH가 10에서 12로 변하면 반응 속도는 증가한다.

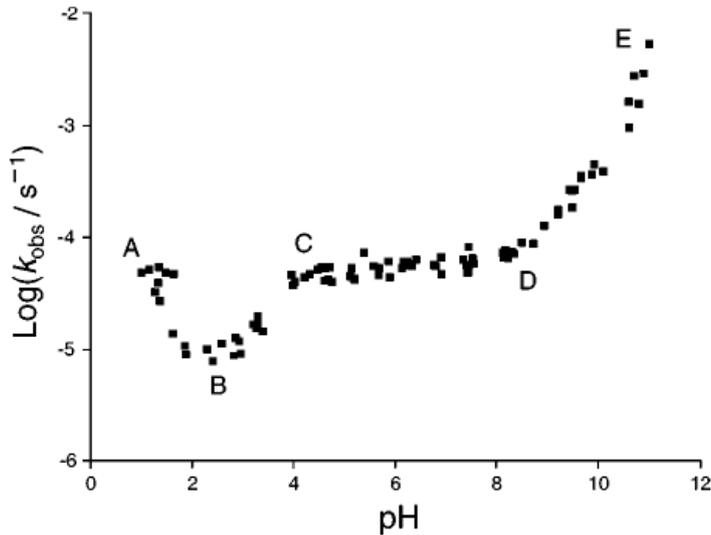
**4.2.3.** 위의 그림과 아래의 데이터로부터  $k_{\text{H}}$ ,  $k_0$ ,  $k_{\text{OH}}$ 를 계산하라. (단위를 반드시 표기할 것.)

pH	1.300	5.300	12.180
----	-------	-------	--------

---

$\log (k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1})$	-3.886	-4.000	-1.726
---	--------	--------	--------

아스피린으로 잘 알려진 acetylsalicylic acid 는 해열, 소염, 진통제로 자주 사용된다. LAS 의 경우와 비슷하게 아스피린의 가수분해 반응은 pH 에 따라서 다양한 반응 경로를 나타낸다. 333.15 K 에서 pH 에 따른 아스피린 가수분해 반응의 속도를 아래 그래프와 같이 얻었다.



아래는 아스피린의 가능한 가수분해 반응들이다. pH에 따라서 다음 중 하나 또는 그 이상의 반응들이 주로 일어난다.

- I.  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+$
- II.  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- III.  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$
- IV.  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- V.  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$
- VI.  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$

**4.3.1.** 위의 그래프와 반응식들을 고려할 때, 다음 중 옳은 것(들)은 무엇인가? (단, 333.15 K 에서 아스피린의  $\text{pK}_a = 3.57$  이다.)

- A) C-D 구간에서는 반응 IV가 주로 일어난다.
- B) C-D 구간에서는 반응 V가 주로 일어난다.
- C) D-E 구간에서는 반응 VI가 주로 일어난다.
- D) A-B 구간에서는 반응 II가 주로 일어난다.

아스피린 가수분해 반응에서 pH와  $k_{\text{obs}}$  간의 상관관계를 나타내는 또 다른 그래프는 특정 pH에서  $k_{\text{obs}}$  값이 최소가 됨을 보여준다. **290.15 K**에서 반응 I, II, III의 속도 상수가 아래 표와 같이 얻어졌다. 단 290.15 K에서 물의 이온곱 상수는  $1.0 \times 10^{-14}$ 이다.

$k_{\text{H}}$ (반응 I)	$k_0$ (반응 II)	$k_{\text{OH}}$ (반응 III)
$1.99 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$	$2.29 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$	$3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$

**4.3.2.** 반응 I, II, III만이 일어난다고 가정할 때  $k_{\text{obs}}$  값이 최소가 되는 pH 값을 계산하라.

## 문제 5

## 총 점수의 8%

5500 년 전 고대 이집트인들은 블루 염료를 최초로 만들었다. 현재 이 염료는 이집션 블루(Egyptian blue)라고 불린다. 그로부터 대략 2000 년 후 고대 중국에서는 다른 종류의 염료가 널리 사용되었는데, 이 염료는 현재 차이니스 블루(Chinese blue)라고 불린다. 이 두 염료는 매우 유사한 구조를 갖지만 원소 조성은 다르다.

이러한 염료를 만드는 고대의 방법은 현대의 실험실에서도 쉽게 재현할 수 있다.

아래에서 양을 계산할 때, 모든 화합물들은 순수하고 생성물은 정량적으로(quantitatively) 얻어진다고 생각하라.

**이집션 블루**를 만들기 위해 무기물 **A** 10.0 g 을  $\text{SiO}_2$  21.7 g 과 무기물 **B** 9.05 g 과 함께 800~900°C 에서 장시간 동안 가열하여야 한다. 그러면 두 가지 기체의 혼합물이 16.7 dm<sup>3</sup>가 발생된다. (기체의 부피 측정은 850°C,  $1.013 \times 10^5$  Pa (1.013 bar)에서 이루어졌다.) 그 결과 이집션 블루 염료 34.0 g 이 얻어졌다. 그 외의 생성물은 없다. 이 기체 혼합물의 온도를 낮추면, 한 성분이 응축(condensation)되고, 남아 있는 기체의 부피는 0°C 에서 3.04 dm<sup>3</sup>이다.

**5.1.1.** **A** 와 **B** 를  $\text{SiO}_2$ 와 함께 가열할 때 생성되는 기체 혼합물의 질량을 구하라.

**5.1.2.** 이 기체 혼합물의 정량적인 조성을 결정하라.

**B** 없이 **A** 10.0 g 과  $\text{SiO}_2$  21.7 g 을 함께 가열하면, 기체 생성물들이 8.34 dm<sup>3</sup> 가 만들어진다. (기체의 부피 측정은 850°C,  $1.013 \times 10^5$  Pa (1.013 bar)에서 이루어졌다.) **A** 에 존재하는 금속은 한 종류이다.

**5.1.3.** **B** 의 물질량을 계산하고 화학식을 결정하라. 힌트: **B** 는 물에 녹지 않는 이온성 고체의 무수물이다.

**차이니스 블루**를 만들기 위해서는, **A** 와  $\text{SiO}_2$  를 이집션 블루를 만들 때와 동일한 양을 사용하고, 무기물 **C** (**B** 대신) 17.8 g 을 사용하며 더 높은 온도에서 가열해야 한다. 이 때, 이 염료 외에 이집션 블루를 만들 때와 동일한 양의 동일한 기체 생성물들이 만들어진다.

**5.1.4.** **C** 의 화학식을 결정하라.

**5.1.5.** 이집션 블루와 차이니스 블루의 화학식들을 결정하라.

**5.1.6.** **A** 의 화학식을 결정하라.

---

어떤 차이나니스 블루 염료를 원소 분석한 결과 황(sulfur) 성분을 포함하고 있었다. 이 결과로 볼 때, 이 시료는 무기물 C 대신에 다른 흔한 무기물로부터 합성되었다는 결론을 얻게 되었다.

5.2.1. C 대신에 사용된 무기물의 화학식을 제안하라.

5.2.2. C 대신에 위의 무기물을 사용하면 차이나니스 블루 시료 합성 온도를 낮출 수 있는가?

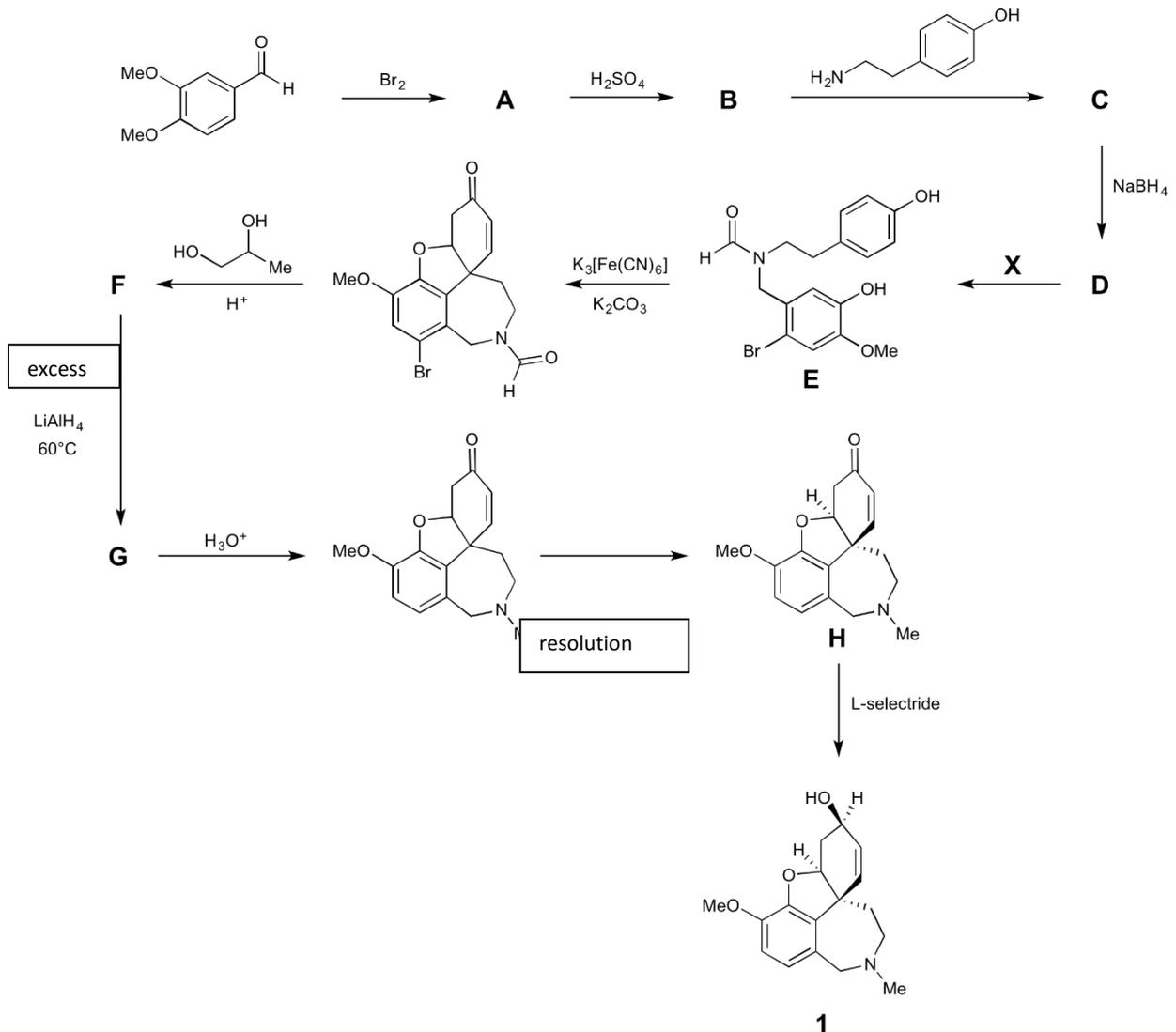
차이나니스 블루 염료를 합성할 때 위에서 사용한 실리카 양보다 적은 양을 사용하면 차이나니스 바이올렛(Chinese violet)이라고 불리는 보라색(purple) 염료를 얻게 된다. 이 염료는 그 유명한 병마용 병사(Terracotta army soldier)를 채색하는데 사용되었다.

5.3. 차이나니스 바이올렛 합성 조건에서 생성되며 색변화를 일으키는 이성분 화합물(binary compound)의 화학식을 써라.

## 문제 6

## 총 점수의 7%

현재 알츠하이머 질환의 치료제는 없지만, 신경변성 질환을 어느 정도 치유할 수 있는 약들은 있다. 아세틸콜린에스터라제(acetylcholinesterase) 저해제의 일종인 갈란타민(**1**)이 그 한 예이다. 이 물질은 조지아에서 자생하는 코카시안 갈란투스(Caucasian snowdrop)에서도 발견된다. 질병의 치료를 위해서는 많은 양의 물질이 필요하므로 인공적인 합성이 필요하다. 아래는 공업적으로 갈란타민을 합성하는 방법을 나타낸다.



합성에 관한 사항:

- 화합물 **A** 의  $^1\text{H-NMR}$  를 통해 서로 파라(*para*-) 위치에 놓여 있는 방향족 고리 수소가 2 개 존재함을 알 수 있었다.
- 화합물 **C** 는 수용액에서는 불안정하기 때문에 따로 분리하지 않고 바로  $\text{NaBH}_4$ 와 반응시켜 화합물 **D** 를 만들었다.

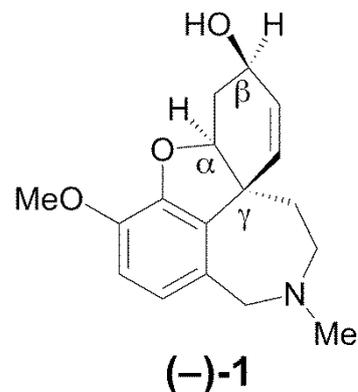
**6.1.1.** 화합물 **A, B, C, D, F, G** 의 구조들을 그려라. 마지막에 L-Selectride 를 이용한 반응을 제외하면 모든 반응이 입체선택적 반응이 아니다. 따라서 답안 구조에 입체화학을 표시할 필요는 없다.

**6.1.2.** 화합물 **D** 를 **E** 로 전환하기 위해 필요한 시약으로 가능한 **X** 의 화학식을 적어라.

거울상 이성질체 분리법(resolution)을 사용하여 합성한 물질의 광회전(optical rotation) 값은  $-400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 였고, 같은 조건에서 측정한 순수한 거울상 이성질체의 광회전 값은  $-415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 이다. 합성된 물질시료에는 반대 거울상 이성질체 외에 광회전에 영향을 미칠 불순물이 없다고 가정한다.

광학순도를 표현할 수 있는 방법으로 거울상 초과량[enantiomeric excess(*ee*)]이 있다. 이것은 두 가지 상반되는 거울상 이성질체 비율의 차이를 %로 나타낸 것이다. 예를 들어 70% *R*, 30% *S* 가 섞여 있는 혼합물의 *ee* 값은 40%이다.

**6.2.1.** 거울상 이성질체 분리법을 사용하여 합성한 이 물질의 거울상 초과량(enantiomeric excess) 값은 얼마인가?



L-Selectride 는 마지막 반응을 입체선택적으로 수행하기 위한, 상업적으로 얻을 수 있는 시약이다.

**6.2.2.** (-)-1 에 있는 카이랄 중심 탄소들( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )의 입체화학을 *R, S* 로 표시하라.

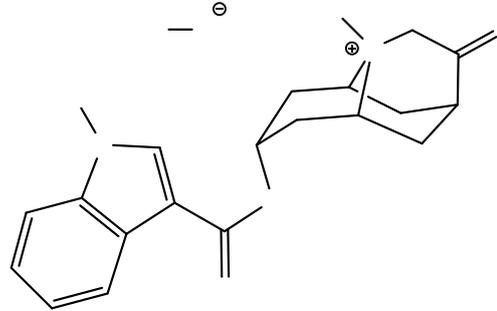
- 
- 6.2.3.** 여기서 L-Selectride 가 **H** 를 **1** 로 변환시킨 것과 같은 반응을 입체선택성 없이 수행할 수 있는 시약의 화학식을 적어라 . 이 반응의 입체선택성에 대해서는 걱정할 필요가 없다.



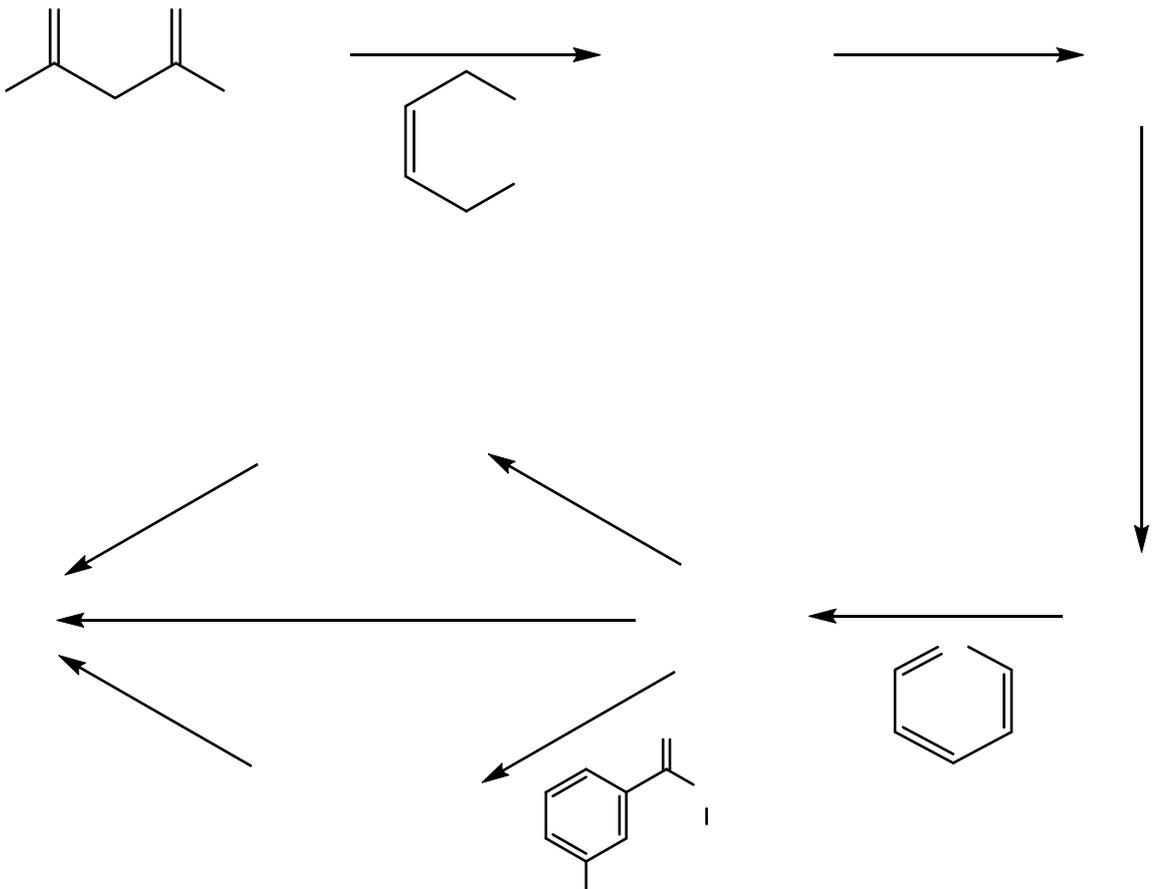
# 문제 7

# 총점의 8%

이번 문제는 안제멧 (*Angemet*)이라는 약명으로 팔리고 있는 수술 후 구역질 및 구토 증세 치료제인 돌라스테론 메실레이트 (*dolasteron mesylate*) **Z** (오른쪽 그림)의 합성에 관한 문제이다.



합성은 아래와 같이 시작한다.

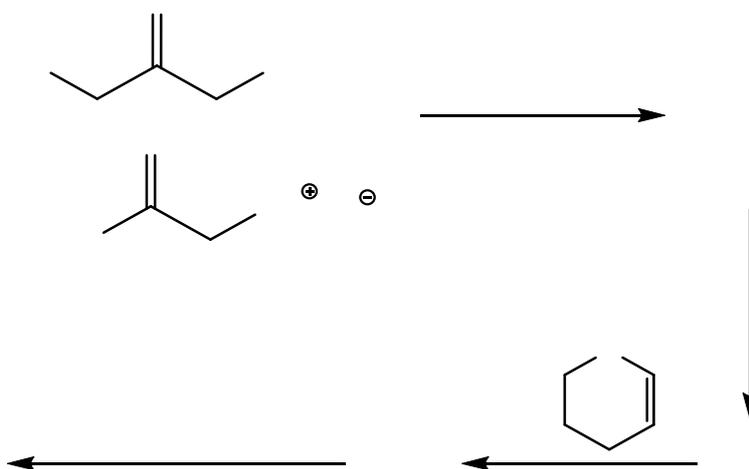


첫 번째 만들어진 고리 화합물 **A** 는 C, H, O 로만 이루어져 있다. 화합물 **G** 는 비카이랄성(achiral)이며, **D** 에서 오존 첨가 반응 후 환원 처리를 통해서 직접 만들거나, OsO<sub>4</sub> 반응 후 얻어진 입체이성질체들 **E1** 과 **E2** 나 위에서와 같이 과산화산(peracid)을 사용하여 얻어진 입체이성질체들 **F1** 과 **F2** 를 경유하여 만들 수도 있다.

7.1. 위 그림에서 주어진 원소들의 질량 백분율을 바탕으로 **G** 의 실험식 (empirical formula)을 구하라.

7.2. **A, B, C, D, E1, E2, F1, F2, G** 의 구조들을 그려라.

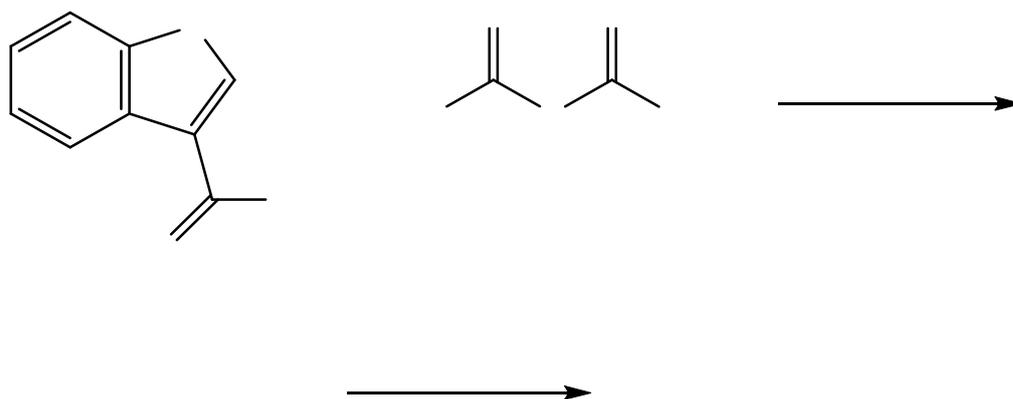
화합물 **G** 는 다음 단계에서 완충 용액 존재 하에 사용되어, 화합물 **H** (두 가지 비카이랄성 부분입체이성질체의 혼합물로 얻어짐; a mixture of two achiral diastereoisomers)를 형성하는 데 쓰여진다. **H** 를 NaBH<sub>4</sub> 로 환원 하면 알코올 **I** (네 가지 비카이랄성 부분입체이성질체의 혼합물로 얻어짐: a mixture of four achiral diastereoisomers)이 얻어진다. **I** 를 산성 조건에서 다이하이드로피란(dihydropyran)과 반응시켰더니 **J** (더 많은 숫자의 부분입체이성질체의 혼합물)가 생성되었다. 화합물 **J** 를 먼저 *t*-부탄올 음이온(*t*-butoxide)으로 반응시킨 후에, 산성 조건 수용액에서 끓여주고 마지막에 염기성 조건으로 처리하였더니 부분입체이성질체 관계인 **K1**(주생성물)과 **K2**(부생성물)가 얻어졌다. 이 두 가지 부분입체이성질체들은 서로 분리가 가능했으며, **K1** 이 합성의 마지막 단계까지 사용되었다.



7.3.1. **H, I, J** 의 구조들을 그려라. 부분입체이성질체들을 일일이 구분하여 모두 그릴 필요는 없다.

7.3.2. 부분입체이성질체 **K1** 과 **K2** 를 그려라.

합성의 마지막 부분에서, **L** 과 **M** 을 서로 반응시켜 중간체 **N** 을 형성하였다. **N** 을 **K1** 과 반응시킨 후 추출하여 중성 상태의 아민으로 생성물을 얻었고, 이를  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  로 처리하여 염을 만들었다.

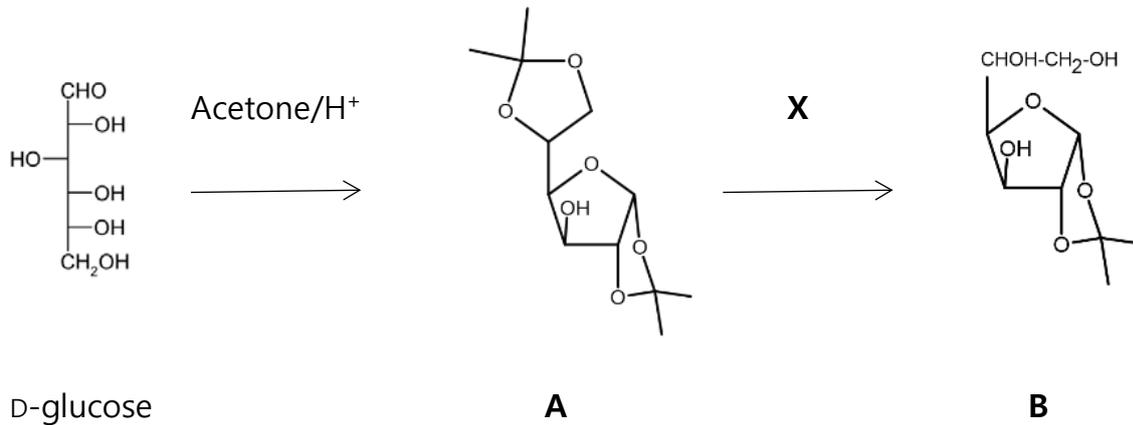


7.4. **N** 의 화학구조를 그려라.

# 문제 8

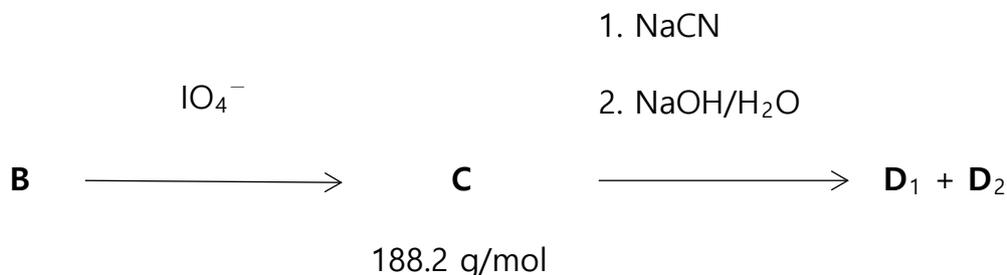
# 총 점수의 7%

D-글루코오스(D-glucose)에서 시작하여 아래와 같은 방법으로 생물학적 의미가 있는 탄수화물 유도체들 만들 수 있다. D-글루코오스를 진한 산 한 두 방울과 함께 아세톤에서 가열하면 다이아세토나이드(diacetonide) **A** 를 얻을 수 있다. **A** 를 다시 선택적으로 가수분해시키면 **B** 를 얻을 수 있다.



**8.1.** 답안지를 보면서 해당 문제에 알맞은 답에 체크 표시하라.

**B** 를 메타과아이오딘산 소듐(sodium metaperiodate)으로 반응시키면 **C** 를 얻는다. **C** 를 NaCN 수용액으로 반응시킨 후, 10% NaOH 수용액에 넣어 가열하면 두 가지의 부분입체이성질체 **D1** 과 **D2** 를 생성한다. 이 두 가지 화합물은 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리할 수 있다.



**D1** 을  $\text{LiAlH}_4$ 로 반응시키고 나서 1M HCl 수용액 넣고 가열하면 탄수화물 **F** 가 생기는데, 이 화합물은 천연에 가장 많이 존재하는 다당류 고분자를 가수분해할 때 얻어지는 탄수화물이기도 하다.



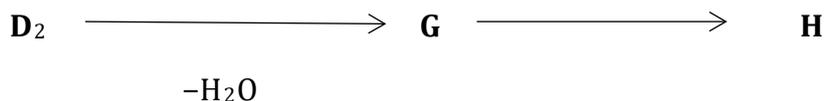
**8.2.1.** 입체화학을 고려하며 화합물 **C**, **D<sub>1</sub>**, **D<sub>2</sub>**, **E**, **F** 의 구조들을 그려라. **F** 의 경우에는 답안지에 그려진 고리 골격을 사용하여 안정한 6 각 고리의 형태로 그려라. 만약 탄소 주변에 절대 입체 화학(absolute chirality)을 알 수 없는 경우에는 그 결합을 주름선(wavy line)으로 그려라.

**8.2.2.** 답안지를 보면서 해당 문제에 알맞은 답에 체크 표시하라.

$D_2$ 를 HCl로 중화시키고 나서 톨루엔에 녹이고 가열하면 물이 떨어져 나오면서 화합물 **G**가 형성되는데, **G**는 세 고리 화합물이다. **G**를 1M HCl 수용액에서 끓이면 **H**( $C_6H_{10}O_7$ )가 형성되는데, 이 화합물은 6각 고리로 존재하며 천연 탄수화물 유도체 중의 하나이다. **H**는 우리 몸에서 생성되는 항응고 작용 다당류의 하나인 헤파린을 구성하는 한 요소이기도 하다.

1. Equimolar HCl

2. Heat, toluene                      1M HCl/H<sub>2</sub>O



**8.3.1.** **G**의 구조를 입체화학을 나타내면서 그려라.

**H**의 구조를 답안지에 주어진 고리 골격을 사용하여 안정한 형태의 6각 고리의 형태로 그려라. 절대 입체 화학을 알 수가 탄소의 경우에는 그 결합을 주름선(wavy line)으로 그려라.

**8.3.2.** 답안지를 보면서 해당 문제에 알맞은 답에 체크 표시하라.

**8.3.3.** 답안지를 보면서 해당 문제에 알맞은 답에 체크 표시하라.



제 48 회

국제 화학 올림피아드

# 이론 문제 – 답안지

2016 년 7 월 28 일

트빌리시, 조지아

# 문제 1

# 총점의 5%

1.1.	1.2.	1.3.	1.4.	1.5.	1.6.	1.7.	Sum
3	1	2	2	2	4	3	17

1.1. 삼플루오린화 질소는 어느 전극에서 형성되는가?

환원전극(cathode)     산화전극(anode)

NF<sub>3</sub>가 생성되는 전극 반쪽 반응의 균형 화학반응식을 써라..

1.2. NF<sub>3</sub>, NHF<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>F 화합물 중 어느 것이 가장 낮은 온도에서 응축되는가?

NF<sub>3</sub>     NHF<sub>2</sub>     NH<sub>2</sub>F

1.3. 이들 분자들의 N-F 결합 길이(136, 140, 142 pm)를 각각 적어라..

분자	NH <sub>2</sub> F	NHF <sub>2</sub>	NF <sub>3</sub>
N-F 결합 길이, pm			

1.4. 이성분 질소-플루오린 화합물의 생성에 대한 균형 화학반응식을 써라.

1.5. NF<sub>4</sub><sup>+</sup>의 생성을 위한 적절한 시약을 제안하고, 이 반응의 균형 화학반응식을 써라.

1.6.  $\text{NF}_4^+$  가수분해 반응의 균형 화학반응식을 써라.

$\text{NF}_4^+$  가수분해 반응에서 이론적으로 예상되는  $\text{O}_2:\text{NF}_3$  의 몰비를 감소시키는 부반응들 중 하나를 생각하여 균형 화학반응식을 써라.

1.7. 이 질문에 해당하는 염의 화학식을 결정하라.

풀이과정:

화학식:

## 문제 2

## 총점의 8%

2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6.1	2.6.2	2.6.3	Sum
5	3	2	2	3	6	2	1	3	6	33

2.1.1. 어느 원자 (A 와 B 중에서)가 구리인가?

Cu:

단순입방(primitive cubic), 면심입방(face centered cubic), 체심입방(body centered cubic), 다이아몬드(diamond) 구조들 중에서 원자 A 들이 형성하는 기본 구조는 어느 구조인가? 그리고 원자 B 들이 형성하는 구조는 어느 구조인가?

	단순입방 (pr. cubic)	체심입방 (fcc)	체심입방 (bcc)	다이아몬드 (diamond)
A				
B				

원자들의 배위수는 각각 얼마인가?

A:

B:

2.1.2. 구조에서 O-O, Cu-O, Cu-Cu 의 가장 짧은 길이를 각각 계산하라.

풀이과정:

O-O:

Cu-O:

Cu-Cu:

---

**2.1.3. 순수한 산화 구리(I)의 밀도는 얼마인가?**

풀이 과정:

밀도:

**2.2. 이 결정 시료에서 비어 있는 구리의 자리(site) 개수는 구리가 있어야 할 모든 자리 개수의 몇 %인가?**

풀이 과정:

퍼센트:

결정의 실험식  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  에서  $x$  는 얼마인가?

풀이 과정:

$x$ :

2.3. 반응 (1~3)에 대한 균형 화학반응식을 각각 써라.

반응 1:

반응 2:

반응 3:

2.4.  $10^5$  Pa 의 산소 기압, 500~1500 K 사이에서 구리와 산화 구리들이 열역학적으로 안정한 온도 범위(만약 있다면)를 각 화합물에 대해서 결정하라.

풀이 과정:

500-1500K 사이의 온도 범위	가장 안정한 형태 (Cu, Cu <sub>2</sub> O or CuO)

2.5. 백금 환원 전극과 구리 산화 전극이 들어 있는 NaOH 용액에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  가 산화 전극에서 생성되는 동안 일어나는 각 전극 반응에 대한 반쪽 화학반응식들을 써라.

환원 전극:

산화 전극:

2.6.1. 산성 용액에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  를 생성하는 환전 전극 반응(cathode process)에 대한 반쪽 반응식을 써라.

2.6.2. 구리(II)의 농도가  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 를 유지할 수 있는 최대 pH 는 얼마인가?

풀이 과정:

최대 pH:

2.6.3.  $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$  용액의 환원 전극에서  $\text{Cu}_2\text{O}$  가 여전히 생성 가능한 최소 pH 는 얼마인가?

풀이 과정:

최소 pH:

## 문제 3

## 총점의 9%

3.1.1.	3.1.2.	3.1.3.	3.2.1.	3.2.2.	3.2.3.	3.3.1.	3.3.2.	3.3.3.	Sum
2	2	6	5	4	7	6	11	5	48

- 3.1.1. 산성 용액에서 아이오딘산 이온과 과량의 아이오딘화 이온 사이의 화학반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식(balanced net ionic equation)을 써라.

- 3.1.2. 싸이오황산 이온으로 적정하는 동안 일어나는 반응의 균형 알짜 이온 반응식을 써라.

3.1.3. 아이오딘 첨가 소금 시료 속에 존재하는 아이오딘의 양을 ppm 단위로 계산하라.

풀이 과정:

아이오딘 양(ppm) =

3.2.1. 실험 결과에서 AgI의 용해도곱 상수 [ $K_{sp}$ ]를 구할 수 있는 적절한 데이터 포인트를 선택하고, 그것을 이용하여 AgI의 용해도곱 상수 [ $K_{sp}$ ]를 계산하라.

풀이 과정:

$K_{sp}$ :

- 3.2.2. 실험 결과에서 AgCl의 용해도곱 상수 [ $K_{spCl}$ ]를 구할 수 있는 적절한 데이터 포인트를 선택하고, 그것을 이용하여 AgCl의 용해도곱 상수 [ $K_{spCl}$ ]를 계산하라.

풀이 과정:

$K_{spCl}$ :

- 3.2.3.** 실험 결과에서  $\text{AgCl}_2^-$ 의 형성 상수 $[K_f]$ 를 구할 수 있는 적절한 데이터 포인트를 선택하고, 그것을 이용하여  $\text{AgCl}_2^-$ 의 형성 상수 $[K_f]$ 를 계산하라. (단, 이 계산을 하기 위해서  $K_{\text{spI}}$  값과  $K_{\text{spCl}}$  값이 필요할 수도 있다. 만약에 **3.2.1.**과 **3.2.2.** 문제를 풀지 못하였다면, 임의의 값들( $K_{\text{spI}} = 1.00 \times 10^{-15}$  및  $K_{\text{spCl}} = 1.00 \times 10^{-9}$ )을 사용할 수 있다. 이 경우 감점은 없다.)

풀이 과정:

$K_f$ :

- 3.3.1.** 산성 용액에서 세륨(IV) 이온과  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  의 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식을 써라. 그리고, 세륨(IV) 이온과 원소 아이오딘(element iodine)을 포함하는 화학종의 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식, 그리고  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  과 원소 아이오딘(element iodine)을 포함하는 화학종의 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식을 써라. 이 때 이들 반응들은 아이오딘화 이온의 촉매 작용을 잘 설명할 수 있어야 한다.

산성 용액에서 세륨(IV) 이온과  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  사이의 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식:

세륨(IV) 이온과 원소 아이오딘(element iodine)을 포함하는 화학종 사이의 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식:

$\text{H}_3\text{AsO}_3$ 과 원소 아이오딘(element iodine)을 포함하는 화학종 사이의 반응에 대한 균형 알짜 이온 반응식:



3.3.2.  $m$ ,  $n$ ,  $p$  값을 결정하고,  $k$  값을 계산하라. ( $k$  값의 경우 단위를 표기하라.)

풀이 과정:

$m =$

$n =$

$p =$

$k =$

---

3.3.3. 분석한 아이오딘 첨가 소금 시료에 아이오딘이 얼마나 있는지 ppm 단위로 계산하라.

풀이 과정:

---

ppm I =

# 문제 4

# 총 점수의 8%

4.1.1	4.1.2	4.1.3	4.2.1	4.2.2	4.2.3	4.3.1	4.3.2	Sum
5	3	2	1	2	6	2	4	25

4.1.1.  $K_2S_2O_8$ 의 초기 농도가  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 일 때, 303.15 K에서 다이옥세인의 최대 허용량 기준에 맞도록 산화시키는데 걸리는 시간을 분 단위로 계산하라. (단, 이 조건에서 위의 표로부터 구한 속도 법칙은 유효하다고 가정한다.)

풀이 과정:

산화에 걸리는 시간:

4.1.2. Ag(III)이 정류 상태(steady state)에 있다고 가정할 때 다이옥세인 산화의 반응 속도식을 유도하라.

풀이 과정:

4.1.3.

4.2.1.  $k_{\text{obs}}$ 를  $k_{\text{H}}$ ,  $k_0$ ,  $k_{\text{OH}}$ ,  $[\text{H}^+]$ 를 이용하여 나타내라.

풀이 과정:

4.2.2.

4.2.3. 그림과 표의 데이터로부터  $k_H$ ,  $k_0$ ,  $k_{OH}$ 를 계산하라. (단위를 반드시 표기할 것.)

풀이 과정:

 $k_0$ : $k_{OH}$ : $k_H$ :

4.3.1.

4.3.2. 반응 I, II, III 만이 일어난다고 가정할 때  $k_{\text{obs}}$  값이 최소가 되는 pH 값을 계산하라.

풀이 과정:

최소가 되는 pH:

# 문제 5

# 총 점수의 8%

5.1.1.	5.1.2.	5.1.3.	5.1.4.	5.1.5.	5.1.6.	5.2.1.	5.2.2.	5.3.	Sum
1	3	2	2	5	2	1	1	2	19

5.1.1. A와 B를  $\text{SiO}_2$ 와 함께 가열할 때 생성되는 기체 혼합물의 질량을 구하라.

풀이 과정:

5.1.2. 이 기체 혼합물의 정상적인 조성을 결정하라.

풀이 과정:

850°C에서 생성된 기체 혼합물: ..... 물의 ..... 기체와 ..... 물의 ..... 기체

5.1.3. **B**의 물질량을 계산하고 화학식을 결정하라. 힌트: **B**는 물에 녹지 않는 이온성 고체의 무수물이다.

풀이 과정:

**B:**

5.1.4. **C**의 화학식을 결정하라.

풀이 과정:

**C:**

5.1.5. 이집션 블루와 차이니스 블루의 화학식들을 결정하라.

풀이 과정:

이집션 블루의 화학식:

차이니스블루의 화학식:

5.1.6. A의 화학식을 결정하라.

풀이 과정:

A:

5.2.1. C 대신에 사용된 무기물의 화학식을 제안하라.

5.2.2. C 대신에 위의 무기물을 사용하면 차이니스 블루 시료 합성 온도를 낮출 수 있는가?

있다(Yes)       없다(No)

5.3. 차이니스 바이올렛 합성 조건에서 생성되며 색변화를 일으키는 이성분 화합물(binary compound)의 화학식을 써라.

## 문제 6

## 총 점수의 7%

6.1.1.	6.1.2	6.2.1.	6.2.2.	6.2.3.	6.3.1	6.3.2.	Sum
24	4	3	6	2	2	8	49

6.1.1. 화합물 **A**, **B**, **C**, **D**, **F**, 그리고 **G** 의 구조들을 그려라. 마지막에 L-Selectiride 를 이용한 반응을 제외하면 모든 반응이 입체선택적 반응이 아니다. 따라서 답안 구조에 입체화학을 표시할 필요는 없다.

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	<b>G</b>

6.1.2. 화합물 **D** 를 **E** 로 전환하기 위해 필요한 시약으로 가능한 **X** 의 화학식을 적어라.

<b>X</b>
----------

6.2.1. 거울상 이성질체 분리법을 사용하여 합성한 이 물질의 거울상 초과량(enantiomeric excess) 값은 얼마인가?

풀이 과정:

*ee*.

6.2.2. (-)-1 에 있는 카이랄 중심 탄소들( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )의 입체화학을 *R*, *S* 로 표시하라.

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
----------	---------	----------

6.2.3. 여기서 L-Selectride 가 **H** 를 **1** 로 변환시킨 것과 같은 반응을 입체선택성 없이 수행할 수 있는 시약의 화학식을 적어라. 이 반응의 입체선택성에 대해서는 걱정할 필요가 없다.

6.3.1. 이 반응 스킴에서 첫 번째 반응을 수행하는데 필요한 화합물 **Y** 의 화학식을 적어라.

**Y**

6.3.2. 화합물 **J** 와 **K** 의 구조를 그려라.

<b>J</b>	<b>K</b>
----------	----------

# 문제 7

# 총 점수의 8%

7.1.	7.2.	7.3.1.	7.3.2.	7.4.	Sum
2	36	16	8	4	66

7.1. **G**의 실험식(empirical formula)을 구하라.

풀이 과정:

7.2. **A, B, C, D, E1, E2, F1, F2, G**의 구조들을 그려라.

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

---

**E1 and E2**

**F1 and F2**

**G**

7.3.1. H, I, J 의 구조들을 그려라. 부분입체이성질체들을 일일이 구분하여 모두 그릴 필요는 없다.

---

**H**

**I**

---

**J**

7.3.2 부분입체이성질체 **K1** 과 **K2** 를 그려라.

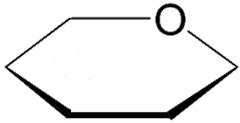
**K1****K2**

7.4. **N** 의 화학구조를 그려라.

**N**



- 8.2.1. 입체화학을 고려하며 화합물 **C**, **D<sub>1</sub>**, **D<sub>2</sub>**, **E**, **F**의 구조들을 그려라. **F**의 경우에는 답안지에 그려진 고리 골격을 사용하여 안정한 6각 고리의 형태로 그려라. 만약 탄소 주변에 절대 입체 화학(absolute chirality)을 알 수 없는 경우에는 그 결합을 주름선(wavy line)으로 그려라.

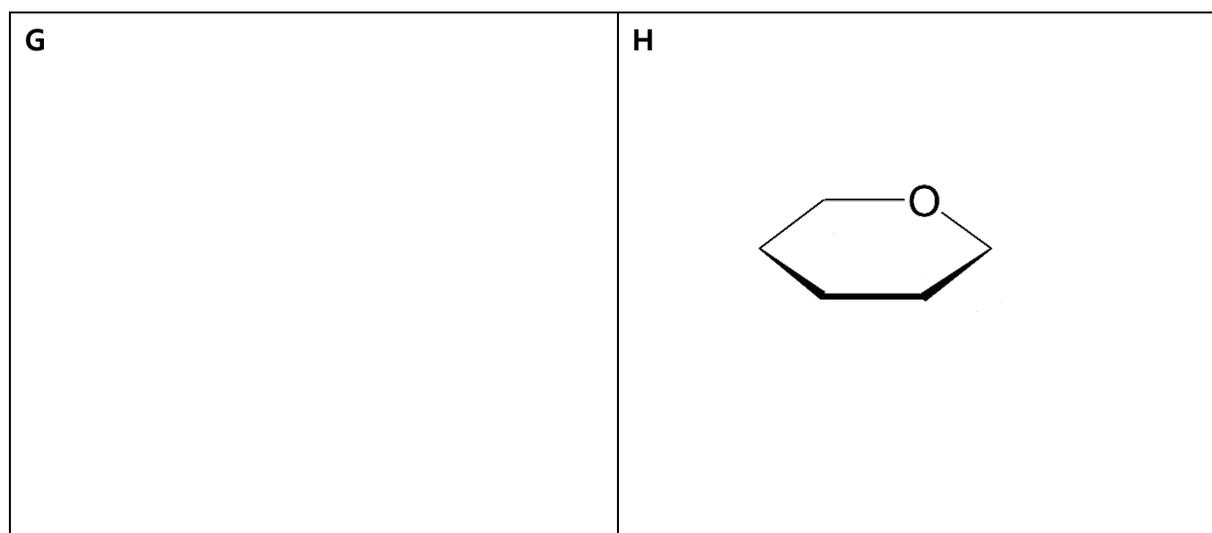
<b>C</b>	<b>D<sub>1</sub></b>
<b>D<sub>2</sub></b>	<b>E</b>
<b>F</b> 	

**8.2.2.** 글루코오스에서 **F**를 합성하는 위의 과정들은 그다지 효율적이지 않아 보인다. 하지만 특별한 경우에는 이 방법이 **F**를 얻는데 가장 경제적인 방법일 수가 있다. 다음 중 어떤 경우인가?

- F**의 6번 탄소를  $^{13}\text{C}$ 로 표지해야 할 때
- F**의 5번 탄소를  $^{13}\text{C}$ 로 표지해야 할 때
- F**의 1번 탄소를  $^{13}\text{C}$ 로 표지해야 할 때
- F**의 글리코사이드 OH를  $^{15}\text{O}$ 로 표지해야 할 때
- F**의 특이한 이성질체를 합성하고자 할 때

**8.3.1.** **G**의 구조를 입체화학을 나타내면서 그려라.

**H**의 구조를 답안지에 주어진 고리 골격을 사용하여 안정한 형태의 6각 고리의 형태로 그려라. 절대 입체 화학을 알 수가 탄소의 경우에는 그 결합을 주름선(wavy line)으로 그려라.



**8.3.2.** **G**에 있는 고리들은 서로 어떻게 연결되어 있는가?

- 양쪽 연결 지점이 각각 모두 cis이다.
- 한쪽 연결 지점은 cis이고 다른 쪽 연결 지점은 trans이다.
- 양쪽 연결 지점이 모두 trans이다.

---

8.3.3. 다음 중 **H**에 관한 설명 중 옳은 것은? (모두 고르시오)

- H**는 환원당이다 [펠링(Fehling) 시약과 반응한다]
- H**는 알다르 산[aldaric acid; 알도오스(aldose)에서 유래된 양쪽산(dicarboxylic acid)]이다.
- H**는 알도닉 산[aldonic acid; 알도오스(aldose)에서 유래된  $\alpha$ -카복실산 유도체]이다.
- H**는 유로닉 산[uronic acid; 알도오스(aldose)에서 유래된  $\omega$ -카르복실산 유도체]이다.
- H**는 케톤이다.
- H**는 락톤이다.
- H**는 D-탄수화물 계열이다.
- H**는 비카이랄성(achiral)이다.
- H**는 메조(meso) 화합물이다.