

예비문제

"Bonding the World with Chemistry"
49 회 국제화학올림피아드
나콘파툼, 태국



Preparatory problems: 49th IChO, Thailand, 2017

서문

학술위원회를 대표하여, 제 49 회 국제화학올림피아드의 예비문제를 제공하게 되어 기쁩니다. 이 문제들은 참가자들의 준비를 돕기 위한 것입니다. 문제들은 현대 화학의 주요한 모든 부분들을 포함하고자 하였으며, 고등학교 수준의 화학 기본 지식과 6 가지 고급 난이도 주제를 응용하여 풀 수 있을 것입니다. 이 고급 주제들은 "고급 난이도 주제" 항목에 별도로 정리하고, 각 문제에서 설명하였습니다. 우리는 참가자들이 이 주제들에 대해 익숙해지기를 바랍니다.

예비문제는 33 개의 이론 문제와 5 개의 실험 문제로 구성되어 있습니다. 우리는 이 문제들이 여러분들의 대회 준비에 도움이 되기를 바랍니다. 공식적인 해답은 각국의 멘토에게 5 월에 보내질 것입니다. 또한 예비문제와 해답은 후에 IChO 2017 공식 웹페이지에 게시될 것입니다. 문제에 대한 코멘트나 오류, 질문 등은 icho2017@mahidol.ac.th 로 보내 주시기 바랍니다.

우리는 이 기회를 빌어 태국에 오실 여러분을 환영합니다. 국제화학올림피아드는 학문적 모임의 장이자 참가자들의 지적 호기심과 영감을 지속하게 할 것입니다. 우리는 이 대회가 여러분들에게 대회를 치르는 것뿐 아니라 태국 문화에 대한 좋은 기억과 경험이 되기를 바랍니다. 그럼, 태국에서 뵈겠습니다.

감사의 글

I would like to express my deep gratitude to all the authors for their dedication and effort in contributing to the Preparatory Problems as well as the members of the International Steering Committee for valuable comments and suggestions. I also highly appreciate The Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology (IPST) in collaboration with the Faculty of Science, Mahidol University, for facilitating meetings for members of Scientific Committee.

Piniti Ratananukul
Chair-Scientific Committee
Bangkok, 31 January 2017

목차

	<i>Page</i>
출제자	4
상수 및 공식	5
주기율표	6
^1H and ^{13}C NMR 화학적 이동 (Chemical Shifts) 값	7
IR 흡수파장 표	8
고급 난이도 주제	10
문제 목차	11
이론 문제	13
실험 문제	46
부록	60

출제자

Chair of Scientific Committee

Pinit Ratananukul POSN

Advisory Committee

Orn-anong Arquerpanyo Chiang Mai University
Laddawan Pdungsap Mahidol University
Yenchai Somvichian POSN
Sunanta Vibuljan Mahidol University
Prapin Wilairat Mahidol University

Contributing Authors

Pongsaton Amornpitoksuk Prince of Songkla University
Radchada Buntem Silpakorn University
Chutima Jiarpinitnun Mahidol University
Kritsana Jitmanee Chiang Mai University
Tinakorn Kanyanee Chiang Mai University
Duangjai Nacapricha Mahidol University
Suwat Nanan Khon Kaen University
Paiboon Ngermmeesri Kasetsart University
Pasit Pakawatpanurut Mahidol University
Shuleewan Rajviroongit Mahidol University
Nuanlaor Ratanawimarnwong Srinakharinwirot University
Yupaporn Sameenoi Burapha University
Anchalee Samphao Ubon Ratchathani University
Preeyanuch Sangtrirutnugul Mahidol University
Atitaya Siripinyanond Mahidol University
Ekasith Somsook Mahidol University
Panida Surawatanawong Mahidol University
Akapong Suwattanamala Burapha University
Jonggol Tantirungrotechai Mahidol University
Yuthana Tantirungrotechai Thammasat University
Saowapak Teerasong King Mongkut's Institute of Technology,
Ladkrabang
Tienthong Thongpanchang Mahidol University
Charnsak Thongsornkleeb Chulabhorn Graduate Institute

상수 및 공식

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

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

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

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

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

패러데이 상수, $F = 9.64853399 \times 10^4 \text{ C}$

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

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

대기압, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

섭씨 0 도, 273.15 K

1 피코미터 (pm) = 10^{-12} m ; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; 나노미터 (nm) = 10^{-9} m

1 eV = $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 amu = $1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

이상기체 상태방정식: $PV = nRT$

엔탈피: $H = U - PV$

깁스에너지: $G = H - TS$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

엔트로피 변화: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, (q_{rev} 는 가역과정의 열)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{이상기체의 등온팽창일 때})$$

네른스트 방정식: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

광자의 에너지: $E = \frac{hc}{\lambda}$ Lambert-Beer 법칙 $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

적분속도법칙 0 차: $[A] = [A]_0 - kt$ 1 차: $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$ 2 차: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

아레니우스 식 $k = Ae^{-E_a/RT}$

주기율표

18																	
8A																	
2																	
He 4.003																	
17																	
7A																	
9																	
F 19.00																	
16																	
6A																	
8																	
O 16.00																	
15																	
5A																	
7																	
N 14.01																	
14																	
4A																	
6																	
C 12.01																	
13																	
3A																	
5																	
B 10.81																	
12																	
2B																	
30																	
Zn 65.39																	
11																	
1B																	
29																	
Cu 63.55																	
10																	
8B																	
28																	
Ni 58.69																	
9																	
8B																	
27																	
Co 58.93																	
8																	
8B																	
26																	
Fe 55.85																	
7																	
7B																	
25																	
Mn 54.94																	
6																	
6B																	
24																	
Cr 52.00																	
5																	
5B																	
23																	
V 50.94																	
4																	
4B																	
22																	
Ti 47.88																	
3																	
3B																	
21																	
Sc 44.96																	
2																	
2A																	
20																	
Ca 40.08																	
1																	
1A																	
19																	
K 39.10																	
12																	
Mg 24.31																	
11																	
Na 22.99																	
10																	
Ne 20.18																	
9																	
F 19.00																	
8																	
O 16.00																	
7																	
N 14.01																	
6																	
C 12.01																	
5																	
B 10.81																	
4																	
Be 9.012																	
3																	
Li 6.941																	
2																	
H 1.008																	
1																	
1A																	
87																	
Fr (223)																	
86																	
Rn (222)																	
85																	
At (210)																	
84																	
Po (209)																	
83																	
Bi (209.0)																	
82																	
Pb 207.2																	
81																	
Tl 204.4																	
80																	
Hg 200.6																	
79																	
Au 197.0																	
78																	
Pt 195.1																	
77																	
Ir 192.2																	
76																	
Os 190.2																	
75																	
Re 186.2																	
74																	
W 183.8																	
73																	
Ta 180.9																	
72																	
Hf 178.5																	
71																	
Lu 175.0																	
70																	
Yb 173.0																	
69																	
Tm 168.9																	
68																	
Er 167.3																	
67																	
Ho 164.9																	
66																	
Dy 162.5																	
65																	
Tb 158.9																	
64																	
Gd 157.3																	
63																	
Eu 152.0																	
62																	
Sm 150.4																	
61																	
Pm (145)																	
60																	
Nd 144.2																	
59																	
Pr 140.9																	
58																	
Ce 140.1																	
90																	
Th 232.0																	
89																	
Ac (227)																	
88																	
Ra (226)																	
87																	
Fr (223)																	
86																	
Rn (222)																	
85																	
At (210)																	
84																	
Po (209)																	
83																	
Bi (209.0)																	
82																	
Pb 207.2																	
81																	
Tl 204.4																	
80																	
Hg 200.6																	
79																	
Au 197.0																	
78																	
Pt 195.1																	
77																	
Ir 192.2																	
76																	
Os 190.2																	
75																	
Re 186.2																	
74																	
W 183.8																	
73																	
Ta 180.9																	
72																	
Hf 178.5																	
71																	
Lu 175.0																	
70																	
Yb 173.0																	
69																	
Tm 168.9																	
68																	
Er 167.3																	
67																	
Ho 164.9																	
66																	
Dy 162.5																	
65																	
Tb 158.9																	
64																	
Gd 157.3																	
63																	
Eu 152.0																	
62																	
Sm 150.4																	
61																	
Pm (145)																	
60																	
Nd 144.2																	
59																	
Pr 140.9																	
58																	
Ce 140.1																	
90																	
Th 232.0																	
89																	
Ac (227)																	
88																	
Ra (226)																	
87																	
Fr (223)																	
86																	
Rn (222)																	
85																	
At (210)																	
84																	
Po (209)																	
83																	
Bi (209.0)																	
82																	
Pb 207.2																	
81																	
Tl 204.4																	
80																	
Hg 200.6																	
79																	
Au 197.0																	
78																	
Pt 195.1																	
77																	
Ir 192.2																	
76																	
Os 190.2																	
75																	
Re 186.2																	
74																	
W 183.8																	
73																	
Ta 180.9																	
72																	
Hf 178.5																	
71																	
Lu 175.0																	
70																	
Yb 173.0																	
69																	
Tm 168.9																	
68																	
Er 167.3																	
67																	
Ho 164.9																	
66																	
Dy 162.5																	
65																	
Tb 158.9																	
64																	
Gd 157.3																	
63																	
Eu 152.0																	
62																	
Sm 150.4																	
61																	
Pm (145)																	
60																	
Nd 144.2																	
59																	
Pr 140.9																	
58																	
Ce 140.1																	
90																	
Th 232.0																	
89																	
Ac (227)																	
88																	
Ra (226)																	
87																	
Fr (223)																	
86																	
Rn (222)																	
85																	
At (210)																	
84																	
Po (209)																	
83																	
Bi (209.0)																	
82																	
Pb 207.2																	
81																	
Tl 204.4																	
80																	
Hg 200.6																	
79																	
Au 197.0																	
78																	
Pt 195.1																	
77																	
Ir 192.2																	
76																	
Os 190.2																	
75																	
Re 186.2																	
74																	
W 183.8																	
73																	
Ta 180.9																	
72																	
Hf 178.5																	
71																	
Lu 175.0																	
70																	
Yb 173.0																	
69																	
Tm 168.9																	
68																	
Er 167.3																	
67																	
Ho 164.9																	
66																	
Dy 162.5																	
65																	
Tb 158.9																	
64																	
Gd 157.3																	
63																	
Eu 152.0																	
62																	
Sm 150.4																	
61																	
Pm (145)																	
60																	
Nd 144.2																	
59																	
Pr 140.9																	
58																	
Ce 140.1																	
90																	
Th 232.0																	
89																	
Ac (227)																	
88																	
Ra (226)																	
87																	
Fr (223)																	
86																	
Rn (222)																	
85																	
At (210)																	
84																	
Po (209)																	
83																	
Bi (209.0)																	
82																	
Pb 207.2																	
81																	
Tl 204.4																	
80																	
Hg 200.6																	
79																	
Au 197.0																	
78																	
Pt 195.1																	
77																	
Ir 192.2																	
76																	
Os 190.2																	
75																	
Re 186.2																	
74																	
W 183.8																	
73																	
Ta 180.9																	
72																	
Hf 178.5																	
71																	
Lu 175.0																	
70																	
Yb 173.0																	
69																	
Tm 168.9																	
68																	
Er 167.3																	
67																	
Ho 164.9																	
66																	
Dy 162.5																	
65																	
Tb 158.9																	
64																	
Gd 157.3																	
63																	
Eu 152.0																	
62																	
Sm 150.4																	
61																	
Pm (145)																	
60																	
Nd 144.2																	
59																	
Pr 140.9																	
58																	
Ce 140.1																	
90																	
Th 232.0																	
89																	
Ac (227)																	
88																	
Ra (226)																	
87																	
Fr (223)																	
86																	
Rn (222)																	
85																	
At (210)																	
84																	
Po (209)																	
83																	
Bi (209.0)																	
82																	

^1H NMR 화학적 이동 (Chemical Shifts) 값

Type of Hydrogen (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chemical Shift (ppm)	Type of Hydrogen (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chemical Shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (by definition)		
RCH_3	0.9	$\text{RCH}=\text{O}$	9.5-10.1
RCH_2R	1.2-1.4	RCOOH'	10-13
R_3CH	1.4-1.7	RCOCH_3	2.1-2.3
RCH_2I	3.2-3.3	RCOCH_2R	2.2-2.6
RCH_2Br	3.4-3.5	RCOOCH_3	3.7-3.9
RCH_2Cl	3.6-3.8	RCOOCH_2R	4.1-4.7
RCH_2F	4.4-4.5	$\text{R}_2\text{C}=\text{CRCHR}_2$	1.6-2.6
RCH_2NH_2	2.3-2.9	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6-5.0
RCH_2OH	3.4-4.0	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	5.0-5.7
RCH_2OR	3.3-4.0	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$	1.5-1.6	ArCH_3	2.2-2.5
R_2NH	0.5-5.0	ArCH_2R	2.3-2.8
ROH	0.5-6.0	ArH	6.5-8.5

^{13}C NMR 화학적 이동 (Chemical Shifts) 값

Type of Carbon (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chemical Shift (ppm)	Type of Carbon (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Chemical Shift (ppm)
RCH_3	10-25	$\text{RC}(\text{triplebond})\text{CR}$	65-85
RCH_2R	20-35	$\text{RCH}=\text{CHR}$	120-140
R_3CH	25-35	ArylC	120-140
RCH_2COR	35-50	RCOOR	160-180
RCH_2Br	25-35	RCONR_2 (amide)	165-180
RCH_2Cl	40-45	RCOOH	175-185
RCH_2NH_2	30-65	RCHO	190-205
RCH_2OH	60-70	RCOR	200-215
RCH_2OR	65-70		

Adapted from RSC E-learning website.

IR 흡수파장 표

Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups			
Functional Group	Type of Vibration	Characteristic Absorptions (cm ⁻¹)	Intensity
Alcohol			
O-H	(stretch, H-bonded)	3200-3600	strong, broad
O-H	(stretch, free)	3500-3700	strong, sharp
C-O	(stretch)	1050-1150	strong
Alkane			
C-H	stretch	2850-3000	strong
-C-H	bending	1350-1480	variable
Alkene			
=C-H	stretch	3010-3100	medium
=C-H	bending	675-1000	strong
C=C	stretch	1620-1680	variable
Alkyl Halide			
C-F	stretch	1000-1400	strong
C-Cl	stretch	600-800	strong
C-Br	stretch	500-600	strong
C-I	stretch	500	strong
Alkyne			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	stretch	2100-2260	variable, not present in symmetrical alkynes
Amine			
N-H	stretch	3300-3500	medium (primary amines have two bands; secondary have one band, often very weak)
C-N	stretch	1080-1360	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
Aromatic			
C-H	stretch	3000-3100	medium
C=C	stretch	1400-1600	medium-weak, multiple bands
Analysis of C-H out-of-plane bending can often distinguish substitution patterns			
Carbonyl			
C=O	stretch	1670-1820	strong
(conjugation moves absorptions to lower wave numbers)			
Ether			
C-O	stretch	1000-1300 (1070-1150)	strong
Nitrile			
CN	stretch	2210-2260	medium

Nitro			
N-O	stretch	1515-1560 & 1345-1385	strong, two bands

IR Absorption Frequencies of Functional Groups Containing a Carbonyl (C=O)			
Functional Group	Type of Vibration	Characteristic Absorptions (cm⁻¹)	Intensity
Carbonyl			
C=O	stretch	1670-1820	strong
(conjugation moves absorptions to lower wave numbers)			
Acid			
C=O	stretch	1700-1725	strong
O-H	stretch	2500-3300	strong, very broad
C-O	stretch	1210-1320	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740-1720	strong
=C-H	stretch	2820-2850 & 2720-2750	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1640-1690	strong
N-H	stretch	3100-3500	unsubstituted have two bands
N-H	bending	1550-1640	
Anhydride			
C=O	stretch	1800-1830 & 1740-1775	two bands
Ester			
C=O	stretch	1735-1750	strong
C-O	stretch	1000-1300	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1705-1725	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850 4-membered - 1780 5-membered - 1745 6-membered - 1715 7-membered - 1705	strong
α,β -unsaturated	stretch	1665-1685	strong
aryl ketone	stretch	1680-1700	strong

Data from <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html>

고급난이도 주제

이론

1. 고체상태(Solid state)화학 및 배위화학 (결정구조, 결정장 이론, 무기 착화합물의 이성질현상)
2. 열역학 (기체, 혼합 액체, 온도, 평형상수의 온도 의존성, 기전력, 깁스자유에너지)
3. 전기화학과 전기화학적 분석법 (전류법(amperometry)과 전도도법(conductometry))
4. 반응속도론 (고체 촉매 위의 흡착, 아레니우스식, 적분속도 법칙)
5. 유기화학 (입체이성질 현상, 간단한 입체이성질 변화 (stereocontrolled organic transformation), [4+2]-고리화첨가반응, [3,3]-시그마결합자리옮김(sigmatropic rearrangement))
6. 분광학 (간단한 유기화합물 구조와 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR 데이터 연결하기)

실험

1. 분광기 사용
2. 기초 유기 합성 기술 (재결정, TLC)

Notes:

1. 예비문제 중 몇 문제는 생화학분자(biomolecule)와 관련 있지만, 생화학이나 탄수화물 화학을 알 필요는 없다.
2. 시험 동안 마이크로소프트 엑셀이나 기타 컴퓨터 소프트웨어 사용은 없다.
3. 시험에서 녹는점을 측정하지 않는다.

문제 목차

<i>이론 문제</i>	<i>Page</i>
문제 1. 아세트산의 이합체화(dimerization)	13
문제 2. 방해석(calcite)의 용해도	13
문제 3. 이상기체의 팽창과 혼합액체의 열역학	13
문제 4. 이원자 분자의 진동 주파수	14
문제 5. 수성가스변환(water-gas-shift) 반응	14
문제 6. 벤젠 속의 캄포(camphor)	16
문제 7. 기체와 액체	16
문제 8. 아산화질소(nitrous oxide)의 분해	17
문제 9. 아보가드로 수	17
문제 10. 생물학적 산으로 만들어진 완충용액: 리신(Lysine)	18
문제 11. 전류(amperometric) 적정: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 로 Pb^{2+} 적정	19
문제 12. 전도도법(conductometric) 적정	20
문제 13. 금속합금 속 구리와 아연의 적정	21
문제 14. 분광광도법을 이용한 철의 정량 분석	22
문제 15. 기본 전기화학	24
문제 16. 농도 계산	25
문제 17. 불안정한 루이스 쌍에 의한 작은 분자의 활성화	25
문제 18. 요오드화 은	27
문제 19. 페로브스카이트(perovskite) 구조	28
문제 20. 양자수와 원자궤도	28
문제 21. 요오드의 방사성과 핵반응식	29

문제 22. 염화소듐의 구조와 화학	30
문제 23. 새우 껍질에서 유래된 천연 킬레이트제	31
문제 24. 화합물 분석과 연관화학	33
문제 25. 팔면체 Fe 배위화합물의 이성질 현상	34
문제 26. 화학양론과 구조 결정	35
문제 27. 에트로핀	36
문제 28. 형광 마커들을 위한 구성체들의 합성	38
문제 29. 아나톡신-a 의 합성	38
문제 30. 일루딘 C 의 전합성	40
문제 31. μ -오피오이드(MOR) 수용체 작용약의 전합성	40
문제 32. 페리사이클릭 반응	41
문제 33. 입체중심이 없는 입체이성질체	44

실험 문제	Page
문제 P1. 음료의 아스코르브산과 시트르산의 정량분석	47
문제 P2. 크롬과 망간의 분광광도법을 통한 정량분석	50
문제 P3. “페로센화” 산화철 나노입자의 합성과 메틸렌블루의 탈색에 대한 활성	52
문제 P4. 아스피린의 합성	55
문제 P5. 벤조피나콜론의 합성	57

Part I: 이론 문제

문제 1. 아세트산의 이합체화(dimerization)

에탄산(ethanoic acid), 즉 아세트산(CH_3COOH)은 기체상에서 부분적으로 이합체화 되는 분자이다. 전체 압력이 0.200 기압, 298K 에서 아세트산의 92.0%가 이합체화 된다. 온도를 318K 로 올리면 이합체화 비율이 낮아져서 $K_p = 37.3$ 이 된다.

1.1) 이합체화 반응의 엔탈피 변화와 엔트로피 변화를 계산하시오. 단, ΔH° 와 ΔS° 는 온도에 따라 변하지 않는다고 가정한다.

1.2) 르샤틀리에 법칙에 따라, 압력이 증가하면 (아래 중 맞는 하나를 고르시오)

이합체화가 증가한다.

이합체화가 감소한다.

1.3) 문제 1.2 와 같이, 이합체화의 정도는 (아래 중 맞는 하나를 고르시오)

온도를 올리면 감소한다.

온도를 올리면 증가한다.

문제 2. 방해석(calcite)의 용해도

방해석(Calcite)은 탄산칼슘(CaCO_3)의 안정된 형태이다. 용해도곱(K_{sp})은 온도가 올라가면 감소하여, 0°C 에서는 K_{sp} 가 9.50×10^{-9} 이고, 50°C 에서는 K_{sp} 가 2.30×10^{-9} 이다. 방해석 용해 과정의 표준 엔탈피 변화를 구하시오.

문제 3. 이상기체의 팽창과 혼합 액체의 열역학

3.1) 22.2°C , 0.10 mol 의 이상기체 A 가 0.200 dm^3 에서 2.42 dm^3 로 팽창하였다. 이 과정이 외부 압력 1.00 atm 에 대해 등온, 비가역적으로 일어났다면, 이 때의 일(w),

열(q), 내부에너지 변화(ΔU), 계의 엔트로피 변화(ΔS_{sys}), 주변 엔트로피 변화(ΔS_{surr}), 전체 엔트로피 변화(ΔS_{univ})를 계산하시오.

3.2) 25.0 °C 에서 3.00 mol 의 **A** 가 액체로 응축된 후, 5.00 mol 의 액체 **B** 와 혼합되었다면, 이 혼합 과정의 엔트로피 변화와 깁스에너지 변화를 계산하시오. 단, 혼합용액은 이상용액으로 가정한다.

문제 4. 이원자 분자의 진동 주파수

이원자 분자의 진동운동을 조화진동 모델로 풀면, 허용되는(allowed) 진동 에너지 준위는 아래 식과 같다.

$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad ; \nu = 0, 1, 2, \dots$$

여기서 ν 는 진동 양자수이고 ν 는 진동 주파수이다. 조화진동 모델에 의하면 진동 주파수는 아래 식과 같이 쓸 수 있다.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{여기서 } k \text{ 는 힘상수, } \mu \text{ 는 환산질량이다.})$$

분자 CX (이 때 X 는 미지의 원소)의 경우, 힘상수는 $1.903 \times 10^3 \text{ kg s}^{-2}$ 이고, 진동 에너지 준위가 바닥상태에서 첫 번째 여기상태로 들뜨기 위한 흡수 에너지 파수는 2170.0 cm^{-1} 이다.

4.1) CX 의 환산질량을 amu 단위로 구하시오.

4.2) X 는 어떤 원소인가?

문제 5. 수성가스변환(Water-gas-shift) 반응

화학반응으로 전기를 만드는 연료전지(fuel cell)는 환경에 무해한 부산물 때문에 청정에너지원으로 각광받고 있다. 특히, 수소연료전지의 경우, 발생 부산물은 물 뿐이다.

산업적으로 연료전지를 사용하려면, 전지 안으로 공급될 수소의 지속적인 생산이 필요하다. 한 가지 방법은 뜨거운 증기를 이용하여 탄화수소를 수소로 바꾸는 것이다. 하지만 이러한 반응은 H_2 , CO_2 , CO 를 함께 포함한 생성물을 만든다. 더욱이 CO 는 인체에 위험할 뿐 아니라, 연료전지 활성 물질의 성능 저하를 가져온다. 가역적인 수성가스변환(WGS) 반응, 즉, $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ 는 유해한 CO 를 무해한 CO_2 와 유용한 H_2 로 바꾸어 줄 수 있다. 이 반응의 효율은 사용하는 고체 촉매에 따라 크게 달라진다.

5.1) 촉매가 들어 있고 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 기압이 유지되는 WSG 반응기에 같은 몰수의 CO 와 수증기가 연속적으로 지나간다고 하자. 촉매는 반응물의 95.0 %를 생성물로 바꾸는 효율을 가지고 있고, 이 조건에서 용기 안의 반응은 거의 평형을 유지한다고 가정하면, 이 반응에 대한 깁스자유에너지 변화는 얼마인가?

5.2) 촉매의 표면적이 충분히 크고 반응속도가 반응 초기에 바로 측정된다고 하자. 아래 표는 CO 와 H_2O 의 초기 압력을 바꾸어 가며 측정한 초기 반응속도이다.

실험차수	$P_{CO}, \text{ atm}$	$P_{H_2O}, \text{ atm}$	$\frac{dP_{H_2}}{dt}, \text{ atm s}^{-1}$
1	0.10	0.90	4.0×10^{-4}
2	0.15	0.85	5.6×10^{-4}
3	0.25	0.75	8.2×10^{-4}
4	0.28	0.72	X

X 는 얼마인가?

5.3) 수소의 압력이 0.50 atm 에 가까워지면 $-\frac{dP_{H_2}}{dt} = 3.0 \times 10^{-7}\text{ atm s}^{-1}$ 가 된다고 한다. 문제 5.1, 5.2 의 정보를 종합하여, CO , H_2O , CO_2 , H_2 의 압력이 각각 0.14, 0.14, 0.36, 0.36 atm 일 때 수소의 생성 속도를 구하시오. (유효숫자 세자리로 답하시오.)

5.4) 문제 5.3 의 조건에서 반응의 깁스에너지 변화를 구하시오

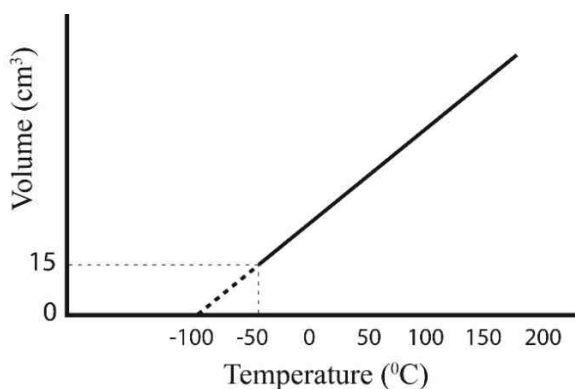
5.5) 표면덮임률(θ)은 고체 표면에서 일어나는 반응에 있어 중요한 반응속도 파라미터로, 표면 전체의 흡착 자리 중 흡착된 분자에 의해 점유된 자리수 비율(즉, 흡착된 분자 수 나누기 흡착 가능 자리 수)로 정의된다. WSG 반응에서는, 촉매 표면에 CO 와 H₂O 분자가 흡착되어, 카보닐(carbonyl) 중간체가 형성되고, 이후 이것이 분해되어 CO₂ 와 H 원자 상태로 촉매 표면에 붙어있게 된다. 만약 CO₂ 가 1.0×10^{11} molecules s⁻¹ cm⁻²의 속도로 생성되고 반응속도상수가 2.0×10^{12} molecules s⁻¹ cm⁻²라면, 이 중간체의 표면덮임률 θ 값은 얼마인가?

문제 6. 벤젠 속의 캄포(Camphor)

26.1 °C 에서 순수한 벤젠(C₆H₆)의 증기압은 100 torr 이다. 100 cm³의 벤젠에 24.6 g 의 캄포(C₁₀H₁₆O)가 녹아 있을 때, 이 용액의 증기압과 어는점을 구하시오. 벤젠의 밀도는 0.877 g cm⁻³ 이다. 순수한 벤젠의 어는점과 어는점상수(K_f) 는 각각 5.50 °C 와 5.12 °C kg mol⁻¹ 이다.

문제 7. 기체와 액체

7.1) 끓는점 이상의 온도에서 A 는 이상기체처럼 행동한다. 샤를은 부피-온도 상관관계 실험을 통해 아래와 같은 결과를 얻었다.



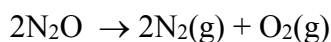
100 °C 에서 A 의 부피는 얼마인가?

7.2) 평형상태에서 액체 **B**와 **C**의 증기압은 각각 100.1 kPa 과 60.4 kPa 이다. 298 K 에서 이 두 액체 **B**와 **C**가 완전히 섞였다. 3 mol 의 **B**와 4 mol 의 **C**를 섞어 혼합 용액을 만들었다면, 이 혼합 용액의 증기압은 얼마인가?

7.3) 문제 7.2의 혼합용액 바로 위 기체에서 **B**와 **C**의 몰분율은 각각 얼마인가?

문제 8. 아산화질소(Nitrous Oxide)의 분해

아산화질소(Nitrous oxide)는 565 °C 에서 발열반응으로 질소와 산소로 분해된다.



이 반응은 기체상에서 진행되며 2 차반응속도(second-order kinetics)를 갖는다.

8.1) 초기 $[\text{N}_2\text{O}]$ 의 농도가 $0.108 \text{ mol dm}^{-3}$ 였다면, 565 °C 에서 1250 초 경과 후에 $[\text{N}_2\text{O}]$ 의 농도는 얼마일까? 이 온도에서 N_2O 의 2 차분해반응 속도상수는 $1.10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이다.

8.2) 565 °C 에서 이 2 차반응의 활성화에너지는 234 kJ mol^{-1} 이다. 600 °C 에서 이 반응의 반응속도상수는 얼마인가?

문제 9. 아보가드로 수 (Avogadro's Number)

다음은 국제적으로 인정받는 아보가드로수 측정 방법이다.

순수한 ^{28}Si 동위원소를 "완벽한" 구라고 가정하자. 이 구의 질량은 $W \text{ g}$ 이다. 이 구의 부피는 구의 지름을 정확히 측정하여 계산한다. 실리콘 결정의 단위세포(unit cell)는 다이아몬드 입방 결정 (diamond cubic lattice)으로, 면심입방 구조의 안쪽에 4 개의 Si 원자가 포함되어 있는 구조이다. ^{28}Si 단결정의 단위세포의 길이는 X-선 결정학으로 정밀하게 측정할 수 있다.

실험치는 아래와 같다.

구의 질량, W : 1000.064 543(15) g

구의 부피: 431.049 110(10) cm^3

단위세포의 길이, α : 543.099 619(20) pm

^{28}Si 의 원자량, A : 27.976 970 029(23) g mol^{-1}

단위세포에 포함된 Si의 개수, n :

9.1) 위의 변수들로 아보가드로 수 N_A 를 구하기 위한 방정식을 쓰시오.

9.2) 단위세포에 포함된 실리콘 원자의 개수는?

9.3) 주어진 실험치를 이용하여 아보가드로 수를 계산하시오. 유효숫자는 7개까지 계산할 것.

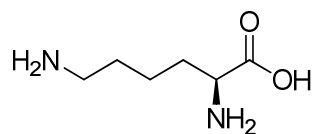
문제 10. 생물학적 산으로 만들어진 완충용액: 리신 (Lysine)

다음은 산해리 상수들이다.

10.1)

이름	카르복실산 pKa	암모늄 pKa	치환기 pKa
리신	2.16	9.06	10.54

리신은 필수 아미노산 중 하나로 아래와 같은 구조식을 가진다. 왼쪽의 아민 작용기는 치환기의 일부임에 주의하라. 중성 수용액에 리신을 녹였을 때 표기된 분자식의 형태로 존재하는가? 그렇지 않다면 용해되었을 때 올바른 형태를 그리시오.



10.2) 수용액에 용해되었을 때 형성되는 리신의 분자구조식들을 그리시오. 가장 산성인 수용액에서 염기성이 강해지는 수용액에 존재하는 리신 형태의 순서로 그려라. 전하를 맞추기 위해 Na^+ 나 Cl^- 를 사용하라. 각 구조의 화합물명을 써라.

10.3) $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 리신의 가장 산성인 형태 100 cm^3 를 이용하여 완충용액을 만들어보자. pH 9.5 완충용액을 만들기 위해 $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ KOH 용액 몇 cm^3 를 용액에 첨가해야 하는가?

10.4) 100.0 cm^3 순수한 물에 5.00 g 의 중성 쯤비터 이온형태의 리신을 녹였다. 평형에 도달했을 때 용액의 pH 를 계산하시오.

10.5) 문제 10.4 의 용액에 존재하는 모든 형태의 리신의 평형 농도를 구하시오.

문제 11. 전류 적정: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 로 Pb^{2+} 적정

전류법은 전기화학적 활성을 가진 물질을 정량분석할 수 있는 고감도 전기분석화학 기법 중 하나이다. 전류법은 분석물질을 산화 혹은 환원시키는 특정 전압 (표준전극에 대해)을 작업전극에 인가한다. 분석물질은 작업전극의 표면에서 산화 혹은 환원되고 이 작업전극에 흐르는 전류를 측정한다. 이 전류는 분석물질의 농도에 비례하며, 정량분석을 위해 사용되어 적정의 종말점을 검출하는데 사용될 수 있다. 이 문제에서는 적정의 진행을 파악하기 위해 전류법을 사용하였다. 납(II)이온을 함유한 용액 20 cm^3 를 $0.0020 \text{ mol dm}^{-3}$ 이크로뮴산 포타슘(potassium dichromate) 용액으로 적정하였다. 적하 수는 전극 (dropping mercury electrode, DME) 작업전극에 -0.8 V (vs SCE, 포화칼로멜전극, saturated calomel electrode)을 가하여 납(II)과

이크로뮴산의 환원이 일어나도록 하였다. 지지전해질은 질산 포타슘이었다. 적정에서 측정된 전류-부피 데이터는 Table 1 에 나타나 있다.

참고문헌: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, pp630.

Table 1. 적정 데이터

0.0020 mol dm ⁻³ 이크로뮴산의 부피 (cm ³)	전류 (microampere)
0.00	9.8
2.00	8.0
4.00	6.0
6.00	4.0
8.00	2.2
10.00	3.5
12.00	5.5
14.00	7.6
16.00	9.5

11.1) 적정곡선을 그리고 적정의 종말점을 찾으시오. (적정곡선의 기울기가 변하는 점)

11.2) 적정의 반응식을 쓰시오.

11.3) 납(II)의 농도를 구하시오.

문제 12. 전도도법 적정

전도도계는 두 개의 동일한 전극에 교류(AC)를 가하는 전기화학측정법이다. 가해진 AC 신호는 용액의 이온들을 이동하게 만들고, AC 전압의 극성변화는 전극에서 일어날 수 있는 전기분해반응을 막아준다. 그 결과, 용액 중 이온들의 이동도(mobility)가 용액 중 이온의 전도도와 밀접한 상관관계를 가지게 된다. HCl

25.00 cm³ 에 0.100 mol dm⁻³ NaOH 용액을 첨가하는 적정을 수행하면서 전도도를 측정하였다. 그림 1 은 전도도법 적정의 실험법을 나타낸 그림이다. NaOH 표준용액을 중력하에서 초당 3 방울씩 떨어뜨리면서 전도도계의 전도도값을 기록하여, 그림 2 의 용액의 전도도 vs 적정시간의 그림을 얻었다.

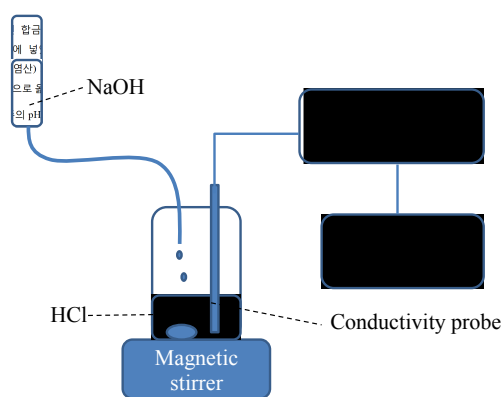


그림 1. 전도도법 적정의 모식도

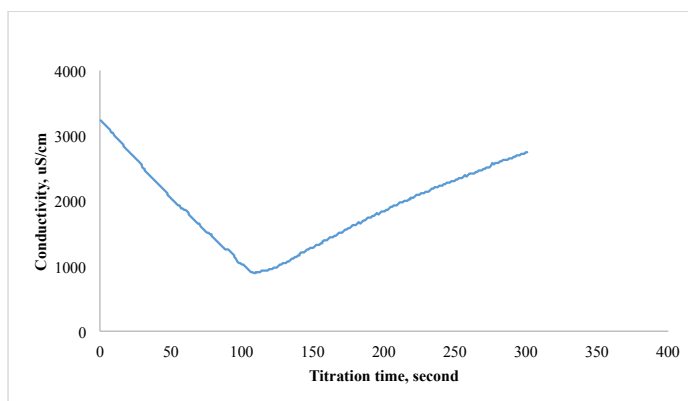


그림 2. 초기부피 HCl 25.00 cm³ 용액의 전도도 vs 적정시간 그래프.

12.1) 최저점 전후의 적정곡선의 기울기가 다른 이유를 설명하시오.

12.2) NaOH 용액 한 방울의 부피가 0.029 cm³ 이고 최저점이 108 초 일 때, HCl의 농도를 계산하시오.

문제 13. 금속합금 속 구리와 아연의 적정

주성분이 구리와 아연인 합금의 금속 조성을 분석하였다. 2.300 g 의 합금 시료를 250 cm³ 삼각플라스크에 넣었다. 폼후드 안에서 이 삼각플라스크에 혼합 산용액 (고농도 질산과 고농도 염산) 5.00 cm³ 을 첨가하여 합금을 녹였다. 이 용액을 250 cm³ 부피플라스크에 정량적으로 옮긴 후 증류수를 이용하여 부피를 맞추었다.

시료 용액 25.00 cm³ 분주의 pH 를 5.5 로 조절한 후, 1-(2-pyridineazo)-2-naphthol (PAN) 을 지시약으로 0.100 mol dm⁻³ EDTA 용액으로 적정하였다. 0.100 mol dm⁻³ EDTA 용액 33.40 cm³ 을 첨가하였을 때 지시약의 색변화가 관찰되었다.

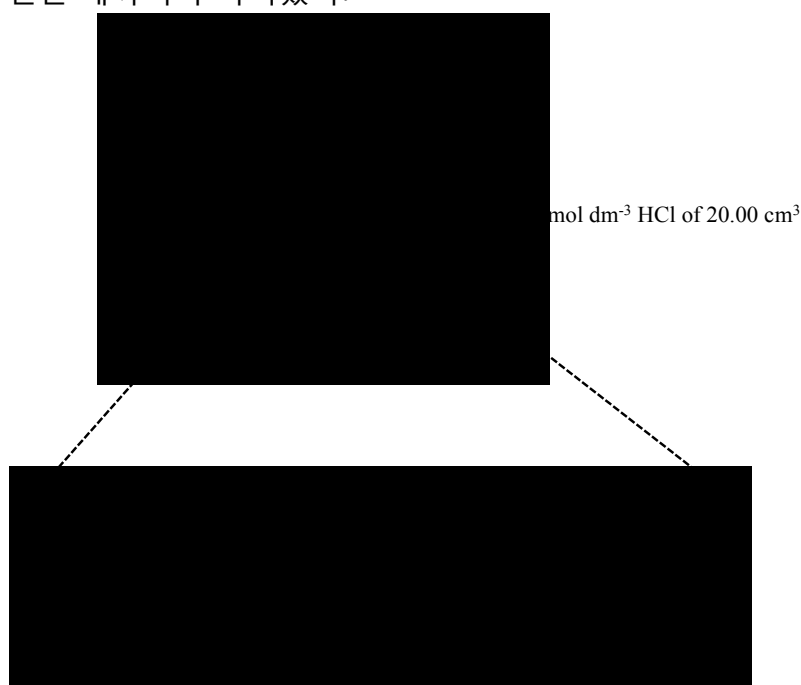
또 다른 시료 용액 25.00 cm³ 분주의 pH 를 중성으로 조절하고 과량의 KI 와 섞었다. 혼합 용액을 거른 후, 이 분주를 녹말 지시약을 사용하여 0.100 mol dm⁻³ 싸이오황산 소듐 용액으로 적정하였다. 종말점까지 29.35 cm³ 의 싸이오황산 소듐 용액이 소모되었다. $K_{SP}(CuI) = 1.1 \times 10^{-12}$ 이다.

13.1) 합금이 질산 및 염산과 반응해 산화되며 용해되는 반응식(들)을 쓰시오.

13.2) 합금을 이루는 구리와 아연의 %w/w 농도를 구하시오.

문제 14. 분광광도법을 이용한 철의 정량 분석

철이 생체의 위에서 소화되는 과정을 탐구하기 위해, 다음과 같은 실험을 수행하였다. 잘 건조되고 균일하게 가루로 만든 0.4215 g 의 영양보충제를 정확하게 무게를 달아 준비한 후, 10 cm³ 의 물과 섞고, 6 mol dm⁻³ HCl 을 가하여 pH 2.0 으로 맞추고, 펩신(pepsin)용액(16% w/v) 0.375 cm³ 를 첨가하였다. 이 용액을 0.01 mol dm⁻³ HCl 을 가하여 부피를 12.50 cm³ 로 만들었다. 이 혼합용액을 고정된 부피를 가진 투석주머니(dialysis bag)에 정량적으로 옮기고, 투석주머니를 0.01 mol dm⁻³ HCl 20.00 cm³ 용액에 2 시간동안 담겼다. 위에서의 소화로 방출되는 철은 투석주머니 내부와 외부의 농도가 동일할 때까지 투석되었다.



영양보충제가 위 소화를 거친 후 생성되는 철을 정량분석하기 위하여, 철(II)과 착화제(complexing agent, L)의 착화합물을 형성한 후 pH 5.0 에서 비색법 실험을 수행하였다. 형성된 ML_3 착화합물은 520 nm 에서 빛을 흡수하였다. 이 파장에서 M 과 L 은 빛을 흡수하지 않는다. 가시광선대에서 철(II)는 빛을 흡수하지 않고, ML 착화합물은 X nm 에서 몰흡광도(molar absorptivity) $50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 값으로 빛을 흡수한다. 한편 ML_2 착화합물은 Y nm 에서 몰흡광도 $200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 값으로 빛을 흡수한다.

14.1) 단계별 상수들인 K_1 , K_2 , K_3 는 착화합물이 형성되는 각 단계에 대한 형성상수 이다.

(i) 평형상태 용액의 X nm 에서 흡광도(1.0-cm 큐벳)는 0.400 이다. 이 용액은 $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 의 M 과 $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 의 L 도 포함하고 있다. ML 의 단계별 형성상수 (K_1)를 구하시오.

(ii) 다음으로 L 을 이 용액에 첨가하였다. 평형상태에서 이 용액의 Y nm 에서 흡광도(1.0-cm 큐벳)는 0.400 이었다. 이 용액은 $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 의 ML 과 $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 의 L 도 포함하고 있다. ML_2 의 형성에 대한 단계별 형성상수(K_2)를 구하시오.

(iii) 과량의 L 존재하에 모든 철은 ML_3 형태로 존재한다.

아래의 표를 이용하여 질문에 답하시오.

[M], mol dm^{-3}	[L], mol dm^{-3}	흡광도 (520 nm), 광경로 (b) = 1 cm
6.25×10^{-5}	2.20×10^{-2}	0.750
3.25×10^{-5}	9.25×10^{-5}	0.360

- 착화합물 ML_3 의 몰흡광도 (ϵ)를 계산하라.
- 착화합물 ML_3 의 총 형성상수 (K_f) 를 계산하시오.
- 착화합물의 단계별 형성상수 (K_3)를 계산하시오.

14.2) CHN 원소분석에서 착화제 (L)은 80% C, 4.44% H, 15.56% N 으로 구성된 것이 밝혀졌다. 이 화합물의 물질량은 180 g 이다. L의 분자식을 구하시오.

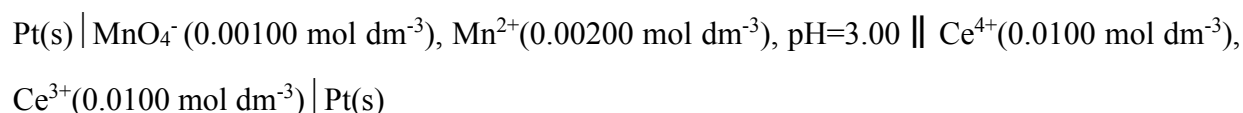
14.3) Fe^{2+} 착화합물들인 ML , ML_2 , ML_3 는 팔면체 구조를 이루고 있다. (세 착화합물 각각의 이성질체들은 완벽한 팔면체 구조라고 가정할 것) ML_3 의 d 오비탈 갈라짐(d-orbital splitting)의 그림을 그리시오. 각 Fe^{2+} 착화합물들의 모든 가능한 이성질체들을 그리시오. 세가지 위 착화합물들을 Δ_o (결정장 갈라짐, crystal field splitting)의 크기순으로 나열하고 설명하시오. (분광화학적 계열: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- \approx \text{SCN}^- < \text{F}^- \approx \text{유레아(urea)} < \text{ONO}^- \approx \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{피리딘(pyridine)} \approx \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{o-phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- \approx \text{CO}$)

14.4) 투석이 가능한 철(투석주머니 바깥의 철)의 농도를 구하기 위하여, 투석주머니 바깥의 용액 5.00 cm^3 에 환원제를 첨가하여 용해된 모든 철을 철(II)로 만들었다. 다음으로 이 용액을 원하는 pH 로 맞춘 후, 과량의 착화제(L)을 첨가하고 증류수와 부피플라스크를 이용하여 50.00 cm^3 가 되도록 희석하였다. 이 용액의 520 nm 에서 흡광도는 0.550 이었다. 투석이 가능한 철의 농도를 계산하시오. (mg dm^{-3}).

14.5) 영양보충제의 모든 철이 생체내 위에서 완전히 소화된다고 가정하라. 영양보충제 1.0000 g 에 함유된 철의 질량(mg)을 계산하시오.

문제 15. 기본 전기화학

아래의 전기화학 셀을 보시오.



관련된 환원 반쪽반응은 아래와 같다.



15.1) 이 전기화학 셀에 대한 균형화학반응식을 적으시오. 이 화학반응에 대한 E°_{cell} 과 K 를 계산하시오.

15.2) 문제 15.1 에서 Ce^{4+} 5.0 mg 이 소모되었을 때 전기화학 셀에 흐른 전하량(Coulomb)을 계산하시오.

15.3) 위에 표현된 전기화학 셀의 셀전압을 계산하시오.

문제 16. 농도 계산

16.1) CuCl_2 1.345 g 을 31.9 g dm^{-3} CuSO_4 용액 50.00 cm^3 와 섞은 후 0.01 mol dm^{-3} HCl 용액으로 500 cm^3 의 부피가 되도록 제조한 용액의 구리 농도는? (mol dm^{-3})

16.2) 문제 16.1 의 용액 25.00 cm^3 를 취하여 NaOH 로 pH 8.0 으로 맞추고 100.0 cm^3 부피가 되도록 제조했을 때 침전이 생기는지 혹은 생기지 않는지를 계산하시오.

Note: $K_{\text{SP}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 4.8 \times 10^{-20}$

문제 17. 불안정한 루이스 쌍에 의한 작은 분자의 활성화

전자 주개 및 받개는 각각 루이스 산과 루이스 염기로 불린다.

17.1) Trispentafluorophenylborane 은 올레핀 중합의 루이스 산으로 잘 알려져 있다. Boron trichloride 와 bromopentafluorobenzene 으로부터 trispentafluorophenylborane 을 합성하는 반응을 제안하시오.

17.2) 입체장애는 루이스 산과 루이스 염기 간의 결합 형성을 방해한다. $B(C_6F_5)_3$ 와 $PH(t-Bu)_2$ 의 반응으로부터 만약 쯔비터 이온(zwitterion) 생성물만을 얻을 수 있다면 얻어진 불안정한 루이스 쌍의 구조를 제안하시오. (참고문헌: Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.)

17.3) 문제 17.2 에서 얻어진 쯔비터 이온(zwitterion)과 Me_2SiHCl 간의 반응을 제안하시오.

17.4) 수소 기체 환경 하에서 $B(C_6F_5)_3$ 와 $P(t-Bu)_3$ 가 반응하여 얻어진 생성물의 구조를 보이시오.

17.5) 만약 수소 기체(H_2) 대신 HD 를 사용하였을 시 가능한 모든 생성물을 나타내시오.

17.6) 에틸렌 기체 환경 하에서 $B(C_6F_5)_3$ 와 $P(t-Bu)_3$ 의 반응으로 얻어지는 유일한 생성물의 구조를 그리시오.

17.7) 만약 17.6 문제의 반응이 일산화질소 기체 환경에서 일어났을 경우 예상되는 생성물의 구조를 그리시오.

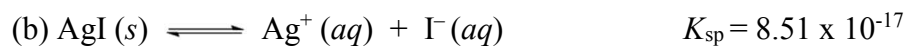
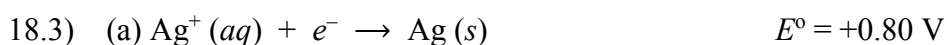
17.8) 이산화탄소 기체 환경 하에서 $B(C_6F_5)_3$ 와 $P(t-Bu)_3$ 의 반응으로 얻어지는 유일한 생성물의 구조를 그리시오.

문제 18. 요오드화 은

구름 씨 뿌리기(cloud seeding)로 알려진 비균질 핵형성(heterogeneous nucleation) 과정으로 얻어진 베타-요오드화 은(β -AgI)의 결정구조는 얼음의 결정구조와 비슷하다. 베타-요오드화 은은 밝은 노란색 고체이며 wurtzite 구조를 갖는다.

18.1) 고체상태의 요오드화 은이 햇빛에 노출되면 급속히 거무스름해진다. 검게 변한 고체에서 은의 산화상태는 무엇인가?

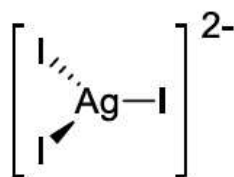
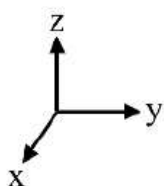
18.2) AgF, AgCl, AgBr, AgI 의 용해도 경향은?



주어진 정보로부터 $[\text{AgI}_3]^{2-}$ 의 표준환원전위를 구하시오.

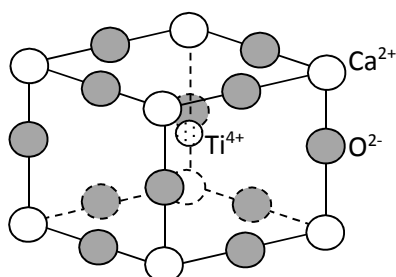
18.4) $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2[\text{AgI}_3]$ 염은 대략적인 삼각 평면 구조의 삼요오도 은(I) 이온 ($[\text{AgI}_3]^{2-}$)을 포함하고 있다. $[\text{AgI}_3]^{2-}$ 의 구조는 아래와 같다. (참고문헌: Bowmaker, G. A.; Camus, A.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 727-731.)

은의 d 오비탈 결정장 갈라짐 모식도(crystal field splitting diagram)를 그리고 적절히 전자들을 채워 나타내시오.



문제 19. 페로브스카이트(Perovskite) 구조

페로브스카이트 광물은 아래 그림과 같이 Ca^{2+} 와 O^{2-} 이온들이 ccp 배열을 이루고 Ti^{4+} 이온이 틈새 구멍을 차지하는 입방단위세포 형태로 결정화한다.



19.1) 위의 단위세포(unit cell)를 기초로 한 페로브스카이트의 실험식은 무엇인가?

19.2) ccp 단위세포(unit cell) 안에는 각 형태에 따라 얼마나 많은 구멍이 존재하는가?

19.3) 문제 19.2 답으로부터 Ti^{4+} 이온이 차지하고 있는 틈새 구멍의 형태는 무엇인가?

문제 20. 양자수와 원자 궤도

20.1) 다음의 각 양자수 세트는 궤도(orbital)로서 허락되지 않는다. 그 이유를 설명하시오?

	n	l	m_l	m_s
(i)	1	1	0	+1/2
(ii)	3	1	-2	-1/2
(iii)	2	-1	0	+1/2

20.2) 다음 각각의 양자수를 갖는 부껍질(subshells)을 나타내시오.

(i) $n = 6, l = 2$

(ii) $n = 4, l = 3$

(iii) $n = 6, l = 1$

20.3) 다음 각각의 부껍질에 존재하는 궤도(orbitals)의 수는?

(i) $3d$

(ii) $n = 5, l = 3$

(iii) $n = 3, l = 0$

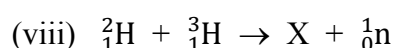
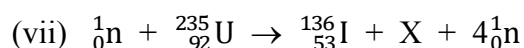
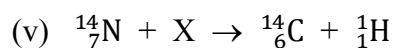
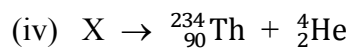
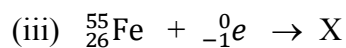
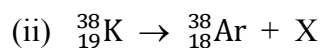
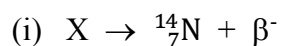
문제 21. 요오드의 방사성과 핵반응식

21.1) I-131 의 반감기(half-life)는 8 일이다. 만약 새로이 제조된 I-131 용액의 농도가 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 일 때

(i) 두 번의 반감기를 거친 후 I-131 의 농도는 얼마인가?

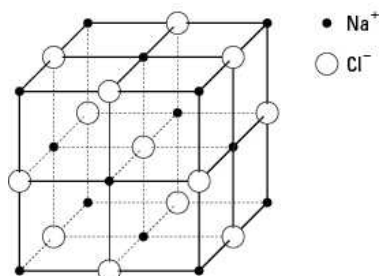
(ii) 40 일 이후의 I-131 의 농도는 얼마인가?

21.2) 다음 각각의 핵반응식의 X 를 구하여라.



문제 22. 염화소듐(NaCl)의 구조와 화학

22.1) NaCl의 단위세포(unit cell)는 아래그림과 같다.



- (i) Na⁺와 Cl⁻ 이온의 배위수는 각각 얼마인가?
- (ii) 단위세포(unit cell)는 몇 개의 화학식 단위(formula units)로 이루어져 있는가?
- (iii) 만약 NaCl 단위세포의 한 변의 길이가 560 pm 이고 NaCl의 화학식량이 58.5 g·mol⁻¹ 라면, NaCl의 밀도는 얼마인가?

22.2) NaCl은 Na(s)와 Cl₂(g)의 반응으로부터 제조할 수 있다.



- (i) Na 원자의 원자가 전자(valence electrons)에 대한 n 과 l 값은 각각 무엇인가?
- (ii) Na 원자와 Cl 원자의 크기와 Na⁺ 이온과 Cl⁻ 이온의 크기를 각각 비교하라.
- (iii) Cl₂ 분자의 루이스 구조(Lewis structure)를 그려라.
- (iv) NaCl의 격자에너지(lattice energy)를 계산하시오. 단 Na(s)의 승화 엔탈피 ($\Delta H_{\text{sublimation}}$)는 107 kJ·mol⁻¹ 이고 Na의 첫 번째 이온화 에너지(IE_1)는 496 kJ·mol⁻¹ 이고 Cl의 첫 번째 전자친화 에너지(EA_1)는 349 kJ·mol⁻¹ 이다.

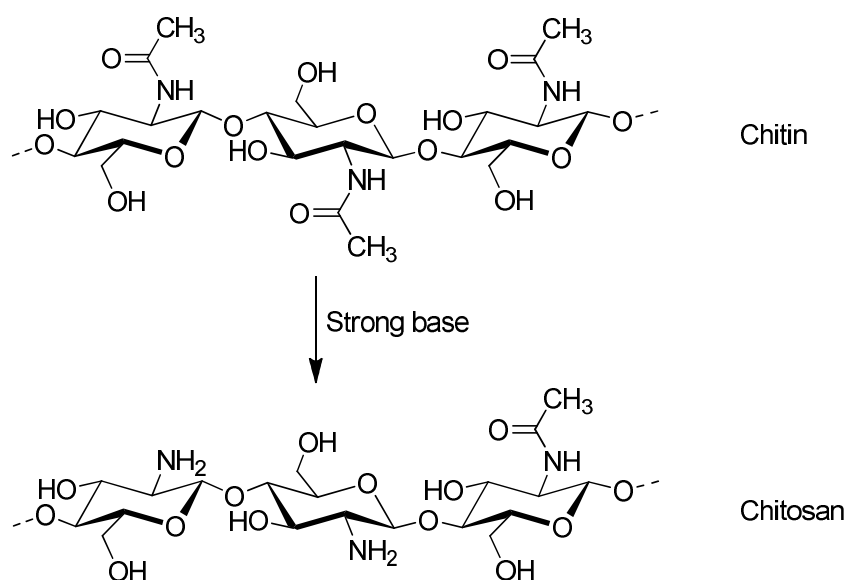
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 의 결합 해리에너지(dissociation)는 $244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Cl 의 전자친화도 (Electron Affinity)는 $-349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이다.

22.3) NaCl 의 화학:

- (i) $\text{NaCl}(aq)$ 과 $\text{Br}_2(l)$ 간의 반응식을 쓰시오.
- (ii) $\text{NaCl}(aq)$ 과 $\text{AgNO}_3(aq)$ 간의 알짜 이온 반응식을 쓰시오.
- (iii) NaCl 을 불꽃에 놓았을 때 불꽃의 색깔은 무엇인가?

문제 23. 새우껍질에서 유래된 천연 킬레이트제

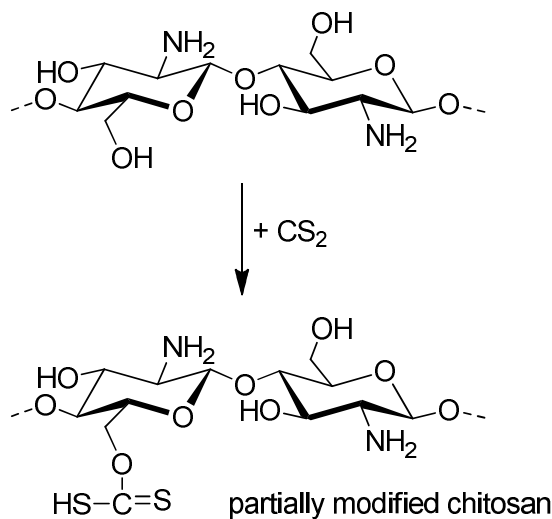
키토산(Chitosan)은 β -(1-4)-연결된 D -글루코사민(β -(1-4)-linked D -glucosamine glucosamine, 탈아세틸 단위(deacetylated unit))과 N -아세틸- D -글루코사민(N -acetyl- D -glucosamine, 아세틸 단위 (acetylated unit))으로 구성된 선형 다당류(linear polysaccharide)이다. 이것은 새우나 다른 갑각류(crustaceans)의 키틴(chitin) 껍질을 수산화소듐과 같은 강염기를 처리하여 만든다. 강 염기에 의한 키틴의 탈아세틸화는 아래와 같이 부분적으로 아세틸화된 키토산을 생성한다:



키토산은 균에 의한 감염을 막는데 도움을 주고, 와인의 변질을 막거나, 피부를 통한 약물의 전달에 도움을 주거나, 출혈을 감소시키는데 적용하거나, 항균제로서 사용하는 등 다양한 목적에 사용될 수 있다. 환경적 측면에서, 키토산은 효과적인 금속 이온 흡착체로 사용될 수 있다. Cu(II), Hg(II), Pb(II) 및 Zn(II) 이온에 대한 키토산의 흡착능(adsorption capacities)은 키토산 1g 당 각각 79.94, 109.55, 37.2, 47.15 mg 이다.

23.1) 금속 이온에 대한 완전히 탈아세틸화된 키토산의 적절한 결합 위치를 제안하시오.

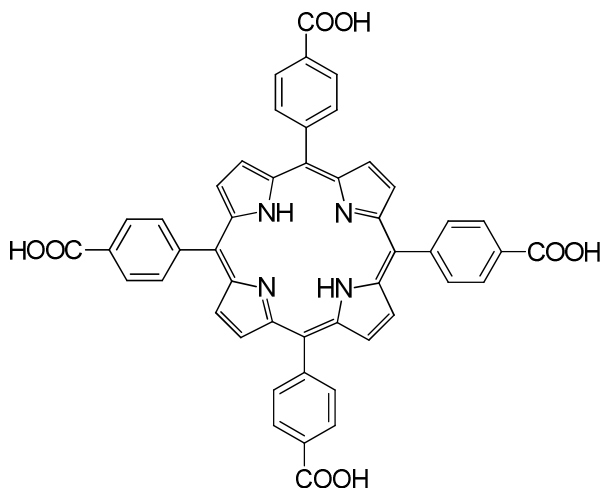
Pb²⁺ 이온에 대한 키토산의 선택성은 아래 나타난 구조와 같이 키토산을 CS₂로 변조시킨 부분적으로 변조된 키토산[partially modified chitosan (PMCS)] 을 이용하여 증대시킬 수 있다.



이 때, Pb²⁺ 이온에 대한 흡착능(adsorption capacity)은 키토산 1g 당 37.2 mg 에서 156.0 mg 으로 증가 한다 (Wang, N.; Zheng, P.; Ma, X. *Powder Technol.* **2016**, *301*, 1-9.)

23.2) Pb²⁺ 이온에 대한 키토산의 가장 적절한 결합 위치를 제안하고, 그에 해당하는 적절한 위치와 Pb²⁺ 간의 결합을 나타내시오. 이때, PMCS 의 Pb²⁺에 대한 흡착능의 증가 이유를 설명하시오.

금속이온에 대한 키토산의 선택성을 증가시키기 위해, *meso*-tetra(*p*-carboxyphenyl)porphyrin 과 같은 염료를 키토산 매트릭스에 화학적으로 결합시킨다. 두 개의 산성 양성자가 제거되면, 네 개의 질소 원자가 금속 이온과 결합할 것이다. 금속 이온의 두 개의 축상 자리(axial sites)는 일반적으로 물 분자와 결합하여 팔면체 배위화합물을 형성한다. 각각의 금속 이온은 가시광 범위에서 특징적인 최대 흡수 파장을 갖는다.



23.3) 만약 약 양성자 산(weak protonic acid)을 촉매로 사용하였을 시 나타나는 *meso*-tetra(*p*-carboxyphenyl) porphyrin 과 키토산 사이의 결합을 제시하시오.

23.4) 만약 키토산-포피린 흡착제(chitosan-porphyrin adsorbent)에 의해 Fe^{2+} 이온이 흡착되었을 때, 배위화합물의 구조를 그리고 제안된 배위화합물의 대략적인 d-오비탈 갈라짐에 대해 예측하시오.

문제 24. 화합물 분석과 연관화학

M 과 Cl_2 간의 반응으로 유일하게 M_xCl_y 생성물을 얻었다. 아래 결과는 다양한 반응 조건하에서 얻어진 표이다.

M (mol)	Cl ₂ (mol)	Product (g)
0.20	0.80	26.7
0.30	0.70	40.0
0.40	0.60	53.3
0.50	0.50	44.4
0.60	0.40	35.6
0.70	0.30	26.7
0.80	0.20	17.8

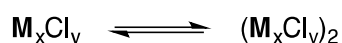
24.1) M_xCl_y 의 화학식은 무엇인가? M 원자는 무엇인가?

24.2) 각각의 반응에 대한 균형화학반응식(balanced chemical equations)을 쓰시오

(i) M_xCl_y 의 완벽한 가수분해 반응

(ii) $M_xCl_y + H_2SO_4$

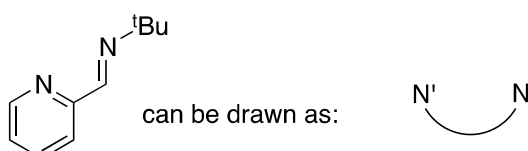
24.3) 특정 온도에서, M_xCl_y 는 이합체(dimer)와 평형을 이루고 있다.



이합체의 화학 구조를 그려라.

문제 25. 팔면체 Fe 배위화합물의 이성질 현상

$Fe(N,N')_2Cl_2$ 는 아래 나타낸 구조인 중성 알파-이미노피리딘 두 자리 결합(bidentate) 리간드(α -iminopyridine (N,N') ligands) 두 개를 포함하는 팔면체 구조를 가지고 있다.



25.1) $\text{Fe}(\text{N},\text{N}')_2\text{Cl}_2$ 의 가능한 모든 이성질체를 그리시오.

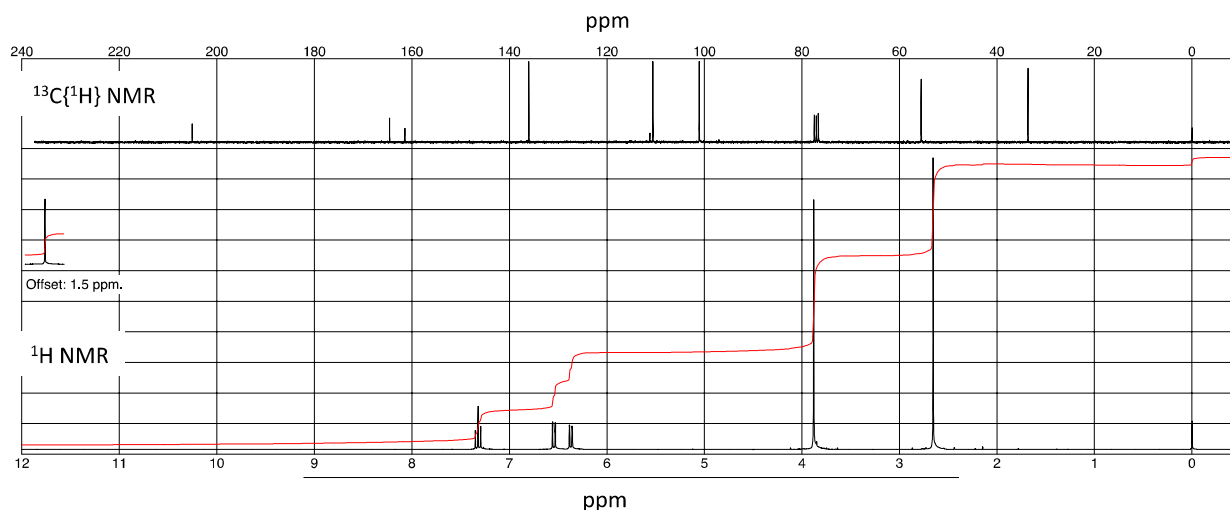
25.2) $\text{Fe}(\text{N},\text{N}')_2\text{Cl}_2$ 의 이성질체 중 어떤 이성질체가 광학적 활성을 갖는가?

문제 26. 화학양론과 구조결정

화합물 A는 세 가지 원소 C, H, O만으로 이루어져 있다. 표준상태하에서 A는 물질량 166.2 g mol^{-1} 의 노란색고체이다. 무게로는 A는 28.9% O 그리고 65.0% C을 가지고 있다.

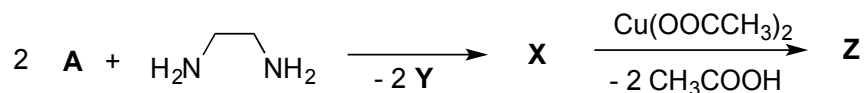
26.1) A의 화학식을 결정하여라.

26.2) A는 분자내 수소결합을 가지는 페놀 작용기를 가진다. A의 CDCl_3 에서 얻은 ^1H 과 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼들은 아래와 같다. 문제 26.1의 답에 기초하여 A의 화학식을 그리고, 분자내 수소결합을 나타내어라.



**NMR data were obtained from Sigma-aldrich.com.*

26.3) 아래의 반응식에서 X, Y 그리고 Z의 화학구조식을 그리시오.

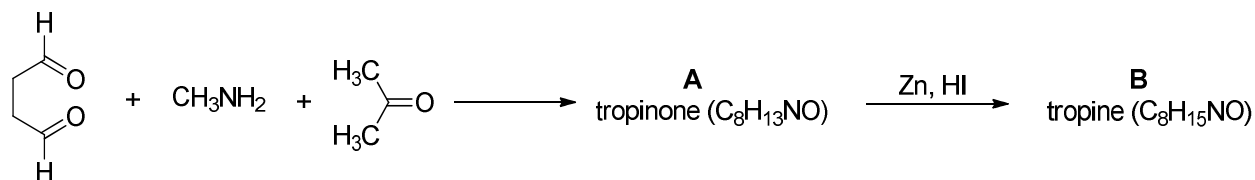


문제 27. 에트로핀

어떤 종류의 신경작용 물질과 살충제 독성을 치료하기 위해 에트로핀이라는 유기화합물을 이용한다. 이 화합물은 트로핀과 트로픽산으로부터 한단계 반응으로 합성할 수 있다.

27.1) 트로핀은 아래 도식과 같이 만들 수 있다. 이 합성의 첫번째 반응은 “이중 맨니시 반응”이다 (로빈슨, 1917).

화합물 **A** 와 **B** 의 구조식을 쓰시오.



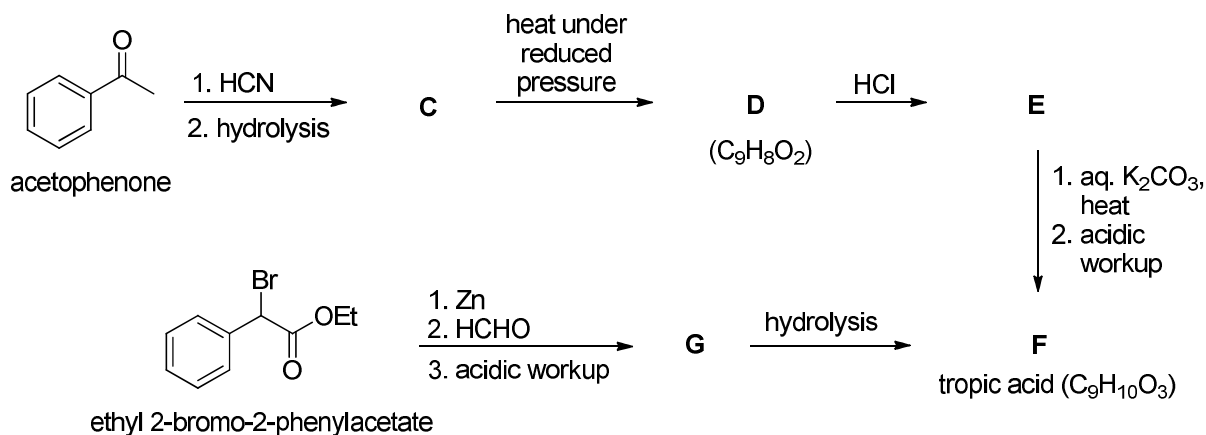
27.2) 트로픽산은 아세토페논과 HCN의 반응 후 가수분해, 제거, 첨가와 친핵체 치환반응으로 만들 수 있다 (맥켄지와 워드, 1919). 이 합성에서 HCl을 이용한 친전자 첨가 반응은 마르코니코프 법칙을 따르지 않으며 안티- 마르코니코프 생성물(**E**)를 얻었다.

트로픽산은 에틸 2-브로모-2-페닐 아세테이트와 파라포름알데히드로부터 단 세 단계로 합성할 수 있다 (페르노, 1950). 트로픽산 (**F**)의 NMR 데이터는 아래에 주어진 것과 같다.

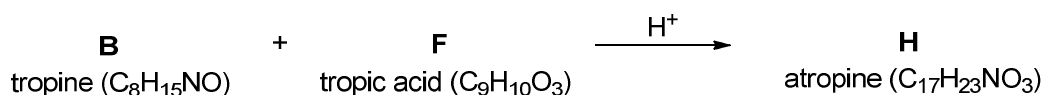
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.76-3.83 (2H, m), 4.80 (1H, dd, $J = 8.1$ Hz), 7.21-7.30 (5H, m) and 2 broad peaks at ~ 5 ppm and ~ 12 ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ 55.9, 65.1, 128.5, 129.2, 129.7, 137.9, 176.1

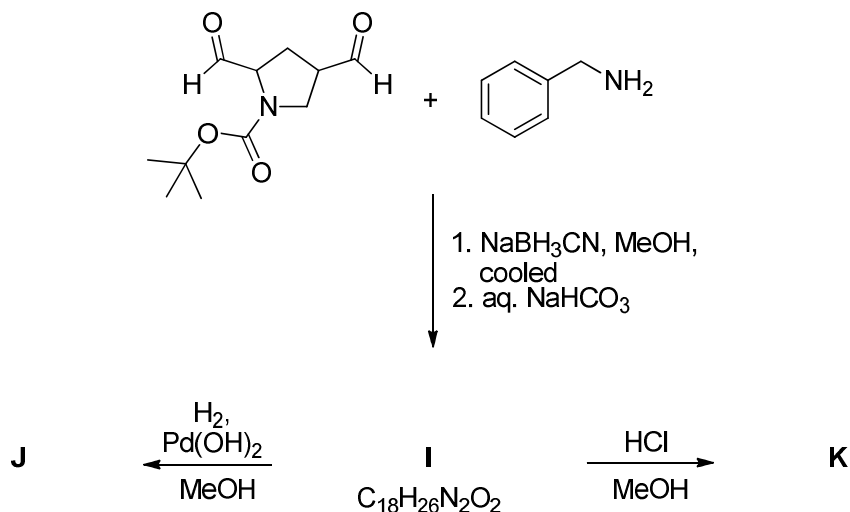
아래 모식도에 있는 C-G의 구조식들을 그리시오.



27.3) 트로핀이 산조건에서 트로픽산과 결합하면 에트로핀이 생성된다. 에트로핀의 구조식을 그리시오.



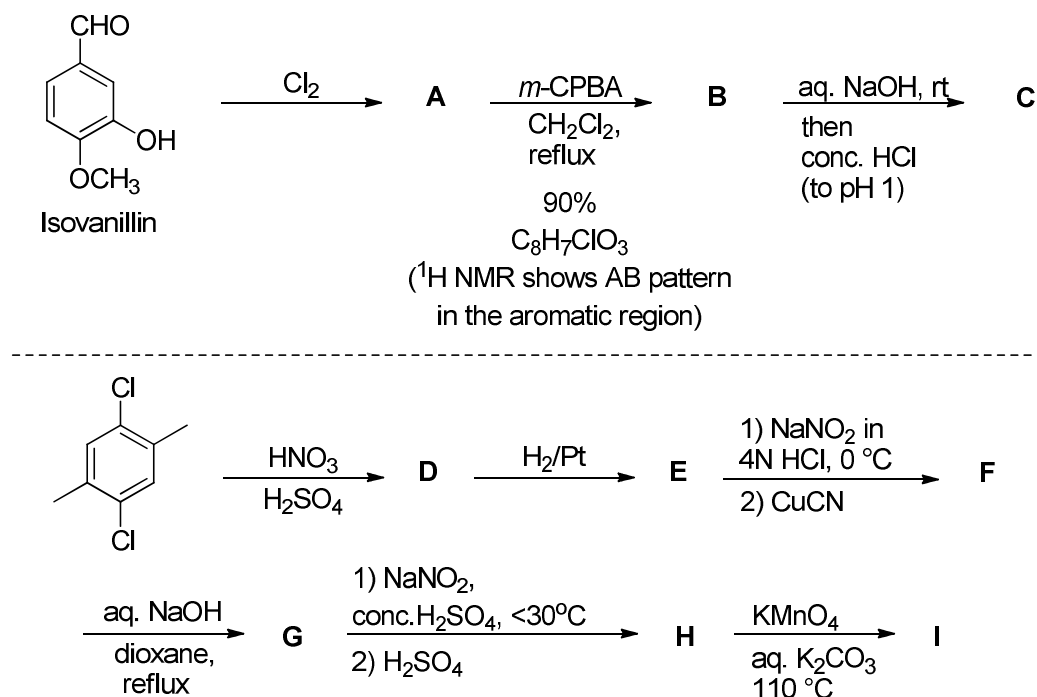
27.4) 아래 반응들의 주생성물들을 예상하시오. 화합물 I의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 0-80 ppm에서 9개의 시그널들을, 120-140 ppm에서 4개의 시그널들을, 그리고 155 ppm에서 한 개의 시그널을 보인다. 화합물 J의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 0-80 ppm에서 8개의 시그널들을, 120-140 ppm에서 4개의 시그널을 보인다.



문제 28. 형광마커들을 위한 구성체들의 합성

생리활성 화합물들에 결합된 중요한 형광마커로 사용되어온 카복시-기능화된 프로레센(fluorescein) 염료들은 M.H. Lyttle 과 동료들이 개발한 진보된 합성경로를 바탕으로 합성할 수 있다. (Lyttle, M. H.; Carter, T. G.; and Cook, R. M. *Org. Proc. Res. Dev.* **2001**, 5, 45–49).

이 합성단계들에서 두 가지 다른 전구체들 (C와 I)이 필요했고 다음 경로를 통해 합성되었다.

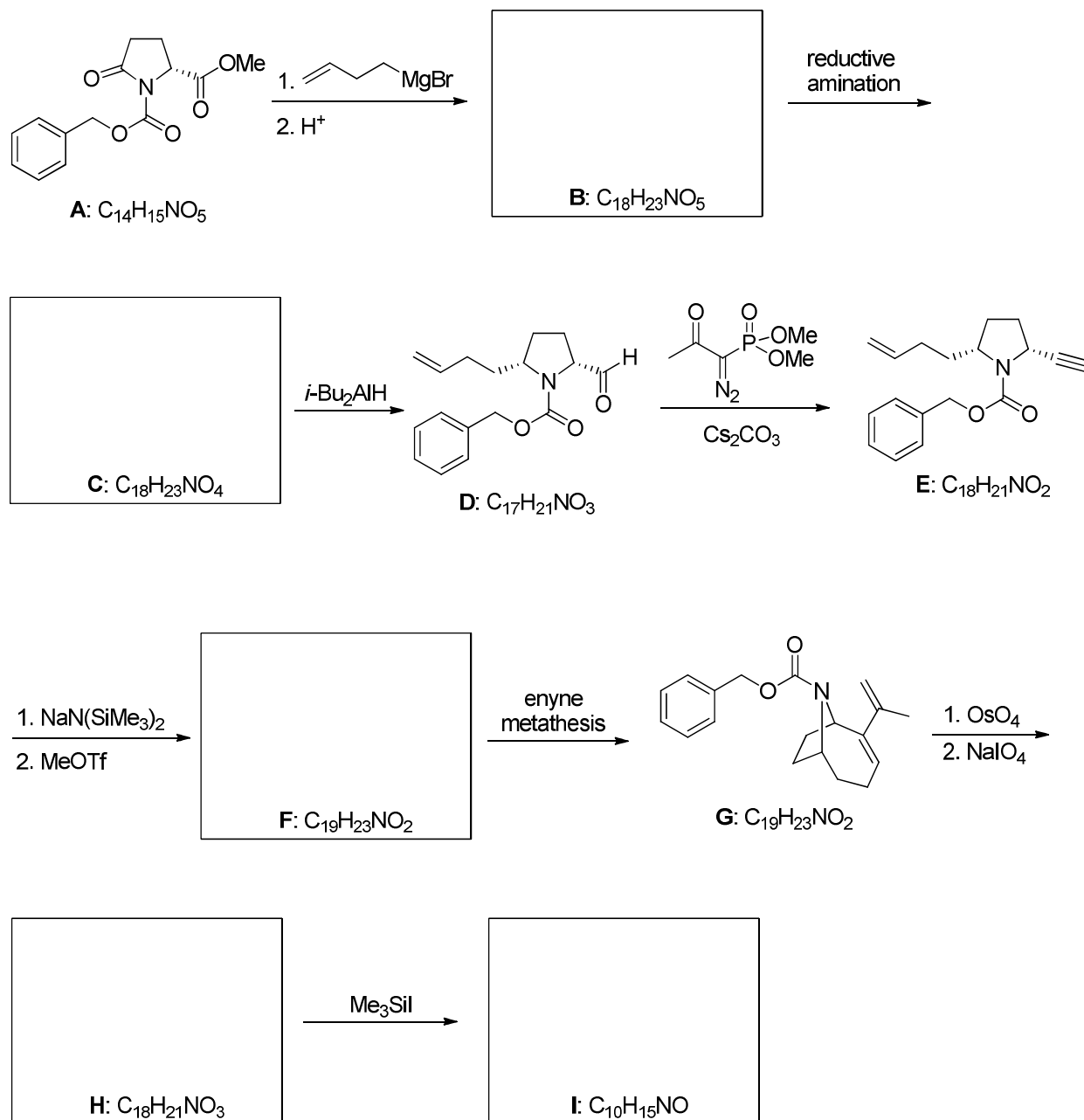


화합물 A-I 가 무엇인지 밝히시오.

문제 29. 아나톡신- α 의 합성

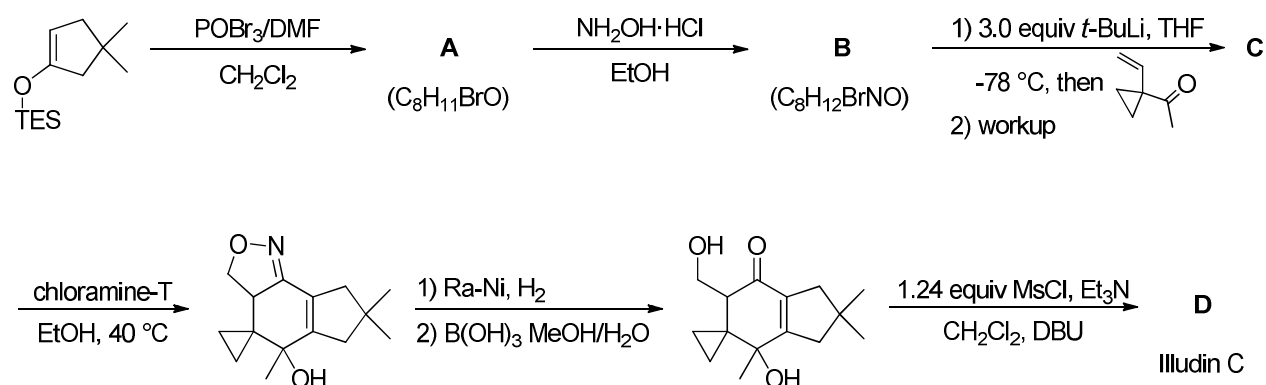
아나톡신- α (I)는 호흡마비에 의한 사망에 이르게 하는 급성 신경독성을 가진 이차 아민 알칼로이드다. 이 화합물은 전세계에서 발견되는 몇 가지 다른 종들의 남세균(cyanobacteria)으로부터 생성된다. 2004 년에 Jehrod B. Brennehan 과 Stephen F.

Martin 은 상업적으로 살 수 있으며 화합물 A 로 전환되는 D-메틸 파이로글루타메이트 (D-methyl pyroglutamate)로부터 간결한 합성을 보고하였다. 주어진 박스에 있는 B, C, F, H 와 I 의 구조식을 그리시오.



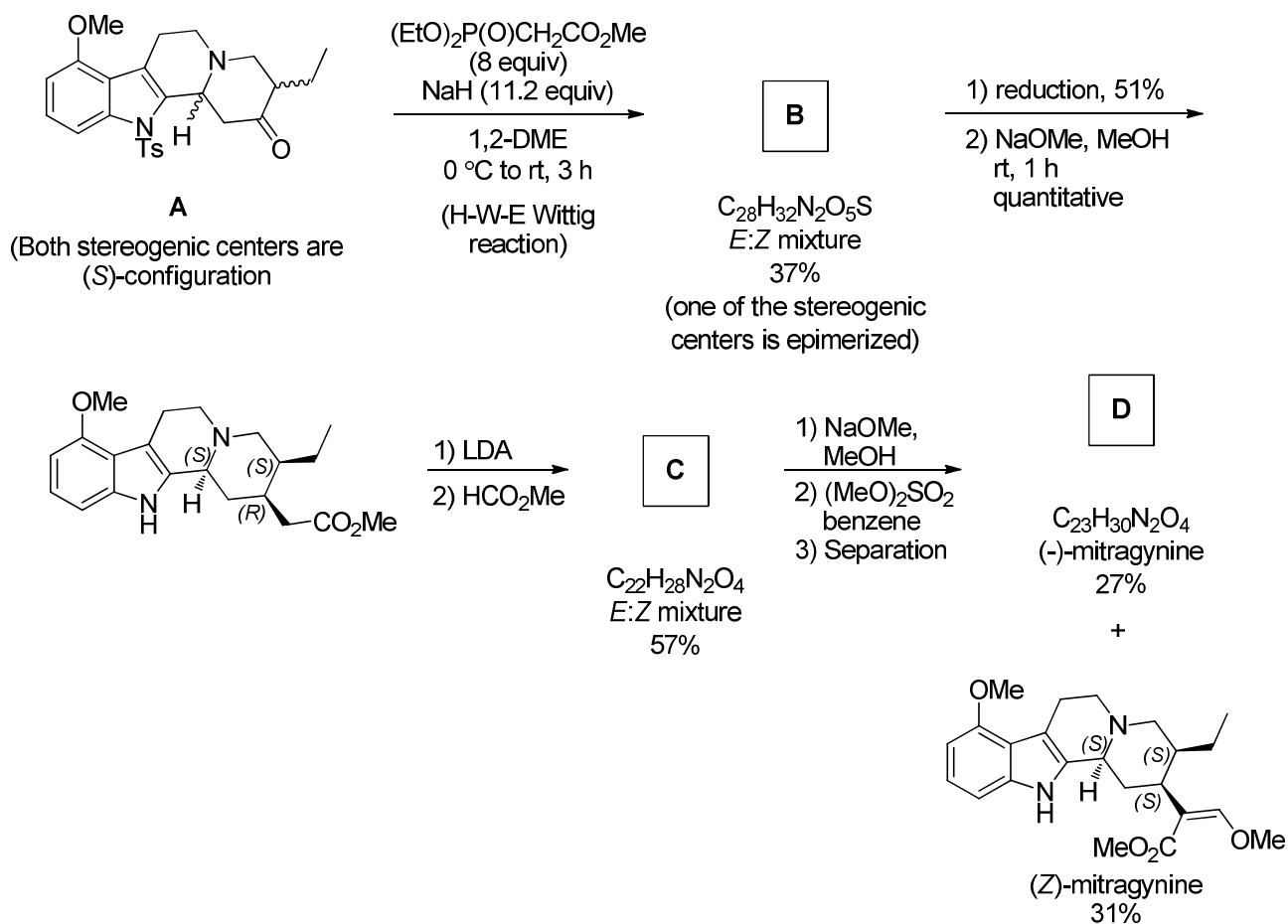
문제 30. 일루딘 C의 전합성

세스퀴테르펜 일루딘(sesquiterpene (\pm)-illudin) C의 합성과정에서 C, R. L. Funk는 중간구조체 C를 아래의 짧은 합성으로 만들 수 있었다 (Aungst, Jr., R. A.; Chan, C.; Funk, R. L. *Org. Lett.* **2001**, 3, 2611–2613.) 화합물 C로부터 아래에 보여진 것과 같이 합성을 실행하였다. A, B, C와 D의 정확한 구조를 그리시오.



문제 31. μ -오피오이드 수용체(MOR) 작용약의 전합성

통증 관리 연구에 있어 μ -오피오이드(μ -opioid) 수용체는 특정 작은 분자들과 상호작용하는 중심신경시스템(central nervous system)에 있어서 중요한 단백질 타겟이 되어 왔고 그러므로 환자들에게 있어 통증을 완화시킬 수 있을 것으로 생각 되었다. 그러나 이 타겟을 연구하기 위해서 이들 화합물들을 가지고 있어야 한다. 자연은 그 연구에 사용될 수 있는 이 작은 분자들의 중요 공급원이 되어 왔다. 또한, 통증을 줄여주는 것으로 알려진 식물들에 있는 모체 화합물들과 함께 합성유도체들도 그 연구를 위해 유사한 중요성을 가진다. 동남아시아의 식물 *Mitragyna speciosa*(태국에서는 Kratom으로 알려짐)에서 발견되는 중요 알칼로이드이며 Sames와 그 동료들 (Kruegel, A. C.; Gassaway, M. M.; Kapoor, A.; Váradi, A.; Majumdar, S. Filizola, M.; Javitch, J. A.; and Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6754–6764)에 의해 합성된 mitragynine과 유도체들에 대한 최근의 약리학적인 평가들에서 보면 그 물질들은 전합성을 통해 얻을 수 있었다. 아래 계획도에 간단한 합성이 보여지고 있다.

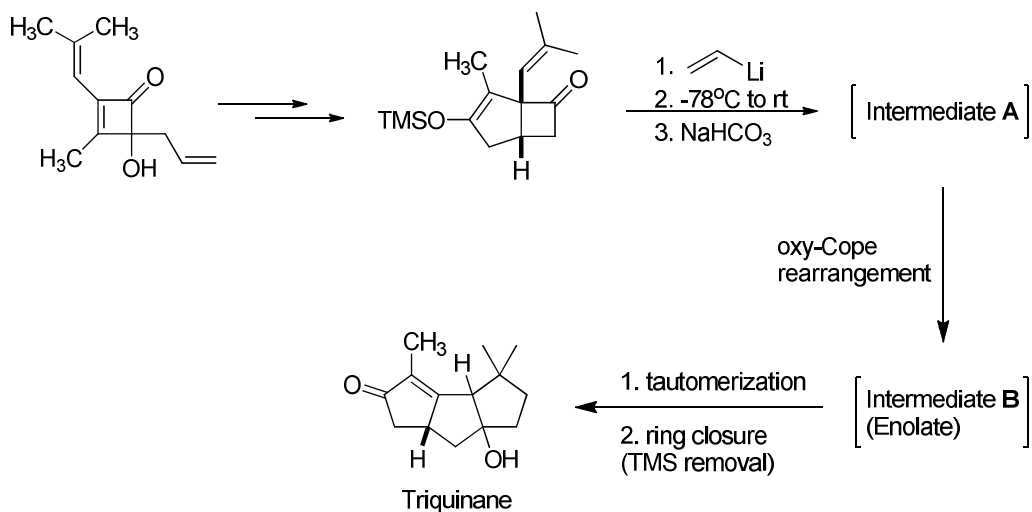


31.1) 화합물 A의 정확한 구조를 그려라.

31.2) 정확한 입체구조를 가진 화합물 B-D를 그려라.

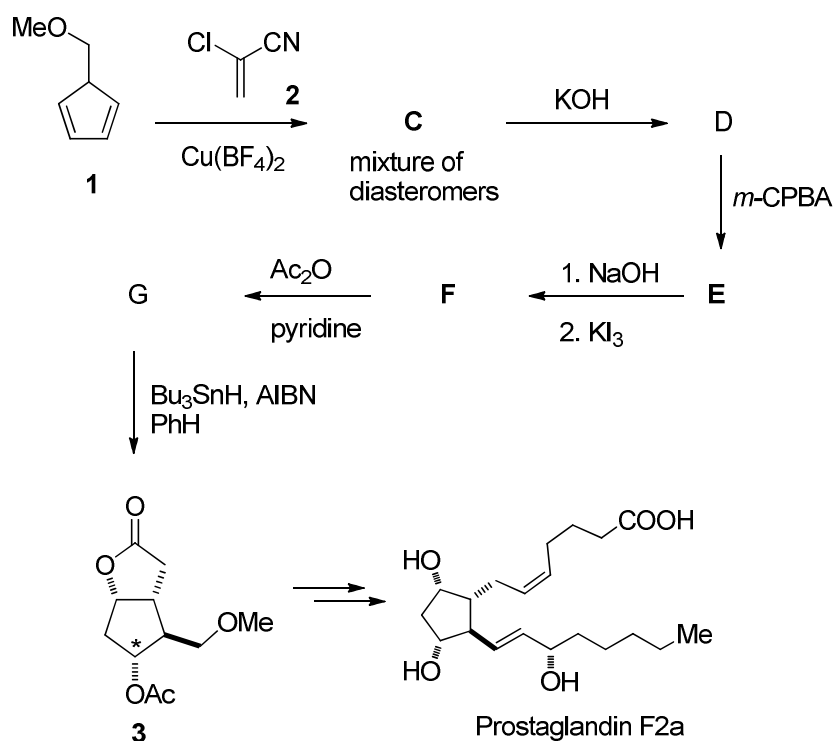
문제 32. 페리싸이클릭 반응

32.1) 입체를 조절하는 방식으로 복잡한 유기분자의 골격을 생성하는 데 일련의 페리싸이클릭(pericyclic) 반응들을 사용할 수 있다. 예를 들면 아래에 나타난 것과 같이 무어 등의 연구자들은 해당하는 사이클로부테논(cyclobutenone)으로부터 트리퀴란(triquinane) 유도체들의 합성을 보고하였다 (*J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6905).



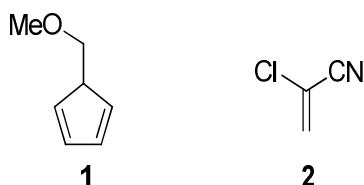
중간체 A 와 B 의 구조를 제안하시오.

32.2) 프로스타그란딘의(prostaglandin) 합성에 있어 코리 등의 연구자들은 아래에 보여지는 것과 같이 고리화 부가반응을 중요단계로 그리고 일련의 화학적 전환법을 사용해서 싸이클로펜틸(cyclopentyl) 구조 주변의 입체구조들을 조절하였다 (*J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5675.).



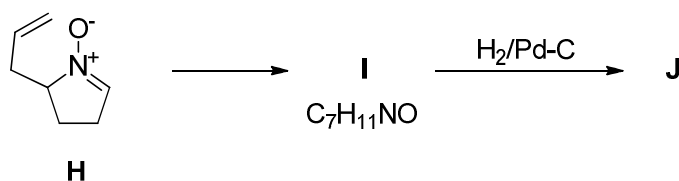
(i) 정확한 상대적 입체화학 구조를 가진 화합물 **C-G** 의 구조를 밝히시오.

(ii) 화합물 **3** 에 별표로 표시된 탄소가 있다. 이 표시된 탄소가 화합물 **1** 또는 **2** 의 어느 곳의 탄소에 해당하는 지를 주어진 구조에서 별표로 표시하시오.



(iii) 만약 한 학생이 화합물 **3** 을 화합물 **1** 과 **2** 로부터 위의 합성법에 의해 합성했다면 그 학생은 얼마나 많은 구조이성질체인 화합물 **3** 을 얻게 될까?

32.3) 1,3-쌍극자 고리부가반응은 헤테로고리구조를 만드는 강력한 도구이다. 예를 들면 화합물 **H** 는 가열할 경우 분자내 [4+2]- 고리부가반응이 진행되어 화합물 **I** 를 생성시킨다. 화합물 **I** 의 약한 N-O 결합은 촉매수소화 반응으로 환원시켜 화합물 **J** 로 전환되게 된다.



(i) 화합물 **I**와 **J**의 구조들을 제안하시오

(ii) 이 반응에 라세믹 화합물(racemic mixture) **H** 가 사용되었다고 했을 때 화합물 **J** 의 모든 가능한 구조이성질체들을 그리시오.

문제 33. 입체중심이 없는 입체이성질체

축키랄성(axial chirality)은 분자가 입체중심(stereogenic center)이 없으나 키랄 축(axis of chirality)을 가지는 특별한 경우의 입체 이성질체이다. 키랄 축은 공간 배열을 차지하는 치환체들의 세트가 거울상과 겹칠 수 없는 경우의 축을 이야기한다.

축키랄성을 위해서는

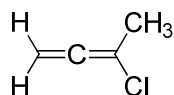
- i 회전에 안정한 축과,
- ii 양쪽 축들에 다른 치환체들의 존재

라는 두 가지 조건들이 필요하다.

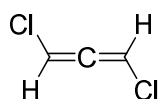
축키랄성은 아릴-아릴 결합의 회전이 제한을 받는 경우, 예를 들면 biphenyl, binaphthyls 등의 회전 장애를 가진 바이아릴 화합물들에서 가장 잘 관찰 된다. 어떤 알린(allene) 화합물들도 또한 축키랄성을 보인다.

33.1) 주어진 구조들에서 각 화합물들의 거울상을 3-D 로 그려라. 그들이 카이랄인지 아닌지를 대칭면을 사용해서 결정하여라.

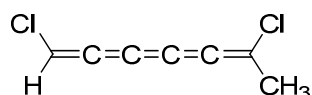
(i)



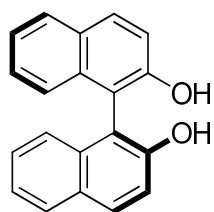
(ii)



(iii)

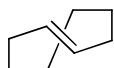


(iv)

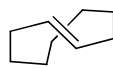


33.2) 중간크기의 고리인 트랜스-싸이클로알킨(*trans*-cycloalkenes)들은 광학이성질체들이 존재한다. 예를 들면 트랜스-싸이클로옥틴(*trans*-cyclooctene)은 그들을 분리할 수 있고 상온에서 이성질체들이 안정하다. 반면에 트랜스-싸이클로노닌(*trans*-cyclononene)은 역시 분리할 수 있으나 0°C 에서 반감기가 약 4 분으로 라세미화가 일어난다.

- (i) 트랜스-싸이클로옥틴(*trans*-cyclooctene)과 트랜스-싸이클로노닌(*trans*-cyclononene)의 거울상들을 그려라



trans-cyclooctene



trans-cyclononene

- (ii) 왜 트랜스-싸이클로노닌은 트랜스-싸이클로옥틴보다 더 라세미화가 빠르게 일어나는지 설명하시오.

Part 2. 실험 문제

안전수칙과 규정

IChO 에서 적용하는 규정

안전

1. 실험 동안, 학생들은 실험복을 입고 보안경을 착용하여야 한다. 실험복은 가져온 것을 쓰고, 다른 보호 장구는 주최측에서 제공할 것이다.
2. 액체를 취급하기 위해 피펫별브나 피펫필러가 제공될 것이다. 입으로 피펫을 빠는 것은 엄격히 금지된다.
3. 급성독성물질(GHS 위험물코드 H300, H310, H330)의 사용은 엄격히 금지된다. 일반 독성 물질의 사용이 권장되지는 않지만, 특별한 주의 하에 허용될 수 있다. GHS 위험물코드 H340, H350, H360 (알려진 돌연변이 유발물질, 발암물질, 기형 유발물질)은 어떤 상황하에서도 사용해서는 안 된다. (이 코드의 정의는 부록 B 참조)
4. 학생들의 안전 및 시약의 취급, 폐기에 관한 자세한 권고사항은 부록 A 1, A 2, B 에 나와 있다.

부록 A 1: 실험실 학생들을 위한 안전 수칙

부록 A 2: IChO 주최국을 위한 안전수칙 및 권고사항

부록 B 는 위험표지 정보와 GHS(화학물질에 대한 분류 및 국제 조화 시스템) 분류, IChO 에서 사용하는 물질들의 분류 및 표지 등을 포함한다.

문제 P1. 음료의 아스코르브산(Ascorbic acid)과 시트르산(Citric acid)의 정량분석

일반적인 태국의 날씨는 덥고 습해서 불쾌함과 피로감을 준다. 그래서 물이나 음료수를 섭취해서 기분전환과 식욕을 되찾기도 한다. 이러한 목적의 다양한 종류의 음료수를 태국에서 구매할 수 있다. 음료수의 주성분은 감미료, 유기산, 무기염류, 색소, 향료등이다. 이러한 성분들은 기본적으로 맛과 질감을 향상시킨다.

이 실험에서 여러분은 두 번의 적정 실험을 통하여 음료시료에 함유된 아스코르브산 ($C_6H_8O_6$) 과 시트르산($C_3H_5O(COOH)_3$) 을 정량분석 할 것이다.

A) 산화환원적정을 통한 아스코르브산의 적정

B) 산염기 적정을 통한 전체 산농도의 결정

Source: S. B. Sigmann and D. E. Wheeler, *J. Chem. Educ.*, **2004**, *81*, 1479.

시약들(Chemicals)

0.001 mol dm⁻³ KIO₃

1 mol dm⁻³ HCl

0.5% w/v 녹말 용액

0.1 mol dm⁻³ NaOH*

0.5% w/w 페놀프탈레인 지시약

KI

시료 (1.28x10⁻³ mol dm⁻³ 아스코르브산과 6.76x10⁻² mol dm⁻³ 시트르산 함유)

초자류(Glasswares)

2 뷰렛

50 cm³ -부피 피펫

10 cm³ -부피 피펫

피펫 밸브

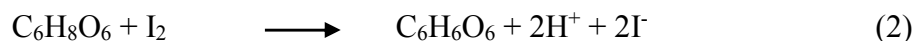
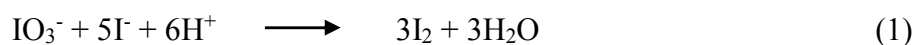
6 삼각 플라스크

* 이 용액은 표준화를 통해 정확한 농도를 구해야 한다. 표준화는 potassium hydrogen phthalate, KHP를 사용할 것.

A) 산화환원 적정을 통한 아스코르브산의 농도 측정

1. 0.001 mol dm⁻³ KIO₃ 를 뷰렛에 채운다.
2. 시료용액 50.00 cm³ 분주를 피펫을 이용하여 삼각 플라스크로 정량적으로 옮긴다.
이 삼각 플라스크에 KI 1 g, 1 M HCl 용액 5 cm³, 0.5 % 녹말 용액 3 cm³ 를 첨가한다.
3. 즉시 0.001 mol dm⁻³ KIO₃ 로 적정한다.
4. 푸른색 녹말- I₃⁻ 착물이 형성되는 것으로 종말점을 확인한다.
5. 추가로 시료용액 50.00 cm³ 분주를 이용하여 2 번 반복 실험을 수행한다.

아스코르브산의 양은 KIO₃ 로 적정하여 측정할 수 있다. 반응식은 아래의 (1)-(4)으로 나타낼 수 있다.



(푸른색)

(i) 다음 테이블을 완성하시오.

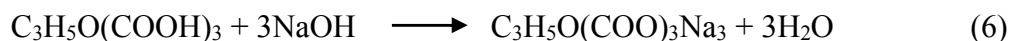
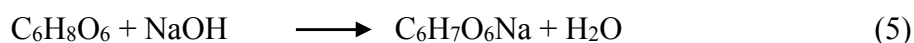
적정실험 횟수	1	2	3
뷰렛의 초기 부피, cm ³			
뷰렛의 최종 부피, cm ³			
소모된 KIO ₃ 부피, cm ³			

(ii) 시료 100 cm³ 당 아스코르브산의 mg 을 계산하시오.

B) 산염기 적정을 통한 전체 산농도의 측정

1. 시료 용액 10.00 cm³ 분주를 피펫을 이용하여 삼각 플라스크로 정량적으로 옮긴다.
2. 페놀프탈레인 지시약 2-3 방울을 첨가한다.
3. 뷰렛의 NaOH 용액을 삼각 플라스크에 천천히 넣으면서 적정한다.
4. 종말점에서 지시약의 색이 무색에서 분홍색으로 변화한다.
5. 추가로 시료용액 10.00 cm³ 분주를 이용하여 2 번 더 반복실험을 수행한다.

NaOH 로 적정하여 시료의 전체 산농도를 측정한다. 반응식은 아래 (5)-(6)으로 나타낼 수 있다.



(i) 아래의 테이블을 완성하시오.

적정 횟수	1	2	3
뷰렛의 초기 부피, cm ³			
뷰렛의 최종 부피, cm ³			
소모된 염기용액 부피, cm ³			

(ii) 반응한 수산화이온의 몰수를 계산하시오.

빨셈으로 구한 시트르산의 양은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} & \text{중화된 NaOH 몰수 (전체 산)} - \text{중화된 NaOH 몰수 (아스코르브산)} \\ & = \text{중화된 NaOH 몰수 (시트르산)} \end{aligned}$$

(iii) 시료 100 cm³ 당 시트르산의 g 을 계산하시오.

문제 P2. 크롬과 망간의 분광광도법을 통한 정량분석

비어의 법칙에 의하면, 두 용질이 반응하지 않을 때 총 흡광도는 각 용질의 흡광도의 합이다.

$$A_{total}^{\lambda 1} = A_X^{\lambda 1} + A_Y^{\lambda 1}$$

$$A_{total}^{\lambda 2} = A_X^{\lambda 2} + A_Y^{\lambda 2}$$

$A_{total}^{\lambda 1}$ 과 $A_{total}^{\lambda 2}$ 는 각각 파장 $\lambda 1$ 과 $\lambda 2$ 에서의 흡광도이고, A_X 와 A_Y 는 두 용질 각각의 흡광도이다.

시약들(Chemicals)

0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄

0.01 mol dm⁻³ KMnO₄

0.01 mol dm⁻³ K₂Cr₂O₇

기기(Instrument)

가시광 분광광도계(Visible Spectrophotometer)

조자류(Glasswares)

2.00 cm³ 피펫 (2)

10.00 cm³ 피펫 (2)

50.00 cm³ 부피 플라스크 (13)

피펫 밸브

A) KMnO₄ 와 K₂Cr₂O₇ 의 몰 흡광계수의 측정

- 표준 0.01 mol dm⁻³ KMnO₄ 용액을 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 용액과 50.00 cm³ 부피 플라스크를 이용하여, 0.5 x 10⁻⁴, 1.0 x 10⁻⁴, 2.0 x 10⁻⁴, 5.0 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ 의 표준농도를 가지는 KMnO₄ 용액들을 제조하라.
- 표준 0.01mol dm⁻³ K₂Cr₂O₇ 용액을 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 용액과 50.00 cm³ 부피 플라스크를 이용하여, 2.0 x 10⁻⁴, 3.0 x 10⁻⁴, 4.0 x 10⁻⁴, 6.0 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ 의 표준농도를 가지는 K₂Cr₂O₇ 용액들을 제조하라.
- 440 nm 와 545 nm 에서 모든 용액의 흡광도를 기록하라.

KMnO ₄ (mol dm ⁻³)	흡광도 (A) (440 nm)	흡광도 (A) (545 nm)	몰 흡광계수 (440 nm)	몰 흡광계수 (545 nm)
0.5 x 10 ⁻⁴				
1.0 x 10 ⁻⁴				
2.0 x 10 ⁻⁴				
5.0 x 10 ⁻⁴				
몰 흡광계수 (평균값)				

K ₂ Cr ₂ O ₇ (mol dm ⁻³)	흡광도 (A) (440 nm)	흡광도 (A) (545 nm)	몰 흡광계수 (440 nm)	몰 흡광계수 (545 nm)
2.0 x 10 ⁻⁴				
3.0 x 10 ⁻⁴				
4.0 x 10 ⁻⁴				
6.0 x 10 ⁻⁴				
몰 흡광계수 (평균값)				

B) 혼합 용액에 존재하는 KMnO_4 와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 농도의 측정

1. $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ KMnO_4 용액 5.0 cm^3 와 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액 5.0 cm^3 를 함유한 용액을 준비하라. (용액 A)
2. $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ KMnO_4 용액 5.0 cm^3 와 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액 5.0 cm^3 를 함유한 용액을 준비하라. (용액 B)
3. $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ KMnO_4 용액 5.0 cm^3 와 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액 5.0 cm^3 를 함유한 용액을 준비하라. (용액 C)
4. 440 nm 와 545 nm 에서 모든 용액의 흡광도를 기록하라.

용액	흡광도 (A) (440 nm)	흡광도 (A) (545 nm)
A		
B		
C		

각 용액에 존재하는 KMnO_4 와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 농도를 계산하라. (흡광도 실험치로부터 계산할 것)

용액	KMnO_4 (mol dm^{-3})	% error	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (mol dm^{-3})	% error
A				
B				
C				

문제 P3. “페로센화” 산화철 나노입자의 합성과 메틸렌 블루의 탈색에 대한 활성

페로센화(ferrocenated) 화합물은 페로센(ferrocene), 산화철, 그리고 사이클로펜타다이에닐(cyclopentadienyl) 라디칼을 포함하는 혼합물이다. 페로센화 화합물의 합성은 염기성 조건하에서 페로세니움(ferrocenium)의 분해를 통해 얻어질 수

있다. 페로센화 화합물의 사이클로펜타다이에닐 라디칼은 메틸렌 블루의 탈색에 활성종인 활성 산소종(reactive oxygen species)을 발생시킨다.

이 실험에서,

- 공침법(coprecipitation)을 이용해 페로센화 산화철 나노입자를 합성해야 하고,
- 페로센화 산화철을 이용하여 메틸렌 블루의 탈색과정을 분광학적 분석법을 이용하여 보여야 한다.

Chemicals(시약)

Ferric chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		De-ionized water 증류수
Ferrous chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)		Sodium hydroxide (NaOH)
Ferrocene	페로센	Barium chloride (BaCl_2)
Concentrated sulfuric acid	진한황산	Methylene blue 메틸렌 블루

Glasswares(초자류)

Round-bottomed flask, 250 cm^3	등근플라스크	Beaker, 25 cm^3	비커
Beaker, 100 cm^3	비커	Beaker, 250 cm^3	비커
Erlenmeyer flask, 250 cm^3	삼각플라스크		
Volumetric flask, 250 cm^3	부피 플라스크		
Graduated cylinder, 10 cm^3	눈금 실린더		
Graduated cylinder, 100 cm^3	눈금 실린더		
Test tubes	시험관		
Pasteur pipets and rubber bulb	파스퇴르 피펫과 고무벌브		
Magnetic bars	자석막대	Stirring rods	젓개
Evaporation dish	증발접시	Centrifuge tubes	원심분리관
Aluminum foil	알루미늄 호일		

Instruments(기계, 장비)

Stirrer	교반기	4-digit balance	네 자리 저울
pH meter	pH 측정기	Centrifuge	원심분리기
Oven	건조기	Visible Spectrophotometer	가시광 분광기

페로센화 산화철 나노입자의 합성법

1. 페로세니움 용액을 형성하기 위해 페로센 6.84 g 에 진한 황산 0.5 cm³ 을 첨가하라. 이 실험은 흙 후드에서 수행하시오.
2. 페로세니움 용액을 5 cm³ 의 증류수에 첨가하고 30 분간 교반하시오.
3. 염화철(II) 사수화물 1.55g 과 염화철(III) 육수화물 4.15g 을 80 cm³ 의 증류수에 녹인 혼합 용액을 제조하시오.
4. 제조된 혼합 용액을 푸른색 페로세니움 용액에 첨가한 후 1 시간 동안 교반하시오.
5. 포화된 NaOH 용액을 용액의 pH 가 12 가 될 때까지 천천히 첨가하시오.
6. 4500 rpm 에서 20 분간 원심 분리하여 오렌지색 침전물을 얻으시오.
7. 증류수로 침전물을 세척하시오. 이때, BaCl₂ 용액으로 검사하여 황산 이온이 완벽히 씻겼는지 확인하시오.
8. 100 °C 에서 1 시간 동안 오렌지색 고체를 건조하시오. 이때, 최종 얻어진 페로센화 산화철의 무게를 기록하고 수득률(yield)을 계산하시오.

메틸렌 블루의 탈색실험

1. $9.97 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 농도의 메틸렌 블루 용액을 제조하시오.
2. 100 cm³ 부피의 메틸렌 블루 용액을 알루미늄 호일로 감싸진 250 cm³ 삼각플라스크에 넣으시오. 교반동안 이 플라스크는 암상자(dark box) 상태를 유지하시오.
3. 합성된 오렌지색 고체 0.100 g 을 메틸렌 블루 용액에 첨가하시오.
4. 5 분 간격으로 3 cm³ 부피의 혼합물을 취하시오.
5. 취한 혼합물을 4500 rpm 에서 3 분 동안 원심 분리하시오.
6. 투명한 상층 액을 취해 분광분석을 수행하시오.
7. 특정 파장에서 흡광도와 반응시간 간의 그래프를 그리시오.

페로센화 산화철과 비교시험을 위해 페로센 첨가 없이 위 실험을 반복하여 산화철을 합성할 수 있고 이를 이용한 메틸렌 블루의 탈색실험을 수행할 수 있다.

문제 P4. 아스피린의 합성

아스피린 또는 아세틸살리실릭산(ASA)은 진통, 해열 그리고 소염 작용을 하는 잘 알려진 의약이다. 그것은 비스테로이드성 소염제(NSAID)이다. 아스피린은 비가역적으로 COX 효소를 저해하여 혈소판 응집과 함께 열과 염증 조절 그리고 통증전달을 포함한 다양한 생리적인 반응들에 영향을 주는 프로스타그란딘(prostaglandins)과 트롬복산(thromboxanes)들의 생성을 감소시킨다.

이번 실험에서 당신은 다음과 같은 실험을 수행할 것이다

살리실산과 아세트산 무수물의 에스터화 반응을 통한 아세틸살리실릭산의 합성 수행

정제된 생성물의 수율 계산

얇은 막 크로마토그래피(TLC) 분석 수행

Chemicals 화학물질들

Acetic anhydride 아세트산 무수물	Ethyl acetate 에틸아세테이트
Concentrated H_2SO_4 (18 mol dm^{-3}) 진한황산	Hexane 헥산
Distilled Water 증류수	Ice (for an ice bath) 얼음 (얼음베스용)
Ethanol 에탄올	Salicylic acid 살리실산

Glasswares 초자들

Beaker, 100 cm^3 비이커

Buchner funnel 뷰흐너깔대기

Crystallizing dish (for a hot water bath and an ice bath) 결정화 접시

Erlenmeyer flasks, 125 cm³ and 250 cm³ 삼각플라스크

Filter paper 거름종이

Graduated cylinder, 25 cm³ 정량실린더

Pasteur pipet and rubber bulb 파스퇴르 피펫과 고무벌브

Stirring rod 젓개

Spatula 숟가락

Suction flask 감압플라스크

Capillary tube for TLC TLC 용 모세관

TLC plate on aluminum foil or glass supports and TLC jar 알루미늄막 또는 유리 TLC 판과 TLC 챔버

Instruments 기구들

Analytical balance (± 0.0001 g) 분석저울

Hotplate 핫플레이트

Water aspirator or vacuum pump 물 아스피레이터, 진공펌프

Stand and clamps 스탠드와 클램프

Procedure: 실험과정

1. 5.00 g의 살리실산을 무게를 재어 125 cm³ 삼각플라스크에 옮겨라. 무게를 기록해라.
2. 후드에서 7.0 cm³의 아세트산 무수물을 살리실산이 든 플라스크에 첨가해라.
3. 그 반응 플라스크에 진한황산 (18 mol dm⁻³) 8 방울을 주의해서 첨가해라.
4. 비커와 핫플레이트를 사용해서 뜨거운 물베스를 준비해라.
5. 그 플라스크를 물베스에 넣고 가열해라. 물이 끓기 시작한 후에 15분 더 가열해라.
6. 몇 분간 반응 플라스크를 식게 놓아두어라.
7. 주의하며 15.0 cm³의 상온의 물을 넣어라. 내용물이 잘 섞이게 플라스크를 휘저어라.

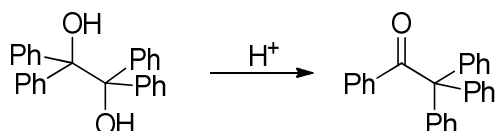
8. 반응플라스크를 얼음베스에 두어라. 생성물의 결정화가 끝날 때까지(약 15 분) 차게 두어라. 만약 결정들이 생기지 않으면 결정화를 유도하기 위해 막대젓개로 플라스크의 벽을 긁어라.
9. 뷰흐너 깔대기를 사용한 진공 거름을 통해 고체생성물을 모아라.
10. 뷰흐너 깔대기로부터 고체생성물을 250 cm³ 삼각플라스크로 옮겨라. 불순한 생성물을 에탄올과 물을 이용해서 재결정을 하여라.

재결정 방법: 미리 데운 에탄올을 첨가하여 생성물을 모두 녹여라. 용액을 가열하면서 물을 방울방울 첨가하고 저어주어라. 물을 용액이 뿌옇게 될 때까지 계속 가한다. 뿌옇게 된 용액에 뜨거운 에탄올을 천천히 방울씩 가해서 용액이 투명해질 때까지 넣는다. 가열을 멈추고 플라스크를 상온에서 조용히 식힌다. 결정들이 생겨야 한다. 결정들을 포함한 플라스크를 결정화를 완전하게 하기 위해 얼음-물베스에 가만히 둔다.

11. 결정화된 생성물을 뷰흐너깔대기를 이용한 진공거름을 통해 모은다.
12. 생성물을 건조시키고 무게를 기록하여 %수득율을 계산한다.
13. 정제된 생성물의 순도를 결정하기 위해 얇은 막 크로마토그래피(TLC)를 수행한다.

문제 P5. 벤조피나콜론의 합성

피나콜-피나콜론(pinacol-pinacolone) 재배열은 1,2-디올을 카보닐 화합물로 바꾸는 데 사용할 수 있다. 그 반응은 산성조건에서 일어난다. 이 실험에서는 산 촉매를 이용한 카르보양이온(carbocation) 재배열 반응을 이용하여 벤조피나콜(benzopinacol)을 벤조피나콜론(benzopinacolone)으로 전환할 수 있었다.



이 실험에서 당신은 다음의 실험들을 할 것이다.

산 촉매를 이용한 피나콜-피나콜론 재배열을 수행할 것이다.

정제된 생성물의 %수득율을 계산한다.

Chemicals 화학물질들

Benzopinacol 벤조피나콜

Ethyl acetate 에틸아세테이트

Glacial acetic acid 빙초산

Hexane 헥산

Iodine 아이오딘

Ice (for an ice bath) 얼음 (얼음베스용)

Silicone oil or alike for oil bath 실리콘오일 또는 유사한 오일베스

Glasswares 초자들

Beaker, 600 cm³ 비커 Round-bottomed flask, 100 cm³ 둥근플라스크

Buchner funnel 뷰흐너 깔대기 Reflux condenser 환류 컨덴서

Erlenmeyer flask, 125 cm³ 삼각플라스크 Stirring rod 젓개

Filter paper 거름종이 Suction flask 감압플라스크

Ice bath 얼음베스 Oil bath 오일베스

Graduated cylinder, 25 cm³ 정량실린더 Spatula 스패툴라

Magnetic bar or boiling chip 자석막대 또는 끓임쪽

Pasteur pipette and rubber bulb 파스테르 피펫과 고무벌브

Instruments 기구들

Analytical balance (± 0.0001 g) 분석저울

Hotplate stirrer 핫플레이트 젓개

Water aspirator or vacuum pump 물아스피레이터 또는 진공펌프

Stand and clamps 스탠드와 클램프

실험과정

1. 25 cm³ 의 빙초산과 0.1 g 의 아이오딘을 환류컨덴서를 연결한 100 cm³ 의 둥근플라스크에 넣어라.
2. 0.015 몰의 벤조피나콜을 첨가해라 (벤조피나콜은 이소프로필알콜과 벤조페논의 광화학반응으로 만들 수 있다, 부록 C 를 보아라).
3. 뜨거운 오일베스에서 10 분간 그용액을 환류해라.
4. 반응혼합물을 상온으로 식혀라.
5. 뷰흐너 깔대기를 이용한 진공거름으로 고체를 모아라. 불순한 생성물의 질량을 기록하라.
6. 에틸아세테이트와 헥산의 혼합물을 가지고 불순한 생성물을 재결정하여라 (재결정방법은 실험문제 P4 에 기술된 것과 유사한 방법이다)
7. 뷰흐너 깔대기를 이용한 진공거름으로 결정들을 모아라. 재결정된 생성물의 질량을 기록하라.
8. 생성물의 수득율을 결정하라.

부록

부록 A

A1: 실험실 학생들을 위한 안전 수칙

모든 학생들은 위험물질에 노출될 수 있다는 사실을 인지하여야 한다. 화학자는 모든 물질을 적절한 방법으로 다루는 방법을 배워야 한다. IChO 에 참가하는 학생들이 모든 시약의 위험을 알 수는 없지만, 대회 주최측은 모든 참가 학생들이 기본적인 안전 절차를 알고 있을 것이라고 가정할 것이다. 예를 들어, 대회 주최측은 학생들이 실험실 내에서 음식을 먹거나 음료수를 마시거나 담배를 피우거나 시약의 맛을 보는 일들이 엄격하게 금지되어 있다는 것을 안다고 가정할 것이다.

이러한 상식적인 안전수칙 이외에, 올림피아드에서는 아래에 기술하는 몇 가지 특별한 규칙을 준수해야 한다. 실험 시험 동안 안전 절차에 관련된 어떤 문제라도 학생들은 즉시 주변의 감독관에게 어떻게 대응해야 할 지를 물어보아야 한다.

개인 보호 장구와 관련된 규칙

1. 실험실에서는 언제나 보안경을 착용하고 있어야 한다. 학생들이 콘택트렌즈를 착용한다면, 그 위에 보안경을 착용해야 한다. 보안경은 주최측에서 제공할 것이다.
2. 실험복을 착용하여야 한다. 실험복은 학생들 스스로 준비한다..
3. 긴 바지와 발가락이 노출되지 않는 신발이 권장된다. 긴 머리와 헐렁한 옷은 잘 정돈하여 고정하여야 한다.
4. 입으로 피펫을 빠는 것은 엄격히 금지된다. 피펫 벌브나 피펫 필터가 제공될 것이다.

시약 취급 규칙

1. 위험 물질을 다루는 것에 대해서는 주최국에서 실험 시험 문제에 특별한 지시사항을 써 놓을 것이다. 모든 잠재적 위험 물질에는 GHS 표지를 붙여 놓을 것이다. 학생들은 이 표지를 인지하고 그 의미를 알아야 할 책임이 있다. (부록 B 참조)

2. 시약이나 화합물을 싱크대에 그냥 버려서는 안 된다. 주최측에서 제공한 폐기 규칙에 따라야 한다.

A2: IChO 주최국을 위한 안전수칙 및 권고사항

IChO 에 참석하는 모든 학생들은 적어도 실험실 안전에 대한 어느 정도의 경험을 가지고 있을 것이다. 하지만 국제 위원단(International Jury)과 주최국은 학생들의 안전과 복지를 주의 깊게 살펴야 할 의무를 가진다. 실험실 학생들의 안전수칙에서 본 것처럼 학생들은 그들 자신의 안전에 대한 책임을 갖는다. 다른 안전 문제는 실험 과제에 따라 해마다 조금씩 바뀐다. 이에 따라 주최측은 아래에 정리된 것들에 대한 의무를 가진다. 주최측은 실험의 안전 문제를 알기 위해 미리 실험 과제를 꼼꼼하게 수행해 보아야 한다. 이 과정은 IChO 참가자들과 비슷한 수준의 학생들에게 수행하도록 해 보는 것이 가장 좋을 것이다

부록 B

위험 경고 표지 및 위험 지정

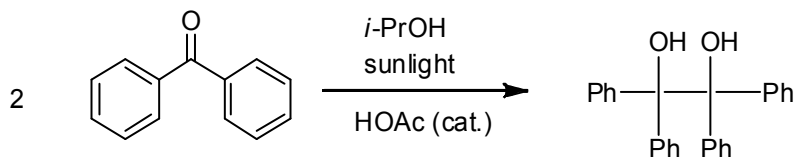
IChO 실험에서 사용되는 시약들은 UN 에서 개발한 GHS(화학물질에 대한 분류 및 국제조화 시스템) 표준에 따라 표지를 붙여야 한다. 주최국은 해당국의 법률에 근거한 GHS 시스템(그림문자나 위험 서식 등)이 있다면 이를 사용하여야 하고, 없다면 원본 GHS 지시사항(http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html)과 시약판매상의 GHS 서류를 사용하여야 한다

부록 C

벤조피나콜의 합성

Org. Synth. **1934**, 14, 8.

DOI: 10.15227/orgsyn.014.0008



실험과정

150 g (0.82 몰)의 벤조페논(benzophenone), 빙초산(glacial acetic acid) 한방울 그리고 665 g (850 cm³, 11 몰)의 이소프로판올 혼합물을 1L 둥근바닥플라스크에 넣고 45 °C로 데워준다. 그 플라스크를 꼭 끼는 코크로 잘 막아 닫고 철사로 고정시키거나 묶어 제자리에 두고 삼각대에 뒤집어서 고정시키고 직사광에 노출시킨다.

3~5 시간의 태양빛에 노출 후에 벤조피나콜의 결정들을 관찰할 수 있다; 8-10 일의 태양광 노출 후 (**Note** 참조), 벤조피나콜의 결정들이 완전히 생성되었다. 결정들이 든 플라스크를 얼음베스에서 냉각시켜 완전한 결정화를 시킨다.

결정생성물들을 뷰흐너깔대기를 이용한 진공거름으로 모은다. 결정생성물들을 적은 양의 이소프로판올로 씻고 공기 중에 건조시킨다. 이 생성물은 대부분의 목적들로 사용하기에 충분히 순수하다. 뜨거운 벤젠에 녹이고 거른 후 400 cm³의 뜨거운 리그로인(ligroin) (b.p. 90–100 °C)을 뜨거운 거른 액에 부어서 재결정 할 수도 있다. 얼음에서 식힌 후에 거를 경우 129–130 g의 정제된 생성물을 얻게 된다.

Note:

완전한 환원을 위해서 약 5 일간의 밝은 태양광 노출이 필요하다. 그 반응은 언제든지 중단하고 결정들을 걸러내고 거른 액을 더 노출시킬 수 있다.