

19<sup>th</sup> – 29<sup>th</sup> July, 2018

브라티슬라바, 슬로바키아

프라하, 체코

---

[www.50icho.eu](http://www.50icho.eu)

## 예비문제: 실험



# 50<sup>th</sup> IChO 2018

International Chemistry Olympiad  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

모든 것이 시작되었던 곳으로



## 목차

출제자 .....	2
고급 난이도 주제 .....	2
안전 .....	3
문제 P1. 금속 광석의 정량 .....	4
문제 P2. 탄산염질 암석의 정량 .....	8
문제 P3. 유기산의 확인 및 정량 .....	11
문제 P4. 화학 진동자의 활성화 에너지 .....	4
문제 P5. 화학 파면 (chemical wave front) 전파의 속도론 .....	19
문제 P6. 산성, 염기성, 중성 유기 화합물의 분리 .....	22
문제 P7. Meerwein-Ponndorf-Verley 환원 반응 .....	27
문제 P8. 의약품의 감미료로의 전환 .....	31



## 출제자

Ambroz Almássy	Comenius University in Bratislava
Iveta Kmentová	Comenius University in Bratislava
Elena Kulichová	Secondary Chemical School in Nováky
Pavel Májek	Slovak Technical University in Bratislava
Erik Szabó	Comenius University in Bratislava
Pavol Tarapčík	Slovak Technical University in Bratislava
Matej Žabka	Comenius University in Bratislava

### Edited by

Petra Ménová	University of Chemistry and Technology, Prague
Martin Putala	Comenius University in Bratislava

## 고급 난이도 주제

1. 유기 합성 테크닉: 박층크로마토그래피(TLC), 침전물 여과 및 건조
2. 섞이지 않는 용매를 이용한 추출

### Notes

실험 시험 동안 다음의 항목들을 하지는 않을 것이다:

- 녹는점 결정
- 회전증발농축기(rotary evaporator) 사용
- 분광기(spectrophotometer) 사용
- 습기에 민감한 화합물 다루기 (주사기와 풍선 사용 등)
- 칼럼 크로마토그래피(column chromatography)

Belousov–Zhabotinsky (BZ) 진동 반응에 대해 문제 P4 와 P5 를 헌정하는 것은 전적으로 기념적인 것이다. 학생들이 이 특별한 반응이나 다른 화학 진동자에 대한 훈련을 받는 것을 기대하지는 않는다.



## 안전

올림피아드 참가자는 화학 실험실에서 실험할 준비가 되어 있어야 하며 관련 규칙과 안전에 유의해야 한다. 주최측은 대회 기간 동안 부록 A에 있는 IChO 안전 규약을 엄격히 준수시킬 것이다.

실험 문제는 적절한 실험실에서 숙련된 감독 하에서만 진행되도록 만들어졌다. 각국마다 다른 안전과 폐기물에 관한 지침을 모두 심지는 않았다. 멘토는 문제를 적절하고 신중하게 적용시켜야 한다.

사용되는 물질의 GHS 유해성 문구(H-phrases)가 문제에 나와 있다. 그 의미는 아래와 같다.

### GHS 유해성 문구의 정의

#### 물리적 유해성 (Physical hazards)

- H225 인화성이 높은 액체와 증기 (Highly flammable liquid and vapour).
- H226 인화성이 있는 액체와 증기 (Flammable liquid and vapour).
- H228 인화성 고체 (Flammable solid).
- H271 화재나 폭발 유발 가능 (May cause fire or explosion); 강산화제 (strong oxidizer).
- H272 화재를 강하게 할 수 있음 (May intensify fire); 산화제(oxidizer).
- H290 금속 부식성 (May be corrosive to metals).

#### Health hazards

- H301 삼키면 유독함 (Toxic if swallowed).
- H302 삼키면 해로움 (Harmful if swallowed).
- H304 삼키거나 기도로 들어갔을 때 치명적 (May be fatal if swallowed and enters airways).
- H311 피부 접촉시 독성 (Toxic in contact with skin).
- H312 피부 접촉시 유해 (Harmful in contact with skin).
- H314 심각한 피부 화상과 눈 손상 유발 (Causes severe skin burns and eye damage).
- H315 피부 자극 유발 (Causes skin irritation).
- H317 알레르기성 피부 반응 유발 (May cause an allergic skin reaction).
- H318 심각한 눈 이상 야기 (Causes serious eye damage).
- H319 심각한 눈 자극 유발 (Causes serious eye irritation).
- H331 흡입시 독성 (Toxic if inhaled).
- H332 흡입시 유해 (Harmful if inhaled).
- H333 흡입시 유해 가능 (May be harmful if inhaled).
- H334 알레르기나 천식 증상 또는 흡입시 호흡 곤란 야기 가능 (May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled).
- H335 호흡 곤란 유발 (May cause respiratory irritation).
- H336 졸림과 어지럼 유발 (May cause drowsiness or dizziness).
- H351 암 유발 의심 (Suspected of causing cancer).
- H361 임신이나 태아 이상 의심 (Suspected of damaging fertility or the unborn child).
- H371 장기 손상 유발 (May cause damage to organs).
- H372 장기 또는 반복 노출시 장기손상 유발 (Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure)
- H373 장기 또는 반복 노출시 장기손상 유발 가능 (May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure)

#### 환경 유해성

- H400 수중 생물에 매우 독성 (Very toxic to aquatic life).
- H402 수중 생물에 유해 (Harmful to aquatic life).
- H410 장기적 효과로 수중 생물에 매우 독성 (Very toxic to aquatic life with long lasting effects).
- H411 장기적 효과로 수중 생물에 독성 (Toxic to aquatic life with long lasting effects).
- H412 장기적 효과로 수중 생물에 유해 (Harmful to aquatic life with long lasting effects).



## 문제 1. 금속 광석의 정량

슬로바키아 광산의 역사는 유서깊다. 중세 이래로 금, 은, 구리 광석들이 성층화산의 잔여물이 풍성한 그렘니카, 반스카, 스티아브니카 등에서 채굴되고 있다. 슬로바키아의 광업은 뛰어난 기술적 진보를 이루어 냈다. 1763년 광업 및 산림 아카데미가 반스카 스티아브니카에 설립되었다. 이 기관은 전 유럽에서 가장 오래된 기술 중심 교육 기관 중 하나다. 아카데미의 독특한 조직으로 화학과가 있었고, 이곳에서 학생들에게 연구실에서의 실험을 교육시켰다. 이 문제에서 여러분은 여러 금속을 함유한 광석을 분해한 후 적절히 처리한 용액의 구리와 아연 이온의 농도를 측정하는 실험을 수행할 것이다.



그림 P1. 반스카 스티아브니카의 광업 및 산림 아카데미.

### 시약

광석을 처리하여  $Zn^{2+}$  와  $Cu^{2+}$ 를 함유한 수용액,  $50\text{ cm}^3$

강산성 양이온 교환수지, 양성자 결합상태 (hydrogen cycle), Dowex 50 과 동급,  $15\text{ cm}^3$

0.1 M 표준 수산화소듐 용액,  $200\text{ cm}^3$

0.05 M 표준  $Cu^{2+}$  용액,  $50\text{ cm}^3$

2 M 염산 용액,  $200\text{ cm}^3$

0.15 M 표준 EDTA 이소듐 용액,  $200\text{ cm}^3$

25% 암모니아수 (w/w),  $50\text{ cm}^3$

6% 과산화수소수 (w/w),  $1\text{ cm}^3$

0.25 M 옥살산 암모늄용액,  $100\text{ cm}^3$

완충용액 (25% (w/w) 암모니아와 5.4 g 염화암모늄을  $100\text{ cm}^3$ 로 희석한 용액,  $35\text{ cm}^3$ )

지시약: 메틸레드 용액, universal pH 지시종이, murexide (고체 지시약 혼합물), 에리오크롬 블랙 T (고체 지시약 혼합물)

시약	이름	상태	GHS 위험물 표기
NaOH	Sodium hydroxide	수용액	H314
HCl	Hydrochloric acid	수용액	H314, H318
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Copper sulfate pentahydrate	수용액	H302, H315, H410
$NH_3$	Ammonia	수용액	H314, H400



$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$	Disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate	수용액	H302, H315, H319, H335
$(NH_4)_2C_2O_4$	Ammonium oxalate	수용액	H302, H312
$NH_4Cl$	Ammonium chloride	고체	H302, H319
$H_2O_2$	Hydrogen peroxide	수용액	H271, H302, H314, H333, H402
$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	Eriochrome black T	고체	H319
$C_8H_8N_6O_6$	Murexide	고체	Not classified
$C_{15}H_{15}N_3O_2$	Methyl red	용액	H225, H319, H371

## 기구 및 초자

뷰렛 클램프와 스탠드

부피 플라스크, 250 cm<sup>3</sup> (1) 와 100 cm<sup>3</sup> (4)

적정 플라스크, 250 cm<sup>3</sup> (3)

뷰렛, 25 cm<sup>3</sup>

피펫, 5, 10, 25 와 50 cm<sup>3</sup>, 피펫 채우개

스펙트로포토미터와 큐벳 (2, l = 1 cm)

이온교환 크로마토그래피 컬럼 (약 1.5 cm 의 지름을 추천)

가열기

## 실험 과정

### I. 알카리 정량과 광도법을 이용한 금속 이온의 측정

구리와 아연 이온을 함유한 용액이 양이온교환수지로 채워진 컬럼을 통과하면, 이온들은 수지에 잡히고 동일한 양의 H<sup>+</sup>이온이 전개액으로 빠진다. 이 이온종들 중 하나가 혼합물에서 분광학적 농도 측정이 가능한 색깔을 띤 화합물이 된다.

1. 강산성 양이온 교환 수지로 컬럼을 채운다. 컬럼내 수지의 높이로는 12–15 cm 정도가 적당하다. (수지의 부피는 10–15 cm<sup>3</sup> 정도로 한다).
2. 2 M 염산 용액 50 cm<sup>3</sup>을 컬럼에 넣고 용액이 컬럼을 초당 2 방울의 속도로 통과하게 한다. 용액의 높이는 수지의 바로 위로 맞춰준다. 전개액을 버린다. 전개액이 중성이 될 때까지, 컬럼을 3 차증류수로 동일한 속도로 세척한다. pH 지시종이를 이용하여 방울방울 떨어지는 전개액의 pH 를 확인한다. 증류수의 높이는 수지의 바로 위에 맞춰준다. 이제 컬럼은 H<sup>+</sup> 사이클에 사용되기에 적합한 상태다.



3. 시료 용액  $10.00 \text{ cm}^3$  ( $V$ ) 를 컬럼에 넣고 용액의 높이는 수지의 바로 위로 맞춰준다. 그 후 증류수로 초당 2 방울씩 토출되는 속도로 컬럼을 세척하면서 전개액을  $250 \text{ cm}^3$  ( $V_{el}$ ) 부피플라스크에 모은다. 플라스크의 절반 정도를 채우고, 떨어지는 전개액의 pH 를 측정한다. pH = 7 이면 이온 교환이 끝난 것이고, pH < 7 이면 컬럼을 계속해서 닦아낸다. pH 가 중성에 도달한 후, 부피플라스크의 표시선까지 삼차증류수를 채워준다.
4. 알칼리 정량 적정: 적정 플라스크에 전개액 용액  $50.00 \text{ cm}^3$  ( $V_{1at}$ )를 옮기고 메틸레드 지시약을 첨가한다. 표준 수산화소듐 용액으로 지시약의 첫번째 가시적인 색 변화 ( $V_{2at}$ )가 보일 때까지 적정한다. 필요하다면 반복 실험을 수행한다.
5. 암모니아수를 포함한 두 종류의 희석된 표준  $\text{Cu}^{2+}$  용액을 제조한다: 피펫을 이용하여 표준  $\text{Cu}^{2+}$  용액  $5.00 \text{ cm}^3$  을 첫번째  $100 \text{ cm}^3$  부피플라스크에 옮기고, 표준  $\text{Cu}^{2+}$  용액  $10.00 \text{ cm}^3$  를 두번째  $100 \text{ cm}^3$  부피플라스크에 옮긴다. 암모니아수  $10 \text{ cm}^3$  를 각각의 플라스크에 넣어주고 삼차증류수를 표시선까지 채운다. 제조한 용액의 농도를  $c_{min}$  와  $c_{max}$  로 라벨링 해 둔다.
6. 시료 용액  $25.00 \text{ cm}^3$  ( $V_{orig}$ )를 피펫을 이용하여  $100 \text{ cm}^3$  ( $V_{dil}$ ) 부피플라스크에 옮기고 표시선까지 삼차증류수를 채운다. 이 용액  $5.00 \text{ cm}^3$  ( $V_{pip}$ )를 피펫을 이용하여 다른  $100 \text{ cm}^3$  ( $V_x$ ) 부피 플라스크에 옮긴다. 암모니아수  $10 \text{ cm}^3$  를 첨가하고 표시선까지 물을 채운다.
7. 희석된 표준 용액의 흡광도( $A_{min}$  와  $A_{max}$ )와 시료 용액의 흡광도( $A_x$ )를 적절한 파장에서 측정한다. 분광광도계 업체의 매뉴얼을 따를 것. 빈 용액(blank)으로는 삼차증류수를 사용하라.  
 때모:  $\text{Cu}^{2+}$  양이온은 암모니아와 착이온  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 를 형성한다. 이 착화합물은 가시광선대  $550\text{-}650 \text{ nm}$  의 빛을 강하게 흡수한다. 최대 흡광 파장은  $600\text{-}620 \text{ nm}$  사이로 대략  $610 \text{ nm}$  에 있다.

## II. 이온교환 분리와 착물화법 적정

구리와 아연 이온은 파트 I 에서 설명한 것처럼 이온교환수지를 이용해 용액에서 분리될 수 있다. 옥살산 암모늄이 컬럼을 통과할 때, 옥살산 구리 착이온이 방출된다. 이 조건에서 아연 이온은 수지에 여전히 고정되어 있다. 강산 용액이 컬럼을 통과할 때, 아연 양이온이 방출된다. 두 양이온은 EDTA 와의 적정을 통해 각각 농도 측정이 가능하다.

1. 파트 I 의 과정 1, 2, 3 을 수행한다.
2.  $\text{Cu}^{2+}$  이온의 방출: 옥살산 암모늄 용액  $60 \text{ cm}^3$  로 컬럼을 세척한다 (전개액 No. 1).
3.  $\text{Zn}^{2+}$  이온의 방출: 염산용액  $50 \text{ cm}^3$  로 컬럼을 세척한다 (전개액 No. 2).



4. EDTA 착물화법을 이용한 구리 농도의 측정: 전개액 No. 1 에 과산화수소수 6–7 방울을 첨가하고 10 분 동안 끓인다. 식힌 후 murexide 지시약을 첨가하고 암모니아수로 중화시킨 후 표준 EDTA 용액으로 노란색에서 자주색(purple)이 될 때까지 적정한다. 지시약의 색은 murexide 의 양, 구리이온 농도, pH 에 따라 바뀐다. 중화 과정은 용액의 색이 노란색을 유지하도록 주의한다. 용액이 녹색을 띤 노란색(greenish-yellow)이라면, 묽힌 후 1-2 분정도 기다려 노란색으로 변하게 한다. 용액의 색이 종말점에 도달하기 전에 투명한 노란색이 아니라 녹슨색이나 회색(rusty or grey)이라면, 암모니아수를 몇 방울 첨가하고 적정을 수행하여 노란색에서 자주색이 되게 적정한다. 조건이 적절하면 종말점의 확실한 색 변화가 보일 것이다.
5. EDTA 착물화법을 이용한 아연농도의 측정: 산성 전개액 No. 2 를 암모니아수로 중화한다. 에리오크롬 블랙 T 지시약을 이용하여 표준 EDTA 용액으로 와인색에서 파란색이 될 때까지 적정한다. 종말점에 도달하기 전에 용액의 색이 보라색(violet)이 되면, 40–50 °C 로 가열하라. 색이 파란색이 된다면 적정은 이미 끝난 것이다 (종말점에 도달). 그렇지 않다면, 파란색이 될 때까지 계속 적정한다.

## 데이터 분석과 질문

### I. 알칼리정량과 광도법을 이용한 금속이온의 측정

P1.1 아래에서 일어나는 반응들의 균형 잡힌 화학반응식을 적으시오:

- 시료용액과  $H^+$  cycle 에 있는 수지( $\{R-H\}(s)$ , (s)는 레진의 고체상을 나타냄)와의 양이온 교환
- 적정의 당량점 (HInd 와  $Ind^-$  표기법을 사용하라).

P1.2 이온교환전에 수지를 삼차증류수로 닦아야 하는 이유를 설명하라.

P1.3 구리의 분광광도법을 통한 측정에서 암모니아의 역할을 설명하라.

P1.4 분광광도법에서 적절히 조절된  $Cu^{2+}$  농도를 사용하는 이유를 설명하라.

P1.5 시료용액에서 두 양이온의 농도를 계산하라 ( $mol\ dm^{-3}$  단위).

### II. 이온교환 분리와 착물화법 적정

P1.6 이온교환수지에서  $Cu^{2+}$ 와  $Zn^{2+}$ 이온들을 방출하는 화학반응식을 각각 적으시오.

P1.7 과정 II.4 에서 과산화수소의 역할을 설명하라.

P1.8 시료 용액  $10.00\ cm^3$  의 두 양이온의 몰수를 계산하라.





## 문제 P2. 탄산염질 암석의 정량

슬로바키아는 북부의 산악지대와 남부의 평지로 구성된 중부유럽의 내륙국이다. 산지는 다양한 지질학적 구조를 가진 카르파티아 산맥의 일부로 고대 화산암, 알프스산맥의 대리석, 침전석, 방해석( $\text{CaCO}_3$ ), 백운석( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), 혼합물인 철백운석( $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ) 등이 보인다. 이러한 탄산염 광물들은  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$  의 동일한 조성을 가진다. 당신의 시료는 백운석을 주로 가지지만 소량의 방해석, 철백운석 및 다른 물질을 가진 광물을 이용해 제조되었다.

**그림 P2.** 슬로바키아 크라스트지역 백운석 지대의 크라스노홀스카 동굴은 현존하는 가장 많은 석순을 가진 동굴로 기네스북에 올라있다. 석순은 보통 지름 12 m, 높이 32.7 m 이다. 슬로바키아에는 2400 개



이상의 동굴이 있으며, 현재까지 400 개 이상이 조사되었고 18 개는 관광객의 입장이 가능하다.

### 시약

- 시료 가루, 약 1 g (무게를 정확히 측정)
- 3 M 염산용액, 10 cm<sup>3</sup>
- 2 M 수산화소듐 용액, 50 cm<sup>3</sup>
- 25% 암모니아수 (w/w), 50 cm<sup>3</sup>
- 4 M 염화 암모늄 용액, 50 cm<sup>3</sup>
- 30% 과산화수소수 (w/w), 5 cm<sup>3</sup>
- 5 mM 표준 EDTA 이소듐 용액, 200 cm<sup>3</sup>
- 지시약: 메틸레드 용액, sulfosalicylic acid solution (5%, w/w), 에리오크롬 블랙 T (고체 지시약 혼합물), murexide (고체 지시약 혼합물), universal pH 지시종이

시약	이름	상태	GHS 위험물 표기
HCl	Hydrochloric acid	수용액	H314, H318
NaOH	Sodium hydroxide	수용액	H314
NH <sub>3</sub>	Ammonia	수용액	H314, H400
NH <sub>4</sub> Cl	Ammonium chloride	수용액	H302, H319



$\text{H}_2\text{O}_2$	Hydrogen peroxide	수용액	H271, H302, H314, H333, H402
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate	수용액	H302, H315, H319, H335
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$	Eriochrome black T	고체	H319
$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$	Murexide	고체	Not classified
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$	Sulfosalicylic acid	수용액	H315, H319, H335
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	Salicylic acid	수용액	H302, H318
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	Methyl red	용액	H225, H319, H371

## 장비 및 초자

뷰렛 클램프와 스탠드  
 부피 플라스크,  $250\text{ cm}^3$  (2)  
 뷰렛,  $25\text{ cm}^3$   
 피펫,  $50\text{ cm}^3$ ,  $2\text{ cm}^3$ , 피펫 채우개  
 눈금 피펫,  $1\text{ cm}^3$   
 눈금 실린더,  $25\text{ cm}^3$ ,  $5\text{ cm}^3$   
 적정 플라스크,  $250\text{ cm}^3$  (3)  
 비커,  $100\text{ cm}^3$  (2),  $150\text{ cm}^3$  (1),  $250\text{ cm}^3$  (1)  
 시계접시  
 플라스틱 파스텔 피펫  
 거름 깔대기  
 거름 종이  
 가열기

## 실험 과정

1. 암석 시료를 분해하는데 필요한 3 M HCl 용액의 부피를 계산하라. 시료는 순수한 백운석으로 구성되고 분해에 10% 과량의 산이 필요하다고 가정하라.
2. 가루로 만든 암석 시료( $m_0$ )를 10% 과량의 HCl 용액으로 분해한다. 2 분간 용액을 끓인다. 식힌 후 용액을 정량적으로  $250\text{ cm}^3$  부피 플라스크에 옮기고 표시선까지 삼차증류수를 첨가한다 ( $V_0$ ).
3. 시료 용액  $50.00\text{ cm}^3$  를 피펫으로 옮기고 ( $V_1$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액  $1\text{ cm}^3$  를 첨가한 후 2 분간 용액을 끓인다. 필요하다면 암모니아용액으로 pH 가 약 4 정도되게 맞춘다 (지시약 메틸레드, 빨간색,



- pH = 4.4). sulfosalicylic acid 지시약 몇 방울(약  $0.5 \text{ cm}^3$ )를 첨가하고 표준 EDTA 용액으로 자주색(purple)에서 노란색이 될 때까지 적정한다 ( $V_2$ ). 필요하다면 적정을 반복한다.
4. 시료 용액  $50.00 \text{ cm}^3$  를 피펫으로 옮기고 ( $V_3$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액  $1 \text{ cm}^3$  를 첨가한 후 pH 를 6-7 정도 범위가 되게 맞추고 2 분간 끓인다. 식힌 후 침전물을 걸러내고, 삼차증류수로 잘 닦고 침전액을  $250 \text{ cm}^3$  부피 플라스크에 잘 모은다 ( $V_4$ ). 표시선까지 삼차증류수를 채운다.
  5. 과정 4 에서 얻어진 시료 용액 중  $20.00 \text{ cm}^3$  분취를 적정 플라스크에 옮긴다. 삼차증류수로 희석하고 pH 가 약 9 가 되도록 맞춘다. 표준 EDTA 용액과 에리오크롬 블랙 T 지시약을 이용하여 적정한다. 종말점 ( $V_6$ )에서 와인색에서 파란색으로 색이 선명하게 변할 것이다.
  6. 과정 4 에서 얻어진 시료 용액 중  $20.00 \text{ cm}^3$  를 적정 플라스크에 옮긴다 ( $V_7$ ). 물로 희석하고 pH 가 약 12 가 되도록 맞춘다. 표준 EDTA 용액과 murexide 지시약을 이용하여 분홍(빨강)에서 보라색(violet)이 될 때까지 적정한다 ( $V_8$ ).

## 데이터 분석과 질문

- P2.1 암석 시료를 분해하는데 필요한 HCl 의 계산된 부피를 적어라.
- P2.2 과정 2 에서 제조된 용액의 pH 를 추정하라.
- P2.3 과정 2 에서 혼합물을 끓이는 이유를 설명하라.
- P2.4 과정 3 에서 과산화수소수를 첨가한 후 끓이는 이유를 설명하라.
- P2.5 과정 4 에서 과산화수소수 첨가, pH 조정, 끓이는 이유를 설명하라.
- P2.6 시료의 백운석, 철백운석, 방해석, 그밖의 불순물의 조성(% , w/w)을 계산하라.



## 문제 P3. 유기산의 확인 및 정량

산의 농도는 아이오딘산염/아이오딘화염의 혼합물(iodate/iodide,  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ )과의 반응을 이용한 간접 아이오딘 적정법으로 측정할 수 있다. 이 반응에서는 비례하는 양만큼 아이오딘이 생성되고 이를 싸이오황산염을 이용하여 적정할 수 있다. 반응속도는  $\text{H}^+$  농도에 따라 변하며, 반응이 진행되면서 느려진다. 강산은 반응 혼합물을 약 15 분간 방치하면 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다. 약산의 경우 반응이 완전히 진행되는데 몇 시간(가능하다면 고온에서는 더 빨리)이 걸리지만 생성된 아이오딘의 휘발성으로 정확도가 떨어질 위험이 있다. 특별한 경우, 산의 강도가 변할 수 있다. 예를 들면 약산인 옥살산은  $\text{CaCl}_2$  에 의해 동일한 양의 강산인 HCl 과 침전물인 옥살산 칼슘을 생성하여 정방향으로 평형이 이동한다. 유사하게 하이드록시 작용기로 치환된 카르복실산들은 칼슘 착물형성으로 산성도가 증가하는 현상이 발견된다.

### 시약

- **A** 와 **B** 로 라벨링 된 미지 산성 시료 용액,  $150 \text{ cm}^3$ . 각 용액은 아래 중 하나의 산을 함유한다:
  - 0.1 M 아세트산 용액
  - 0.1 M 염산 용액
  - 하이드록시 카르복실산 ( $\text{R}(\text{OH})_x(\text{COOH})_y$ ) 용액, 즉:
    - 0.1 M 젖산(lactic acid) 용액
    - 0.05 M 타르타르산(tartaric acid) 용액 혹은 0.05 M 말산(malic acid) 용액
    - 0.0333 M 시트르산(citric acid) 용액
- 약 0.1 M 아이오딘화 포타슘에 녹인 0.05 M 표준 아이오딘 용액(iodine),  $200 \text{ cm}^3$
- 0.1 M 표준 수산화 소듐 용액,  $25 \text{ cm}^3$
- 0.1 M 싸이오황산 소듐 용액,  $500 \text{ cm}^3$
- 1 M 아이오딘화 포타슘,  $50 \text{ cm}^3$
- 3% 아이오딘산염 포타슘(potassium iodate) 용액 (w/w),  $50 \text{ cm}^3$
- 염화 칼슘, 20 g
- 녹말 지시약

시약	이름	상태	GHS 위험물 표기
HCl	Hydrochloric acid	수용액	H314, H318
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Acetic acid	수용액	H226, H314
NaOH	Sodium hydroxide	수용액	H314
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sodium thiosulfate	수용액	H315, H319, H335
$\text{I}_2$	Iodine	수용액	H312, H332, H400
KI	Potassium iodide	수용액	H302, H315, H317, H319, H334, H335
$\text{KIO}_3$	Potassium iodate	수용액	H272, H302, H315, H317, H319, H335
$\text{CaCl}_2$	Calcium chloride	고체	H312, H319
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Citric acid	수용액	H315, H319, H335



$C_3H_6O_3$	Lactic acid	수용액	H315, H318
$C_4H_6O_5$	Malic acid	수용액	H302, H315, H318, H319, H335
$C_4H_6O_6$	Tartaric acid	수용액	H315, H318, H319, H335

## 기구 및 초자

뷰렛 클램프와 스탠드

뷰렛, 25 cm<sup>3</sup>

부피 피펫, 20 과 25 cm<sup>3</sup>, 피펫 채우개

아이오딘 플라스크 (마개가 있는 삼각 플라스크), 250 cm<sup>3</sup> (2)

비커들, 100 cm<sup>3</sup> (2) 와 250 cm<sup>3</sup> (1)

눈금 실린더, 25 cm<sup>3</sup>

플라스틱 이송용 피펫, 3 cm<sup>3</sup> (2)와 5 cm<sup>3</sup> (2)

pH-Meter, 정확도 ±0.01

## 실험 과정

### I. 용액중의 싸이오황산 소듐의 측정

피펫을 이용하여 표준 아이오딘 용액 ( $V_1$ ) 20.00 cm<sup>3</sup> 를 삼각플라스크에 옮긴다. 증류수 25 cm<sup>3</sup>를 첨가하고 옅은 노란색으로 색이 변할 때까지 싸이오황산 용액으로 적정한다. 녹말 지시약 3 cm<sup>3</sup> 를 첨가하고 짙은 푸른색 용액이 사라질 때까지 적정한다( $V_2$ ). 필요하다면 반복실험을 수행한다.

### II. 시료 A와 B 에서 미지 산의 확인과 농도 측정

미지 산 시료의 분석을 위해, 아래 **a-c** 의 과정을 수행하라. 어떤 순서로 이 적정을 수행해도 좋다. 필요하다면 반복실험을 수행하라.

과정 **a**: 미지 산 시료용액(시료 **A** 혹은 **B**) 20.00 cm<sup>3</sup> ( $V_{11}$ )를 피펫을 이용하여 아이오딘 플라스크로 옮기고 플라스틱 이송용 피펫으로 KI 용액 5 cm<sup>3</sup> 와 KIO<sub>3</sub> 용액 5 cm<sup>3</sup>를 첨가한다. 플라스크를 막고, 어두운 곳에서 15 분간 방치한다. 싸이오황산 용액을 이용하여 생성된 아이오딘을 적정한다 (각각  $V_3$ ,  $V_4$ ).

과정 **b**: 미지 산 시료용액(시료 **A** 혹은 **B**) 20.00 cm<sup>3</sup> ( $V_{12}$ ) 를 피펫을 이용하여 아이오딘 플라스크로 옮기고 KI 용액 5 cm<sup>3</sup> 와 KIO<sub>3</sub> 용액 5 cm<sup>3</sup>를 첨가한다. CaCl<sub>2</sub> 4 g 을 첨가한다. 플라스크를 막고, 어두운 곳에서 15 분간 방치한다. 싸이오황산 용액을 이용하여 생성된 아이오딘을 적정한다 (각각  $V_5$ ,  $V_6$ ).

과정 **c**: 미지 산 시료용액(시료 **A** 혹은 **B**) 20.00 cm<sup>3</sup> ( $V_{12}$ ) 를 피펫을 이용하여 아이오딘 플라스크로 옮기고 KI 용액 5 cm<sup>3</sup> 와 KIO<sub>3</sub> 용액 5 cm<sup>3</sup> 를 첨가한다. 여기에 싸이오황산 용액 25.00 cm<sup>3</sup> ( $V_{23}$ )를 첨가한다. 플라스크를 막고, 어두운 곳에서 15 분간 방치한다. 표준 아이오딘 용액 20.00 cm<sup>3</sup> ( $V_{33}$ )를 첨가하고, 싸이오황산 용액으로 플라스크의 과량 아이오딘을 적정한다 (각각  $V_5$ ,  $V_7$ ).



### III. 시료의 미지 하이드록실 카르복실산의 확인

위에서 기술된 간접 아이오딘법으로 측정되는 미지 하이드록실 카르복실산이 시료에 함유될 가능성도 있다. 산염기 성질을 이용하여 하이드록실 카르복실산들을 판별하라 (표 P3).

표 P3. 하이드록실 카르복실산들의  $pK_a$  값들.

산	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$
젓산	3.86	-	-
말산	3.46	5.10	-
타르타르산	3.04	4.37	-
시트르산	3.13	4.76	6.40

미지 산성 시료와 수산화소듐으로 제조된 완충용액의 pH 를 측정하여 산의 종류를 분별할 수 있다. 하이드록실 카르복실산의 정확한 농도는 파트 II 에서 알고 있다. 예로 1:1 몰수비율로 완충용액을 제조하기 위해 필요한 NaOH 표준용액의 부피를 계산하라. 이 용액의 pH 는 다음 웹사이트의 소프트웨어를 이용하여 구할 수 있다 ([http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot\\_.html](http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html)).

하이드록실 카르복실산으로 판정된 시료 **A** 혹은 **B** 를 이용하여 완충용액을 제조하고 pH 를 측정하라.

## 데이터 분석과 질문

### I. 용액중의 싸이오황산 소듐의 측정

P3.1 싸이오황산용액의 표준화에 대한 균형 잡힌 화학반응식을 적으시오.

P3.2 용액 중의 싸이오황산 소듐의 몰농도를 계산하기 위한 수식을 유도하라.

P3.3 용액 중의 싸이오황산 소듐의 몰농도를 계산하라.

### II. 시료 A와 B 에서 미지 산의 확인과 농도 측정

P3.4 파트 II 의 결과를 이용하여, 아래 표를 완성하고 시료 중 산을 분별하라.

과정 a	적정 플라스크에 더해진 시료 용액 <b>A</b> 혹은 <b>B</b> 의 부피		
	$V_{11} =$		
	뷰렛에서 읽은 부피 (필요한 분석만 수행할 것)		
	시료 <b>A</b>	$V_{3a} =$	$V_{3b} =$
	<i>메모/관찰사항:</i>		
시료 <b>B</b>	$V_{4a} =$	$V_{4b} =$	
<i>메모/관찰사항:</i>			
채택한 부피값	$V_3 =$	$V_4 =$	



과정 b	적정 플라스크에 더해진 시료 용액 <b>A</b> 혹은 <b>B</b> 의 부피 $V_{12} =$		
	뷰렛에서 읽은 부피 (필요한 분석만 수행할 것)		
	시료 <b>A</b>	$V_{5a} =$	$V_{5b} =$
	<i>메모/관찰사항:</i>		
	시료 <b>B</b>	$V_{6a} =$	$V_{6b} =$
<i>메모/관찰사항:</i>			
	채택된 부피값	$V_5 =$	$V_6 =$
과정 c	적정 플라스크에 더해진 시료 용액 <b>A</b> 혹은 <b>B</b> 의 부피 $V_{13} =$		
	뷰렛에서 읽은 부피 (필요한 분석만 수행할 것)		
	시료 <b>A</b>	$V_{7a} =$	$V_{7b} =$
	<i>메모/관찰사항:</i>		
	시료 <b>B</b>	$V_{8a} =$	$V_{8b} =$
<i>메모/관찰사항:</i>			
	채택된 부피값	$V_7 =$	$V_8 =$
시료 <b>A</b> 에 존재하는 화합물을 ✓ 표 하시오.			
HCl	CH <sub>3</sub> COOH	(R(OH) <sub>x</sub> (COOH) <sub>y</sub> )	
시료 <b>B</b> 에 존재하는 화합물을 ✓ 표 하시오.			
HCl	CH <sub>3</sub> COOH	(R(OH) <sub>x</sub> (COOH) <sub>y</sub> )	

P3.5 시료에 함유된 산의 종류로 결론 내린 이유를 설명하라.

P3.6 결과를 계산하기 위해 필요한 균형화학반응식들을 적으시오.

P3.7 과정 **a** 가 사용되었을 때, 강산의 농도를 계산하는 수식을 유도하라.

P3.8 과정 **b** 가 사용되었을 때, 하이드록시 산의 농도를 계산하는 수식을 유도하라.

P3.9 과정 **c** 에서 과량의 싸이오황산의 역할을 설명하라.

P3.10 산성용액에서 싸이오황산은 뜻밖의 부반응이 일어난다. 이 부반응의 균형잡힌 화학반응식을 적어라. 과정 **c** 에서 산 시료에 과량의 싸이오황산을 첨가할 수 있는 이유를 설명하라.

P3.11 과정 **c** 가 사용되었을 때, 약산의 농도를 계산하는 수식을 유도하라.

P3.12 각 시료의 산의 몰농도를 계산하라.

### III. 시료의 미지 하이드록실 카르복실산의 확인

P3.13 완충용액을 측정된 pH 와 이론치를 비교하여 (존재한다면) 미지 하이드록실 카르복실산이 무엇인지 확인하라.



## 문제 P4. 화학 진동자의 활성화 에너지

2018 년에 우리는 1968 년 체코슬로바키아에서 처음 열렸던 IChO 의 50 주년을 기념한다. 우연히도, 그것은 반응속도론의 새 시대를 열었던 중요한 돌파구의 50 주년이기도 하다.

1968 년 7 월, 프라하에서는 “생물학적, 생화학적 진동자(Biological & Biochemical Oscillators)” 라는 국제 컨퍼런스가 열렸는데, 서방 과학자들과 동구권 과학자들이 함께 만나는 드문 학회였다. 이 학회에서 젊은 러시아 화학자 Anatol Zhabotinsky 는 사람들에게 화학 반응만을 기반으로 한 진동자라는 놀라운 시스템을 소개하였다.

진동은 원래 1950 년대 초반에 Krebs 주기(cycle)의 무기(inorganic) 유사체를 찾던 Boris Belousov 에 의해 발견되었다. 불행하게도, 그 당시 동료들은 균질한 화학 진동자가 존재할 것이라는 사실을 받아들이지 않았다. 여러 해 동안 Belousov 의 제조법은 기괴한 화학적 호기심으로서만 살아남아 모스크바의 몇몇 화학과들 사이에 전해졌다.

1968 년 프라하 학회는 진정한 전환점이었다. Zhabotinsky's 의 검증과 Belousov 성과의 확장은 학자들의 관심을 끌게 되었고, 진동적 속도론을 연구하는 연구 그룹들이 서구와 체코를 포함한 동구 전역에 형성되었다. 비선형 반응속도론 분야가 탄생한 것이다.

이 유명한 진동자는 Belousov-Zhabotinsky, 짧게는 BZ 반응으로 알려져 있다. 이 문제에서 여러분은 진동의 관찰을 통해 핵심 메커니즘을 밝힐 수 있을 것이다. 또한 다소 복잡한 현상 속에서 단순함의 섬을 탐험하며, BZ 진동의 주기가 여전히 아레니우스 법칙을 따르는지도 확인할 것이다.

### 시약

- 1.50 M 황산 용액, 150 cm<sup>3</sup>
- 말론산 (Malonic acid), 5.203 g
- 황산세륨(III) 사수화물 (Cerium(III) sulfate tetrahydrate), 0.801 g
- 7.5 mM 황산페로인(ferroin sulfate) 용액, 20 cm<sup>3</sup>
- 브롬산(V)소듐 (Sodium bromate(V)), 7.545 g
- 0.05 M 브롬화 포타슘(potassium bromide) 용액, 50 cm<sup>3</sup>

시약	이름	상태	GHS 위험물 표기
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfuric acid	수용액	H290, H314
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Malonic acid	고체 <sup>a</sup>	H319
Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	Cerium(III) sulfate tetrahydrate <sup>b</sup>	고체 <sup>a</sup>	H315, H319, H335
[Fe(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub>	Ferroin sulfate <sup>c</sup>	수용액	Not hazardous
NaBrO <sub>3</sub>	Sodium bromate(V)	고체 <sup>a</sup>	H272, H315, H319, H335
KBr	Potassium bromide	수용액	Not hazardous





- <sup>a</sup> 재현성 있는 결과를 얻으려면 고체로 시작하는 것이 좋다. 미리 만들어 둔 용액은 신속히 사용하지 않으면 결과가 달라질 수 있다. 특히, 황산세륨(III)의 경우에 해당.
- <sup>b</sup> 황산세륨(III)의 다른 수화물이 사용될 수 있다. 무수 황산세륨(III)은 용해가 매우 어렵다.
- <sup>c</sup>  $\text{FeSO}_4$  와 o-phenanthroline 로부터 저장 용액(stock solution)을 만들 수도 있지만 결과는 다를 수 있다. 시판되는 황산페로인 지시약 용액이 출발 물질로 좋다.

## 기구 및 초자

- 시간 분할 기능이 있는 디지털 스톱워치
- 스탠드와 클램프
- 자켓이 달린 비이커,  $50 \text{ cm}^3$
- 순환항온기 수조(Circulating thermostat bath)
- 온도계
- 자석교반기와 PTFE-코팅된 교반자석(stir bar)
- 눈금 피펫,  $10 \text{ cm}^3$ ,  $5 \text{ cm}^3$  및  $1 \text{ cm}^3$
- 부피 플라스크,  $50 \text{ cm}^3$
- 저장 용액(stock solution) 병,  $50 \text{ cm}^3$  (3)
- 증류수(deionized water)가 든 씻기병
- 초음파 수조(Ultrasonic bath) (필요한 경우만)

## 실험 과정

### I. 저장 용액(stock solutions)의 제조

*Note:* 시약이 용액으로 제공된다면 이 파트는 생략할 수 있다. 하지만, 저장 시간과 조건에 따라 결과가 달라질 수 있음을 유념하라.

고체 황산세륨(III) 을 약간의 물과 섞은 후, 1.50 M 황산  $1.5 \text{ cm}^3$  가 채워진 부피플라스크에 투입한다. 물을 충분히 넣어 녹이는데, 필요하면 초음파 수조를 이용한다. 눈금까지 물을 채운 후 저장 용기에 옮겨 넣고, 플라스크는 잘 닦아 둔다. 황산을 첨가하는 것을 제외하고 bromate(V)와 말론산에 대해서도 이 과정을 되풀이 한다.

### II. 실험 셋업 및 BZ 진동자와 친해지기

1. 적당한 부피의 피펫을 고른다. 각 저장 용액용 1 개씩과 물 용 1 개
2. 장치 조립을 위해, 자켓이 달린 비이커를 순환항온기(circulating thermostat)에 연결하고 자석교반기 위에 클램프로 고정한다. 항온기를 켜서 온도를  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$  로 맞춘다.
3. 자켓이 달린 비이커에 물  $10.0 \text{ cm}^3$ , 황산 용액  $10.0 \text{ cm}^3$ , 말론산 용액  $3.0 \text{ cm}^3$ , 세륨(III) 용액  $3.0 \text{ cm}^3$ , 페로인 용액  $1.0 \text{ cm}^3$  를 채운다.



4. 교반 세기가 설정되어 있지 않다면 찾아야 한다. 가능한 한 빨라야 하지만, 와류가 너무 깊어 공기방울이 용액 안으로 들어가서는 안 된다. 적절한 세기를 찾으면 모든 실험 과정 동안 이 셋팅을 유지한다.

*Note:* 결과가 반응 용기, 교반 막대 등의 모양에 따라서 달라질 수 있는 것처럼 교반 세기에 따라서도 크게 달라질 수 있다. 결과를 기준 값과 비교하려면 이 모든 변수들을 조심스럽게 맞추어야 한다.

5.  $3.0 \text{ cm}^3$  의 bromate(V) 용액을 가함으로써 반응을 시작한다. 처음에는 용액이 하나의 색깔을 유지하다가 점차 변하기 시작할 것이다. 어떤 시점에서 갑자기 색이 바뀌어 처음 색으로 복원된다. 이 색 변화 사이클이 반복될 것이다. 색 변화를 기록하라.

### III. BZ 화학의 빌딩 블록(building blocks) 결정

1. 위 파트 II 와 같은 농도의 황산, 말론산, bromate(V)로 BZ 진동자를 준비하되, 금속 촉매인 세륨(III), 페로인은 넣지 않는다. 그 대신,  $3.0 \text{ cm}^3$  의 브롬화 포타슘 저장 용액을 넣고 물로 전체 부피가  $30 \text{ cm}^3$  가 유지되도록 한다. bromate(V) 용액을 첨가하여 반응이 시작된 후에 색이 변하게 된다는 것을 유의하라.
2. 위 파트 II 와 같은 농도의 황산, 세륨(III), 페로인, bromate(V)로 BZ 진동자를 준비하되, 말론산은 넣지 않는다. 그 대신 같은 부피의 브롬화 포타슘 저장 용액을 넣는다. 용액의 온도가 안정될 때까지 기다린 후 온도를 기록한다. 끝으로, bromate(V) 용액  $3.0 \text{ cm}^3$  투입을 시작하면 바로 스톱워치를 시작한다. 반응 혼합물의 색이 어떻게 변하는지를 기록하고, 색이 갑자기 변할 때의 시간을 기록하라.

### IV. 세륨(III) 양의 변화에 따른 진동 시간

1. 위 파트 II 와 같은 농도의 황산, 말론산, 페로인, bromate(V)로 BZ 진동자를 준비하되, 세륨(III) 용액은 절반의 부피만 넣는다. 브롬화 포타슘 용액은 넣지 않고, 물로 전체 부피가  $30 \text{ cm}^3$  가 유지되도록 한다. 용액의 온도가 안정될 때까지 기다린 후 온도를 기록한다.
2. 끝으로, bromate(V) 용액  $3.0 \text{ cm}^3$  투입을 시작하면 바로 스톱워치를 시작한다. 색깔이 갑자기 변하면 새로운 주기가 시작되었음을 의미하는 것으로, 그 때마다 스톱워치의 SPLIT 버튼을 눌러 시간은 계속 흘러가게 하면서 그 때의 정확한 시간을 읽는다. 이런 식으로 처음 4 번의 갑작스러운 색 변화 시간을 기록한다.
3. 원래 세륨(III) 용액의 부피인  $3.0 \text{ cm}^3$  으로 이 과정을 되풀이한다.

### V. 온도에 따른 변화

위 파트 IV.3 과 같은 조건, 즉 약  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  에서 세륨(III) 용액  $3.0 \text{ cm}^3$  를 사용한, BZ 진동자 시간 측정 실험을 반복하되, 항온기의 온도를  $27.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $29.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $31.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $33.0 \text{ }^\circ\text{C}$  로 올려 세팅한다. 각 온도에 대해 처음 4 번의 갑작스러운 색 변화 시간을 기록한다.

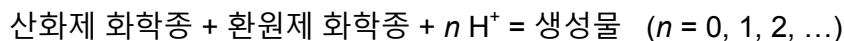


## 데이터 분석과 질문

P4.1 산성 용액 중에서 bromate(V)와 브롬화 용액이 혼합될 때 관찰되는 색의 원인이 되는 화학 반응에 대한 균형이온방정식을 써라. 말론산 존재하에서 이 색이 사라지는 화학 반응에 대한 균형이온방정식을 써라. 두 방정식을 적절히 합쳐, 색이 사라졌을 때 혼합물에서 일어나는 전체 반응식을 써라.

P4.2 말론산(MA)이  $\text{Br}^-$ 로 대체된 실험의 결과를 살펴 보자. 기록된 반응 시간이  $[\text{Br}^-]$ 에 비례한다면,  $[\text{Br}^-]$ 가 소모되는 반응속도를 계산하라.  $25^\circ\text{C}$ 에서 기록된 BZ 진동자의 평균 진동 주기를 이용하여, 각 사이클에서 소모되는  $[\text{Br}^-]$  농도를 계산하라. 이 때  $[\text{MA}]$ 는 얼마나 소모되나? 각 사이클에서  $\text{Br}^-$ 는 어디에서 오나?

P4.3 BZ 진동 메커니즘의 가장 간결한 버전은 단순한  $1:1:n$  화학양론을 가지는 산염기 반응 형태의 단계들로 구성된다.



일반적으로, 단일 유기 단계 ( $\text{Ce}^{4+}$ 로 브로모말론산 분해)만 포함되며, 생성물의 화학양론은 전통적으로 조정 가능하도록 만들어진다. 하지만, 무기 부분에서는 모든 단계가 완벽하게 균형이 맞고, 모든 생성물에 대해 화학양론이 항상 정수이다. 다음의 브롬을 포함하는 화학종만이 고려된다:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{HBrO}_2$ ,  $\text{BrO}_2$ ,  $\text{BrO}_3^-$ .

$\text{Ce}^{3+}$ 가  $\text{Ce}^{4+}$ 로 산화되는 단계에 대해 이 기준을 만족하는 균형이온방정식을 몇 개나 쓸 수 있나? 이 식들을 어떤 실험 관찰 결과와 조합하여야  $\text{Ce}^{3+}$ 가  $\text{BrO}_2$ 에 의해 산화된다는 결론을 만들 수 있나?  $\text{BrO}_2$ 를 생성하는 단계를 써라.  $\text{Ce}^{3+}$  산화와  $\text{BrO}_2$  생성 반응 쌍이 자가촉매(autocatalytic) 사이클을 만든다는 것을 보여주기 위해 두 반응이 결합된 반응식에서 어떤 화학종이 제거될 수 있나?  $\text{Br}^-$ 로 이 자가촉매 사이클이 중단되는 단계를 써라.

P4.4 두 가지 농도의 세륨(III) 촉매에 대한 BZ 진동을 비교하라. 촉매 농도의 증가가 유도 시간 (즉, 최초로 갑작스러운 색 변화가 나타날 때까지 걸린 시간)의 길이와 처음 3회의 진동 주기 평균에 어떻게 영향을 주나? 이것으로 보아 진동에서 세륨(III)이 어떤 역할을 한다고 할 수 있나?

P4.5 유도 시간과 평균 진동 주기가 속도 결정 단계의 속도를 직접 반영한다고 가정하고, 여러 온도에서 측정된 실험 데이터의 자연로그 값들을  $1/T$ 에 대해 도시하여 활성화 에너지를 구하라. 결과를 문헌 값들, 즉 세륨-촉매 진동의 경우  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 페로인-촉매 진동의 경우  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$ 와 비교하라.



## 문제 P5. 화학 파면(chemical wave surface) 전파의 속도론

우리는 일반적으로 물질을 만드는 것으로 합성을 생각하는 경향이 있다. 하지만, 이 문제에서는 화학 시약을 이용해 파면을 합성할 것이다.

BZ 진동 반응 용액을 페트리 디쉬에 부었을 때, 자가 촉매 반응과 확산 사이의 상호작용이 초기에 균일했던 용액을 아름답게 자기-정돈된 화학 파동의 바다로 전환시킨다. 이 현상은 보기에 예뻐 뿐 아니라, 그 구조의 움직임이 반응속도론 연구에도 이용될 수 있다.

자가 촉매 화학종  $X$  를 생성하는 자가 촉매 반응의 가장 간단한 형태는 아래와 같은 간단한 반응속도식으로 표시될 수 있다:

$$\frac{d[X]}{dt} = k' [X] \quad (1)$$

그러한 자가 촉매 반응을 수행할 수 있는 매개체가 있을 때 흥미로운 일이 발생하지만,  $X$  는 초기에는 정해진 영역에만 존재한다. 자가 촉매 반응에서 예상한대로,  $X$  가 있는 곳에서 더 많은  $X$  의 생성이 일어난다. 또한, 확산이 일어날 수 있다면, 확산된  $X$  가 인접 영역에서  $X$  의 자가 촉매 생성을 촉발할 수 있다. 이것은 화재처럼 퍼지면서 화학 촉발 파동(chemical trigger wave)을 관찰할 수 있다.  $X$  의 확산계수가  $D$  라면, 촉발 파동의 속도  $v$  는 아래와 같다:

$$v = 2\sqrt{k'D} \quad (2)$$

BZ 진동자의 경우, 자가 촉매 단계의 반응 속도상수는 아래와 같이 산성도와 bromate(V)의 농도에 관계한다고 알려졌다:

$$k' = 20 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{H}^+][\text{BrO}_3^-] \quad (3)$$

여러분의 과제는, 다양한 농도에서 파면(wave fronts)의 속도를 측정함으로써 실험적으로 이 관계를 검증하는 것이다.

### 시약

- 1.50 M 황산 용액, 150 cm<sup>3</sup>
- 말론산, 5.203 g
- 황산세륨(III) 사수화물 (Cerium(III) sulfate tetrahydrate), 0.801 g
- 25 mM 황산페로인 용액, 25 cm<sup>3</sup>
- 브롬산(V)소듐, 7.545 g

*Note:* 화학물질과 시약은, 황산페로인(ferroin sulfate) 용액 농도가 25mM 로 더 진하다는 것을 제외하고 문제 P4 와 같다. 안전에 관한 정보와 취급 및 저장에 관한 유의사항은 문제 P4 와 같다.

### 기구 및 초자

- 디지털 스톱워치



- 뚜껑이 있는 페트리 디쉬, 지름 14 cm
- 밀리미터 단위의 모눈종이
- 비커, 100 cm<sup>3</sup>
- 눈금 피펫, 10 cm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup>
- 증류수가 든 씻기병

## 실험 과정

### I. 저장 용액(stock solutions)과 장치의 준비

1. 저장 용액의 준비 과정은 문제 P4 와 같다.
2. 적당한 부피의 피펫을 고른다 (각 저장 용액용 1 개씩과 물 용 1 개). 페트리 디쉬를 mm 단위의 모눈종이 위에 올려 놓는다.

*Note:* 실험 테이블은 완전히 수평이어야 한다. 측정이 진행되는 동안 테이블에 기대서는 안 된다. 페트리 디쉬의 온도가 제어되지 않기 때문에, 열이나 건조기 근처에서 실험해서는 안 된다.

### II. 화학 파면 속도를 찾기 위한 일반적인 실험 절차

1. 비커에 파트 III 에 나온 부피대로 물, 황산 용액, 말론산 용액, 황산세륨(III) 용액, 황산페로인 용액을 넣어 BZ 진동자를 만든다. 이제, bromate(V) 용액을 넣고 비커를 손으로 돌림으로써 반응을 시작한다.
2. 이 진동자 용액을 페트리 디쉬에 붓는다. 접시를 여러 번 흔들어 용액을 전체 표면에 골고루 분산시키고, 접시의 뚜껑을 덮는다. 초기에는 용액의 색이 균일하게 변하지만, 결국에는 다른 색의 점들이 나타날 것이다. 점들은 원형 고리 형태로 성장하며 고리가 어느 정도 커지면 고리 중앙에 새로운 점이 나타날 것이다. 이것이 목표 패턴(*target patterns*)을 만든다 (그림. P5).

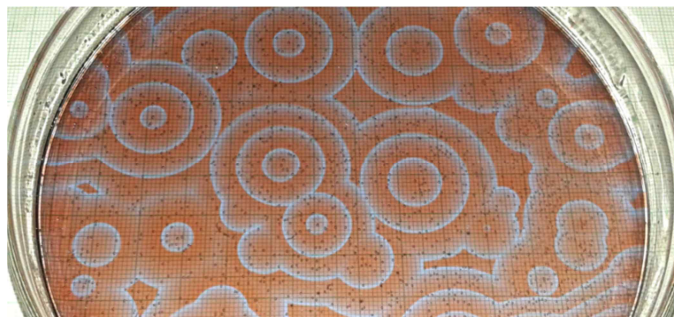


그림 P5. 페트리 디쉬에 형성된 패턴.

3. 파면의 속도를 알아내기 위해 파면, 즉 목표 패턴의 내부가 5 mm 전진했을 때의 시간을 측정하라. 각 목표 패턴의 바깥 고리가 규칙적으로 없어지기 때문에 처음에는 측정이 가능하지 않을 수 있다. 하지만, 어느 시점에서 패턴은 파면이 적어도 한 방향으로 5 mm 길이를 따라갈 수 있을 만큼 충분히 커질 것이다.



**Note:** 좌-우 축을 따라 파면을 따라가는 것이 좋다. 관찰자 쪽 또는 반대로 움직이는 파면의 위치를 읽으려면 한 눈을 감거나 다른 각도에서 패턴을 볼 필요가 있다. 접시를 건드리지 않도록 조심하라!

4. 평균 파면 속도를 구하기 위해, 가능하면 페트리 디쉬의 다른 세 위치에서 다른 세 파면에 대해 5 mm 거리에 해당하는 시간 측정 실험을 반복하라.

### III. 화학 파면 속도의 농도 의존성

위에 기술한 실험 과정대로 네 가지 다른 농도 세트(표 P5)에서 평균 파면 속도를 구하라. 모두 말론산 용액 3.0 cm<sup>3</sup>, 황산세륨(III) 용액 3.0 cm<sup>3</sup>, 황산페로인 용액 2.0 cm<sup>3</sup>을 포함한다. 처음 두 세트는 황산 용액의 부피가 다르고, 뒤 두 세트는 bromate(V) 용액의 부피가 다르다. 데이터의 정확도를 위해 각 농도 세트를 두 개 만든다. 데이터가 일치하지 않으면, 더 만들어 실험한다.

**표 P5.** 화학 파면 속도의 농도 의존성을 알기 위한 농도 세트.

세트	물	황산 용액	Bromate(V) 용액
#1	9.0 cm <sup>3</sup>	10.0 cm <sup>3</sup>	3.0 cm <sup>3</sup>
#2	12.0 cm <sup>3</sup>	7.0 cm <sup>3</sup>	3.0 cm <sup>3</sup>
#3	8.1 cm <sup>3</sup>	10.0 cm <sup>3</sup>	3.9 cm <sup>3</sup>
#4	9.9 cm <sup>3</sup>	10.0 cm <sup>3</sup>	2.1 cm <sup>3</sup>

### 데이터 분석과 질문

- P5.1 반응 혼합물의 총 부피는 언제나 30 cm<sup>3</sup>로 가정한다. 네 가지 농도 세트에서 황산과 bromate(V)의 농도를 계산하라. 취한 측정 시간 값들을 이용하여, 각 농도 세트에 대해 하나의 평균 파면 속도를 계산하고 mm min<sup>-1</sup> 단위로 써라.  $M(\text{NaBrO}_3) = 150.89 \text{ g mol}^{-1}$ 이다.
- P5.2 식 (3) 대신,  $v^2$  와  $[\text{BrO}_3^-]$ 의 관계가  $v^2 = p [\text{BrO}_3^-] + q$ 라고 하자. 만약  $q > 0$ 라면 그것은 자가 촉매 반응의 반응속도론과 관련하여 무엇을 제안하는가? 또  $q < 0$ 라면 무엇을 제안하는가? 세트 #3과 #4 결과를 이용하여  $p$ 와  $q$  값을 구하라. 전체 반응 속도에  $q$ 가 기여하는 정도는 몇 퍼센트인가? 이것은 중요한 정도인가?
- P5.3 파면 전파 속도  $v$ 가  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 와  $[\text{BrO}_3^-]$ 의 거듭제곱 함수꼴, 즉  $v = k [\text{H}_2\text{SO}_4]^a [\text{BrO}_3^-]^b$ 로 표시된다고 하자. 세트 #1과 #2 결과를 이용하여 지수  $a$  값을 계산하고, 세트 #3과 #4 결과를 이용하여 지수  $b$  값을 계산하라. 어떤 가정이 있어야  $a$ 로부터  $[\text{H}^+]$ 에 대한 반응차수를 추론할 수 있나? 얻은 결과를 식 (3)의 값들과 비교하라.  $a$ 와  $b$  값은 대략 예상대로인가? 아니면 이 실험 조건에서는 식 (3)을 어떻게 수정할 것을 제안하는가?
- P5.4 식 (3)이 적용되고,  $[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{SO}_4]$ 라고 하자. 자가 촉매 화학종의 확산 계수에 대한 참조 값  $D = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 을 사용하여, 실험 데이터로부터 자가 촉매 반응의 속도상수 값을 제안하라. 어떤 농도 세트의 값들이 참조 값인  $20 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 과 가까운가?



## 문제 P6. 산성, 염기성 중성 유기 화합물의 분리

이 실험은 추출 기법을 사용하여 최대 4 가지 성분이 섞여있는 혼합물을 분리하는 화학적 기초를 이해하고 각 추출 후에 유기 층의 성분을 확인하여 분리하는 것을 시각화하기 위해 고안되었다. 유기 화학 실험실에서 추출은 수용액으로 반응을 종결시킨 후에 유기 화합물을 반응 혼합물에서 분리하기 위해 사용되는 가장 흔한 방법이다. 추출은 혼합물 중 한 화합물이 이온 형태로 변환될 수 있는 경우, 유기 화합물을 분리하는데 특히 유용한 방법이다. 이온 형태는 보통 물 층에 더 용해되기 쉬워 물로 추출되고 비이온성 유기 화합물들은 유기 층에 계속 용해되어 있을 것이다. 이 두 층을 분리하면 화합물을 분리할 수 있다. 사용한 산의  $pK_a$  값은 각 화합물의 산도를 측정하는 기준을 제공해 준다. 산-염기 반응이 완전히 진행되는 정도는 반응물과 생성물의 상대적인 산도에 따라 달라진다.

### 시약

- 벤조산, 4-니트로아닐린, 2-나프톨, 나프탈렌 중 3~4 개를 포함하는 미지의 고체 시료; 750 mg
- 클로로포름 (Chloroform), 20 cm<sup>3</sup>
- 20% 염산 (Hydrochloric acid) 수용액 (w/w), 42 cm<sup>3</sup>
- 10% 탄산수소 소듐 (Sodium bicarbonate) 수용액, 24 cm<sup>3</sup>
- 10% 수산화 소듐 (Sodium hydroxide) 수용액 (w/w), 24 cm<sup>3</sup>
- 20% 수산화 포타슘 (Potassium hydroxide) 수용액 (w/w), 30 cm<sup>3</sup>
- 무수황산소듐 (Anhydrous sodium sulfate), 2 tea spoons
- 헥세인(Hexane)/에틸 아세테이트(Ethyl acetate) 3:1 혼합물 (TLC 이동상), 5 cm<sup>3</sup>

Substance	Name	State	GHS Hazard Statements
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	벤조산	고체	H315, H318, H372
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4-니트로아닐린	고체	H301, H311, H331, H373, H412
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	2-나프톨	고체	H302, H332, H400
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	나프탈렌	고체	H228, H302, H351, H410
CHCl <sub>3</sub>	클로로포름	액체	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372
HCl	염산	수용액	H290, H314, H335
NaHCO <sub>3</sub>	탄산수소 소듐	수용액	H319
NaOH	수산화 소듐	수용액	H290, H314
KOH	수산화 포타슘	수용액	H290, H302, H314, H315, H319
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	에틸 아세테이트	액체	H225, H319, H336





$C_6H_{14}$	헥세인 (이성질체의 혼합물)	액체	H225, H304, H315, H336, H411
$Na_2SO_4$	무수황산나트륨	고체	Not hazardous

## 기구 및 초자

- 실험용 스탠드 및 클램프와 쇠 고리 (Laboratory stand with clamps and metal ring)
- 자석 교반기 및 PTFE-코팅 교반 자석 (Magnetic hotplate stirrer and PTFE-coated stir bar)
- 회전 진공 농축기 (Vacuum rotary evaporator with vacuum source)
- 수류 펌프 또는 감압 거르기를 위한 진공 장치 (Water aspirator (or other vacuum source for suction filtration and vacuum rotary evaporator))
- 메스 실린더 (Measuring cylinders),  $10\text{ cm}^3$  and  $20\text{ cm}^3$
- 삼각 플라스크 (Erlenmeyer flask),  $50\text{ cm}^3$  2 개
- 유리 막대 (Glass rod)
- TLC 챔버 혹은 페트리 접시 (TLC chamber or a Petri dish covered small beaker)
- TLC 판 (TLC plates, silica gel 60 F254) 4 개
- 모세관 (Capillary)
- UV 램프 [UV lamp (254 nm)]
- 비커 (Beakers)  $50\text{ cm}^3$  1 개,  $100\text{ cm}^3$  3 개
- 분별 깔때기 (Separatory funnel),  $100\text{ cm}^3$
- pH 시험지 (pH indicator paper)
- 여과용 깔때기 (Filtration funnel)
- 여과지 (Paper filter)
- 감압 플라스크 (Suction flask),  $100\text{ cm}^3$
- 필터 어댑터 (Filter rubber adapter for filter funnel)
- 둥근 바닥 플라스크 (Round-bottom flask),  $50\text{ cm}^3$
- 약수저 (Spatula)
- 핀셋 (Tweezers)
- 네임펜 (Marker for glasss)

## 실험 과정

주의: 클로로포름과 나프탈렌은 반드시 환기가 잘 되는 후드에서 사용할 것.

### I. 시료 준비

750 mg 의 시료는 다음 화합물들 중 3~4 종류를 포함해야 한다: 벤조산, 4-니트로아닐린, 2-나프톨, 나프탈렌.  $50\text{ cm}^3$  삼각 플라스크에 이 시료들을  $20\text{ cm}^3$  클로로포름에 녹인다.





## II. TLC 분석

추출하기 전에 용액의 성분을 확인한다 (판 1). 모세관을 이용하여 클로로포름 용액을 TLC 판에 찍는다 (1 cm 높이에 시작 선을 표시하라, 그림 P6). 50 cm<sup>3</sup> 비커에 2 cm<sup>3</sup>의 TLC 이동상을 메스 실린더를 사용하여 넣는다. TLC 판을 TLC 챔버 안에 수직으로 세워 놓는다. 이동상의 높이가 시작 선보다 아래에 있도록 주의해야 한다. 비커의 입구를 페트리 접시로 덮는다. 용매가 미리 그려놓은 이동상 앞 선 (Front line) 에 도달할 때까지 기다린다. TLC 판을 핀셋으로 빼내고 용매가 마르도록 한다. TLC 판을 UV 램프 아래에 놓는다. 연필로 화합물 반점을 표시하고  $R_f$  값을 계산한다.

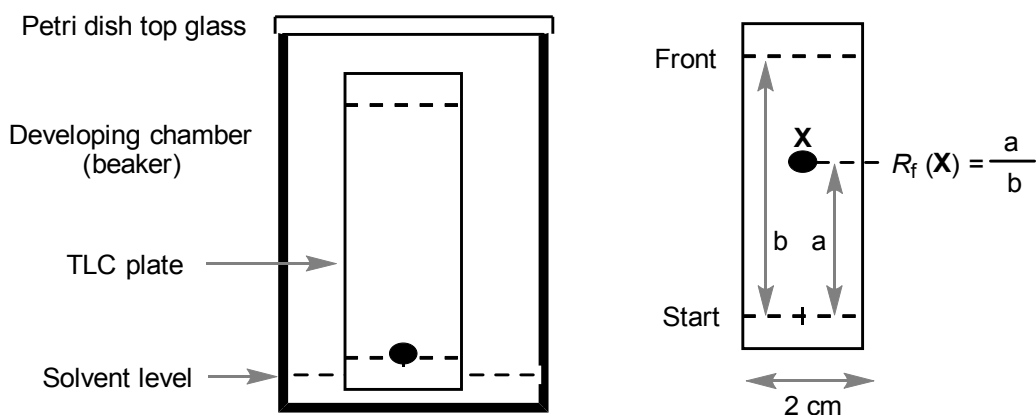


그림 P6. TLC 판 전개 (왼쪽),  $R_f$  값 결정 (오른쪽).

## III. 염기성 화합물 A 의 분리

1. 분별 깔때기의 콕을 막힌 방향으로 하여 쇠 고리에 걸쳐 놓고 그 아래에 50 cm<sup>3</sup> 삼각 플라스크를 놓는다. 유리 깔때기를 이용하여 클로로포름 용액을 분별 깔때기 안에 붓는다. 메스 실린더를 사용하여 6 cm<sup>3</sup> 의 20% 염산 용액을 재고 유리 깔때기를 이용하여 분별 깔때기에 넣는다. 분별 깔때기의 윗부분을 잡고 쇠 고리에서 꺼낸 후 부드럽게 흔들어준다 (클로로포름 증기가 깔때기 안의 압력을 높일 수 있다). 분별 깔때기를 쇠 고리로 되돌려 놓고 마개를 막는다.
2. 추출을 하기 위해서는 양손을 사용하라; 한 손으로 콕 근처의 몸통 부분을 잡고 다른 한 손으로 마개를 잡는다. 깔때기를 쇠 고리에서 꺼내어 뒤집고 콕을 열어 기체를 빼낸다. 흔들기-공기 빼내기 과정을 더 이상 압력이 생기지 않을 때까지 반복한다. 그리고 깔때기를 5 x 10 s 동안 흔든다. 콕이 닫혀있는 것을 확실히 하고 분별 깔때기를 다시 쇠 고리에 놓아 50 cm<sup>3</sup> 삼각 플라스크 위에 오게 하고 마개를 제거한다.
3. 층 분리가 되면 콕을 열어 아래 층을 50 cm<sup>3</sup> 삼각 플라스크에 담아 유기 층을 모은다. 콕을 닫고 물 층을 분별 깔때기의 위쪽 입구를 통해 유리 깔때기를 이용하여 100 cm<sup>3</sup> 비커에 붓는다. 두 상을 보관한다.



- 유기 층을 다시 분별 깔때기에 붓고 다른 6 cm<sup>3</sup>의 20% 염산 용액으로 추출 과정을 반복한다. 각 추출 후 두 물 층을 섞고 비커에 **A** 라고 표시하고 다음 실험에 방해되지 않도록 다른 쪽에 놓는다.
- TLC 분석방법을 이용해 염산 용액을 이용한 추출 후의 유기 층의 성분을 확인한다 (판 2).

#### IV. 산성 화합물 B와 C의 분리

- 12 cm<sup>3</sup>의 10% 탄산수소 소듐 용액을 이용하여 유기 층을 2 번 추출하고 각 추출 후에 나온 물 층을 섞어 100 cm<sup>3</sup> 비커에 담는다. 비커에 **B** 라고 표시하고 다음 실험에 방해되지 않도록 다른 쪽에 놓는다.
- 유기 층의 성분을 확인한다 (판 3).
- 12 cm<sup>3</sup>의 10% 수산화 소듐 용액을 이용해 유기 층을 2 번 추출하고 각 추출 후에 나온 물 층을 섞어 100 cm<sup>3</sup> 비커에 담는다. 비커에 **C** 라고 표시하고 다음 실험에 방해되지 않도록 다른 쪽에 놓는다.
- 유기 층을 50 cm<sup>3</sup> 삼각 플라스크에 담고 성분을 확인한다 (판 4).

#### V. 유기 화합물 A, B, C의 물 층으로부터의 분리

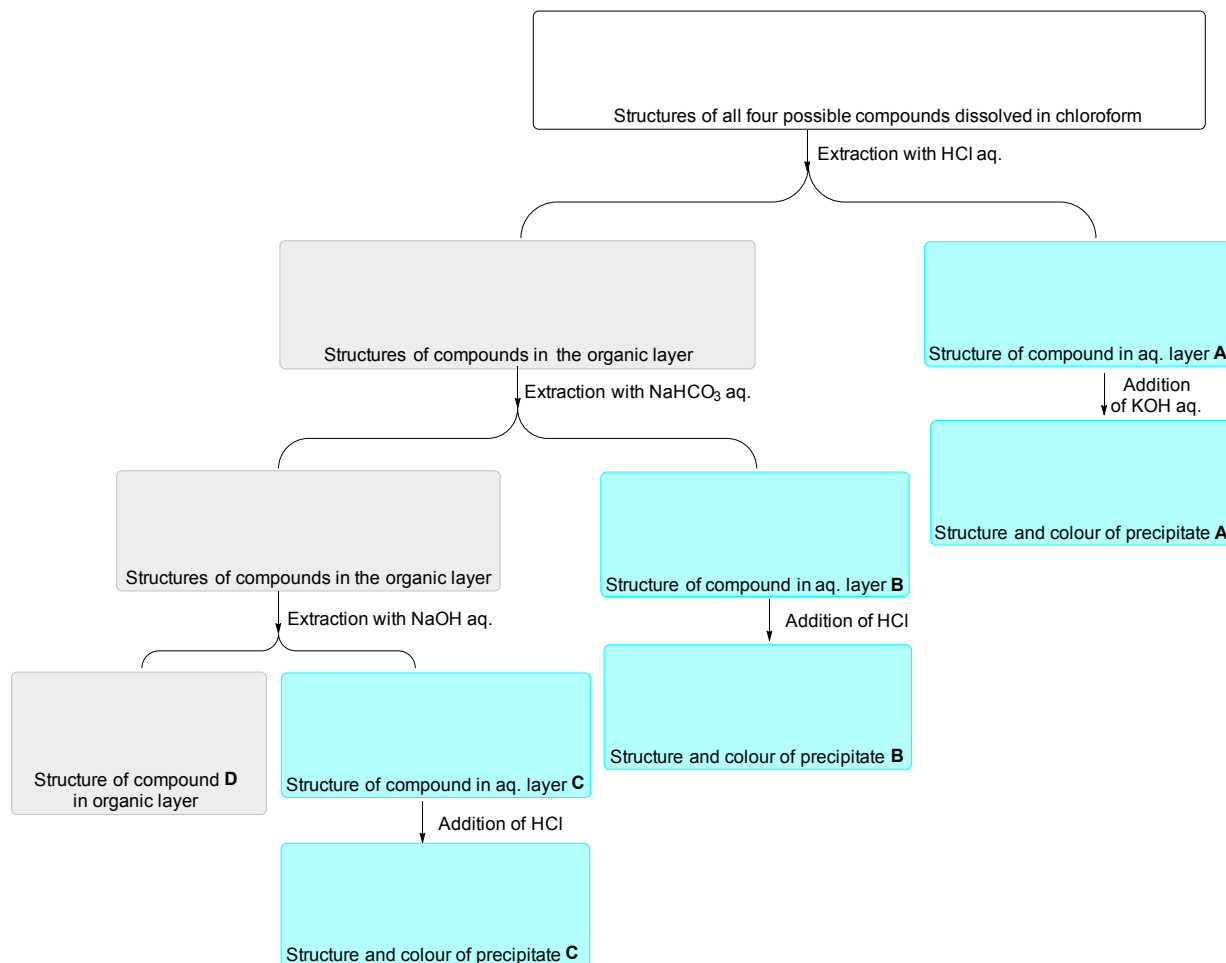
- A** 라고 표시된 비커의 산성 물 층을 20% 수산화 포타슘 용액으로 염기성화 시킨다 (pH를 11로, 부피를 12 cm<sup>3</sup>으로 맞춘다). 노란색의 침전물 **A**가 형성된다.
- B** 라고 표시된 비커와 **C** 라고 표시된 비커의 염기성 수용액들을 20% 염산 용액으로 산성화시킨다 (pH 1, 부피 12 cm<sup>3</sup>으로). 중탄산염의 중화반응에서 CO<sub>2</sub> 기체가 생겨 용액이 튀는 것을 조심해야 한다. 흰색의 침전물 **B**와 분홍색의 침전물 **C**가 각각 생긴다.
- 침전된 화합물 (**A**, **B**, **C**) 각각을 여과용 깔때기와 여과지를 이용하여 감압 여과로 분리한다. 모든 생성물들을 공기에 말리고 수득률을 계산한다.

#### VI. 중성 유기 화합물 D의 유기 층으로부터의 분리

유기 층을 무수 황산 소듐을 이용하여 10 분 동안 물을 제거한다. 사용한 건조제를 여과지를 통해 걸러내고 미리 무게를 재어 놓은 둥근 바닥 플라스크에 여과액을 모은다. 화합물 **D**는 여과액으로부터 회전 진공 농축기로 용매를 날려 얻을 수 있다. 수득률을 계산한다.

### 데이터 분석 및 질문

P6.1 빈 칸에 들어갈 화합물들의 구조와 침전물들의 색깔을 채워라:



P6.2 네 개의 TLC 판을 비교하고 당신의 관찰을 설명하라.

P6.3 분리와 정제에 사용된 산-염기 반응의 반응식을 써라.

P6.4 두 번째 추출에서 수산화 소듐 용액에 앞서 탄산수소 소듐 용액으로 추출한 것이 중요한 이유를 설명하라.

P6.5 다음 표의 빈칸을 채워 넣고 화합물 A~D 를 구별하라.

Compound	$R_f$	$m$ (g)	Compound name
A			
B			
C			
D			

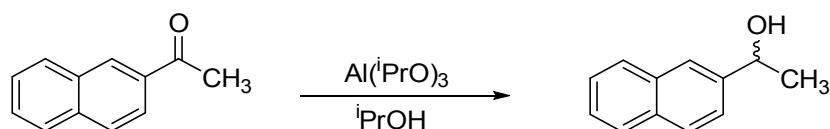
P6.6 여러분 시료의 화합물의 비율을 구하고 처음 시료의 질량과 순수하게 정제된 화합물들의 질량의 총합의 정량적 차이를 토의하고 차이를 설명하라.



## 문제 P7. Meerwein-Ponndorf-Verley 환원 반응

Meerwein-Ponndorf-Verley 환원 반응은 알루미늄 3 가 촉매를 이용하여 아이소프로필 알코올의  $\alpha$  자리 탄소에 있는 하이드라이드가 알데하이드나 케톤에 있는 카보닐 탄소로 이동하는 반응이다. 이 반응의 생성물은 각각의 시작 물질에 대응하는 1 차 알코올 (알데하이드)과 2 차 알코올 (케톤)이며, 시작 물질과 동일한 몰 수만큼의 아이소프로필 알코올 (용매로 사용되며, 과량으로 존재한다)이 아세톤으로 산화된다. 이 환원 반응의 장점은 값싸고 환경 친화적인 금속 촉매를 이용하여 높은 수준의 화학선택성 (chemoselectivity)을 얻을 수 있는 것이다.

이 실험에서, 당신은 2-나프틸에타논 [(2-naphthyl)ethanone]과 2-아세토나프톤 (2-acetonaphthone)을 이용하여 Meerwein-Ponndorf-Verley 환원 반응을 수행할 것이다.



### 시약

- 2-아세토나프톤 (2-Acetonaphthone), 200 mg
- 알루미늄 아이소프로프산화물 (Aluminum isopropoxide), 300 mg
- 아이소프로필 알코올 (Isopropyl alcohol), 4 cm<sup>3</sup>
- 에틸 아세테이트 (Ethyl acetate), 20 cm<sup>3</sup>
- 헥세인 (Hexane), 15 cm<sup>3</sup>
- 포화 염화암모늄 수용액 (Saturated ammonium chloride aqueous solution), 8 cm<sup>3</sup>
- 무수황산소듐 (Anhydrous sodium sulfate)
- 비활성기체, 질소 혹은 아르곤 (Inert gas, nitrogen or argon)

물질	이름	상태	GHS 위험 표시
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	2-아세토나프톤	고체	H302, H315, H319, H335, H411
Al[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	알루미늄 아이소프로프산화물	고체	H228
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	아이소프로필 알코올	액체	H225, H319, H336
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	에틸 아세테이트	액체	H225, H319, H336
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	헥세인 (이성질체의 혼합물)	액체	H225, H304, H315, H336, H411



NH <sub>4</sub> Cl	염화암모늄	수용액	H302, H319
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	무수황산소듐	고체	위험하지 않음

## 기구 및 초자

- 실험용 스탠드 및 클램프 (Laboratory stand with clamps)
- 자석 교반기 및 PTFE-코팅 교반 자석 (Magnetic hotplate stirrer and PTFE-coated stir bar)
- 둥근 바닥 플라스크 (Round-bottom flask), 25 cm<sup>3</sup>
- 환류 냉각기 (Reflux condenser)
- 비활성기체 연결 부위 (Inert gas joint)
- 풍선 (Inflatable balloon)
- 물 배스 및 클립 (Water bath with paper clip)
- 눈금 실린더 (Graduated cylinder), 10 cm<sup>3</sup>
- 분별 깔때기 (Separatory funnel), 50 cm<sup>3</sup>
- 삼각 플라스크 (Erlenmeyer flask), 25 cm<sup>3</sup>
- 여과용 깔때기 (Filtration funnel)
- 여과지 (Paper filter)
- 둥근 바닥 플라스크 (Round-bottom flask), 50 cm<sup>3</sup>
- TLC 판 (TLC plates, silica gel 60 F254) 2 개
- TLC 챔버 혹은 페트리 접시 (TLC chamber or a Petri dish covered small beaker)
- UV 램프 [UV lamp (254 nm)]
- 페트리 접시 (Petri dish)
- 약수저 (Spatula)
- 모세관 (Capillary)
- 유리병 (Vial)
- 얼음 배스 (Ice bath)
- 테플론 슬리브 혹은 진공용 윤활유 (Teflon sleeves for tapered joints or vacuum grease)
- 회전 진공 농축기 (Vacuum rotary evaporator with vacuum source)
- 녹는점 장치 (Melting point apparatus)

## 실험 과정

### I. 아이소프로필 알코올의 건조

300 mg의 알루미늄 아이소프로판산화물과 교반 자석을 25 cm<sup>3</sup> 둥근 바닥 플라스크에 넣는다. 4 cm<sup>3</sup>의 아이소프로필 알코올을 넣고 환류 냉각기를 설치한다. 자석 교반기 위에 초자를 놓고



실험용 스탠드에 고정 시킨 후 (그림 P7) 질소 혹은 아르곤과 같은 비활성기체가 들어있는 풍선을 꽂는다. 클립이 들어있는 물 배스를 90 °C까지 가열한 후, 플라스크를 물 배스에 담근다. 비활성기체 환경 안에서 반응 혼합물을 1 시간 동안 젖는다. 이 단계에서, 과량의 알루미늄 아이소프로판화물이 아이소프로필 알코올 [ $w(\text{H}_2\text{O}) \leq 0.0002$ ]에 존재하는 습기를 제거하기 위해 사용된다. 플라스크를 물 배스에서 빼고 반응 혼합물을 비활성기체 환경 안에서 식힌다.

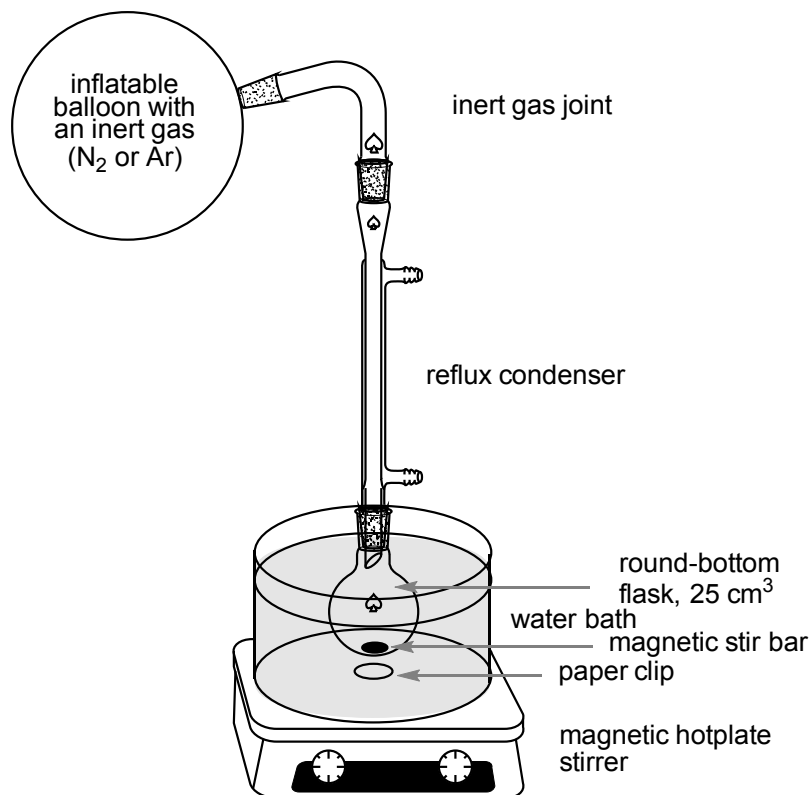


그림 P7. 아이소프로필 알코올 건조 장치.

## II. 아세토나프톤의 Meerwein-Ponndorf-Verley 환원 반응 및 생성물의 분리

- 2-아세토나프톤을 반응 혼합물에 첨가하고, 약수저 끝에 남은 소량의 2-아세토나프톤을 TLC 분석을 위한 표준 물질로 유리병에 담는다. 그 후, 비활성기체 풍선이 꽂힌 환류 냉각기를 다시 설치하고 90 °C로 가열된 물 배스에 담근다. 반응 혼합물을 비활성기체 환경 안에서 2 시간 동안 저은 후, 플라스크를 물 배스에서 빼고 반응 혼합물을 식힌다. 8 cm<sup>3</sup>의 포화 염화암모늄 수용액을 첨가하고 혼합물을 상온에서 10 분간 젖는다.
- 흰색 용액을 분별 깔때기로 옮긴 후 물 층을 5 cm<sup>3</sup>의 에틸 아세테이트로 3 번 추출한다. 유기 층을 25 cm<sup>3</sup>의 삼각플라스크에 모은다. 한 티스푼의 무수황산소듐을 첨가하고, 유기 층을 20 분간 가만히 놓는다.



3.  $0.5 \text{ cm}^3$  의 에틸 아세테이트를 단계 1 에서 준비한 2-아세토나프톤이 담긴 유리병에 넣어 반응물의 표준 용액을 준비한다. 헥산/에틸 아세테이트를 6:1 의 비율로 섞어 전개액을 만들고, 이를 TLC 챔버에 넣은 후 페트리 접시로 덮는다. 반응물의 표준 용액과 추출된 유기 층 용액을 모세관을 이용해 TLC 판에 각각 점 찍는다. TLC 판을 TLC 챔버에 넣고, 전개액이 전개될 때까지 기다린다. 전개액이 올라간 부분을 연필로 표시하고, UV 램프를 이용해 반응물과 생성물의 위치를 확인하고 연필로 그린다. 반응물과 생성물의 체류인자 (retention factor,  $R_f$ )를 계산한다.
4. 단계 2 에서 무수황산소듐을 첨가하고 20 분 후, 여과지와 여과용 깔때기를 이용해 유기 층 용액을 걸러  $50 \text{ cm}^3$  둥근 바닥 플라스크에 받는다. 회전 진공 농축기를 이용해 용매를 제거한다.

### III. 생성물의 결정화

농축 후 남은 잔여물을  $10 \text{ cm}^3$  의 헥세인으로 희석시킨다. 만약 불순한 생성물 (crude product)이 침전된다면, 환류 냉각기를 설치하고  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열된 물 배스에 담가 고체가 완전히 녹을 때까지 용매의 끓는점으로 가열한다. 플라스크를 얼음 배스에 담근 후, 생성물이 결정화 될 때까지 기다린다. 여과용 깔때기와 여과지를 이용해 결정을 분리한 후  $5 \text{ cm}^3$  의 헥세인으로 씻는다. 분리된 고체를 공기중에서 건조시킨다. 생성물의 무게를 재고 수득률을 계산한다. 생성물의 녹는점을 측정한다. 측정된 값을 참고 자료와 비교하고 생성물의 순도를 기록한다.

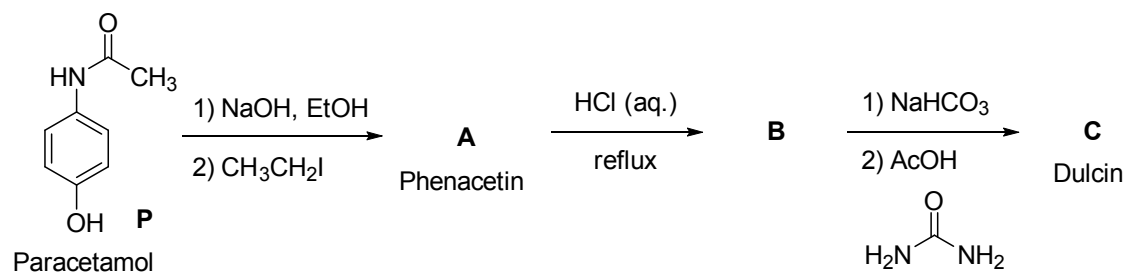
## 데이터 분석 및 질문

- P7.1 생성물의 이론상 수득률을 mg 단위로 계산하라.
- P7.2 생성물의 실험상 수득률을 % 단위로 계산하라
- P7.3 생성물의 녹는점을 적어라.
- P7.4 반응물과 생성물의  $R_f$  값을 적어라.
- P7.5 아이소프로필 알코올  $4 \text{ cm}^3$  에 존재하는 물의 몰 수를 계산하여라 [ $w(\text{H}_2\text{O}) = 0.0002$ ;  $d(\text{iPrOH}) = 0.786 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ].
- P7.6 합성 마지막 단계에서 알루미늄 아이소프로판화물의 가수분해 반응의 최종 생성물은 무엇인가?
- P7.7 반응물인 2-아세토나프톤과 얻어진 1-(2-나프틸)에탄올의 체류인자의 차이를 설명하라.
- P7.8 2-아세토나프톤을 1-(2-나프틸)에탄올로 변환시킬 수 있는 또다른 합성 방법을 제안하라.
- PREPARATORY PROBLEMS: PRACTICAL



## 문제 P8. 의약품의 감미료로의 전환

이 실험에서 당신은 인공 감미료인 둘신(Dulcin)의 다단계 합성을 수행할 것이다. 당신은 잘 알려진 의약품인 파라렌(Paralen®)과 같이 시중에서 구입이 가능한 파라세타몰(아세트아미노펜) 정제[Paracetamol(acetaminophen) tablet]를 이용하여 합성을 시작할 것이다.



### 시약

- 파라세타몰 함량이 1.00 g 인 파라세타몰 정제 (Paracetamol tablet) 또는 순수한 파라세타몰
- 1.0 M 수산화소듐 용액 (1.0 M Sodium hydroxide solution in 95 % ethanol), 8 cm<sup>3</sup>
- 아이오도에테인 (Iodoethane), 1 cm<sup>3</sup>
- 6.0 M 염산 용액 (6.0 M Hydrochloric acid solution) (20 % w/w), 5 cm<sup>3</sup>
- 탄산수소소듐 (Sodium bicarbonate), 3.00 g
- 아세트산 (Acetic acid), 2 방울
- 요소 (Urea), 1.37 g
- 헥세인 (Hexane), 5 cm<sup>3</sup>
- 95 % 에탄올 (Ethanol) (w/w), 5 cm<sup>3</sup>
- 에틸 아세테이트 (Ethyl acetate), 5 cm<sup>3</sup>

물질	이름	상태	GHS 위험 표시
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	파라세타몰	정제 또는 순수 고체	H302, H315, H317, H319
NaOH	수산화소듐	용액 (95 % 에탄올)	H314
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I	아이오도에테인	액체 (주사기)	H302, H315, H317, H319, H334, H335
HCl	염산	수용액	H315
NaHCO <sub>3</sub>	탄산수소소듐	고체	위험하지 않음





$\text{NH}_2\text{CONH}_2$	요소	고체	위험하지 않음
$\text{CH}_3\text{COOH}$	아세트산	액체	H226, H314
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	헥세인 (이성질체 혼합물)	액체	H225, H304, H315, H336, H411
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	에틸 아세테이트	액체	H225, H319, H336
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	에탄올	액체 공비 혼합물	H225, H319
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	아세톤	액체(세척통)	H225, H319, H336

## 기구 및 초자

- 실험용 스탠드 및 클램프 (Laboratory stand with clamps)
- 자석 교반기 및 PTFE-코팅 교반 자석 (Magnetic hotplate stirrer and a PTFE-coated stir bar)
- 수류 펌프(water aspirator) 또는 감압 거르기를 위한 진공 장치
- 2 구 둥근 바닥 플라스크 (Two-neck round bottom flask),  $50\text{ cm}^3$
- 둥근 바닥 플라스크 (Round-bottom flask),  $50\text{ cm}^3$  (2)
- 둥근 바닥 플라스크 (Round-bottom flask),  $25\text{ cm}^3$
- 환류 냉각기 (Reflux condenser with water hoses)
- 감압 플라스크 및 고무 어댑터 (Suction flask with rubber adapter),  $100\text{ cm}^3$  2 개
- 소결 유리 여과기 (Sintered glass filter funnel, porosity S2) 2 개
- 매스 실린더 (Graduated cylinder),  $10\text{ cm}^3$  2 개
- TLC 판 (TLC plates, silica gel 60 F<sub>254</sub>) 2 개 및 모세관 (Capillary)
- TLC 챔버 혹은 페트리 접시 (TLC chamber or a Petri dish covered small beaker)
- UV 램프 [UV lamp (254 nm)]
- 삼각 플라스크 (Erlenmeyer flask), 50 또는  $100\text{ cm}^3$  2 개
- 여과용 깔때기 및 여과지 (Filtration funnel and filter paper)
- 모세관 피펫 및 고무 벌브 (Pasteur pipettes with rubber bulb)
- 주사기 (Syringe with needle),  $1\text{ cm}^3$
- 고무 셉텀 (Rubber septum)
- pH 시험지 (pH indicator paper)
- 약수저 (Spatula)
- 유리병 (Vials labelled **P**, **A** and **C**) 3 개
- 막자사발 (Mortar with pestle)
- 유리막대 (Glass rod)
- 세척통 (Wash -bottle)
- 오일 베스 (Oil bath)



- 얼음 배스 (Ice bath)
- 녹는점 장치 (Melting point apparatus)

## 실험 과정

### I. 페나세틴의 합성 (A)

1. 막자사발을 이용하여 총 파라세타놀 함량이 1.0 g 인 파라세타놀 정제를 갈아준다. TLC 분석을 위하여 이를 약수저로 소량만 덜어내서 유리병 **P** 에 옮겨 담는다. 교반 자석을 넣은 50 cm<sup>3</sup> 2 구 둥근 바닥 플라스크에 플라스틱 깔때기나 접은 유산지를 이용하여 남은 가루를 넣는다.
2. 모세관 피펫을 이용하여 1 M 수산화소듐 에탄올 용액 (1 M Sodium hydroxide solution in 95 % ethanol) 8 cm<sup>3</sup> 를 플라스크에 첨가한다. 2 구 둥근 바닥 플라스크의 옆 구를 고무 셉텀으로 막는다. 위쪽 구는 환류 냉각기를 연결한 후 차가운 물을 흘려주며 플라스크를 오일 배스에 담근다. 교반기를 켜준다. 끓는점에 도달한 후 15 분 동안 혼합물을 가열한다. (에탄올의 끓는점은 78 °C 이다.).
3. 오일 배스에서 플라스크를 꺼낸다. (*열에 주의!*) 1.0 cm<sup>3</sup> 주사기로 1.0 cm<sup>3</sup> 아이오도에테인을 넣어주는데, 이 때 바늘로 셉텀을 뚫고 뜨거운 용액에 아이오도에테인을 한 방울씩 첨가한다. (그림 P8) 주사기를 제거하고 오일 배스에 플라스크를 다시 담가 계속해서 혼합물을 가열시켜준다. 15 분 더 환류시킨다.
4. 감압 여과 장치와 소결 유리 여과기를 준비한다. 수집 플라스크에는 약 25 cm<sup>3</sup> 의 얼음물이 들어 있어야 한다. 오일 배스에서 플라스크를 꺼내어 냉각기와 분리시키고 진공 장치로 뜨거운 혼합물을 걸러준다. 당신은 용해되지 않는 녹말을 걸러내야 할 것이다. 2 분 동안 수집 플라스크를 유지시킨다. 침전물이 생길 것이다. 다른 감압 여과 장치와 소결 유리 여과기를 준비하고 진공 장치로 수집 플라스크의 내용물을 걸러준다. 소량의 얼음물(2 X 5 cm<sup>3</sup>)로 플라스크를 씻어낸다. TLC 분석을 위해 고체 **A** 를 약수저로 소량 덜어 내 유리병 **A** 에 옮겨 담는다.

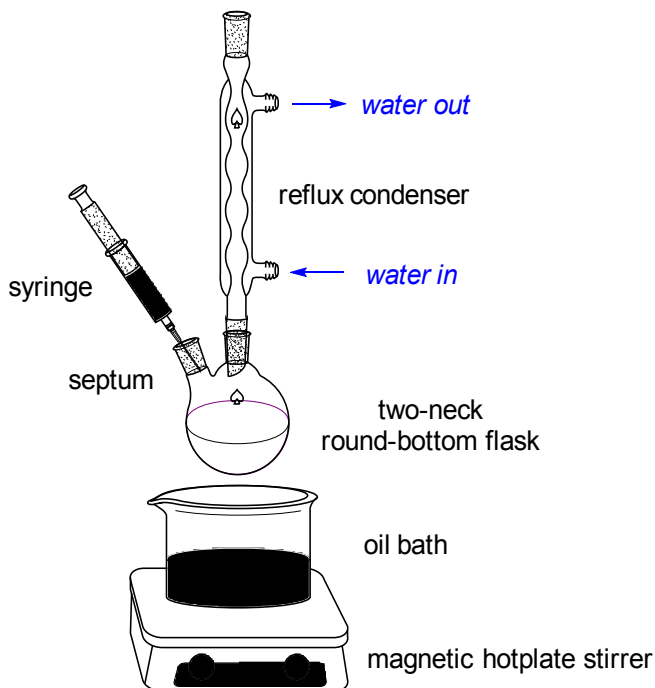


그림 P8. 주사기(syringe)로 아이오도에테인 첨가.

## II. 돌신(C)의 합성

1. 교반 자석이 담긴 50 cm<sup>3</sup> 둥근 바닥 플라스크에 걸러진 고체 (생성물 **A**)를 옮겨 담는다. 모세관 피펫으로 6 M 염산 수용액 5 cm<sup>3</sup>를 첨가한다. 플라스크와 환류 냉각기를 연결하고 교반기를 켜다. 15 분간 환류시키며 혼합물을 가열한다.
2. 오일 배스에서 플라스크를 꺼내고 중화를 위해 뜨거운 혼합물에 고체 탄산수소소듐을 첨가한다. (3 g 을 3~5 번에 나누어 첨가한다.) 이산화탄소 기체가 발생하므로 조심한다. 동시에, 혼합물이 응고되지 않게 빠르게 교반시킨다. 유리막대와 pH 시험지를 이용하여 혼합물의 pH 를 확인한다. pH 가 6.0~6.5 가 되어야 한다. 만약 그렇지 않다면 고체 탄산수소소듐을 더 첨가한다. 만약 pH 가 높다면, pH 를 맞추기 위해 희석시킨 염산 수용액을 첨가한다.
3. 중화시킨 후, 1.37 g 요소와 아세트산 2 방울을 혼합물에 첨가한다. 오일 배스에 냉각기를 연결한 플라스크를 담근다. 60 분간 환류시키며 혼합물을 가열한다.
4. 오일 배스에서 플라스크를 꺼내고 10 분간 식혀준다. 그 후, 플라스크를 얼음 배스에 담근다. 고체가 침전될 것이다. 감압 여과 장치와 소결 유리 여과기를 준비한다. 생성물 **C** 를 진공장치로 걸러내고 이를 얼음물로 씻어준다. (2 X 5 cm<sup>3</sup>).



### III. 돌신(C)의 재결정

1. 교반 자석이 담긴 50 cm<sup>3</sup> 둥근 바닥 플라스크에 생성물 **C** 를 옮겨 담는다. 15 cm<sup>3</sup> 물을 첨가한 후 환류 냉각기를 연결하고 플라스크를 오일 배스에 담근다. 모든 고체가 녹을 때까지 환류시키며 혼합물을 가열한다. 만약 필요하다면, 물을 더 첨가한다. (추가적으로 첨가하는 물의 양이 15 cm<sup>3</sup> 이상이면 안된다.).
2. 오일 배스에서 플라스크를 꺼내고, 여과지를 이용해 뜨거운 용액을 삼각플라스크로 걸러낸 후 이를 상온에서 식힌다. 그 후, 10 분 간 얼음 배스에서 플라스크를 식혀준다. 결정이 생성되기 시작할 것이다. 감압 여과 장치와 소결 유리 여과기를 준비한다. 진공 장치로 생성물 **C** 의 결정을 거르고 이를 얼음물로 씻어준다 (2 X 5 cm<sup>3</sup>). 깔때기 위에서 이를 말린다.
3. 만약 생성물이 깨끗하지 않다면 (갈색을 띤다.), 유기용매를 이용하여 결정화를 반복한다. 교반 자석이 담긴 25 cm<sup>3</sup> 둥근 바닥 플라스크에 생성물을 옮겨 담고 5 cm<sup>3</sup> 의 헥세인을 첨가한다. 환류 냉각기를 연결하고 이를 가열한다. 이 때, 모든 고체가 녹을 때까지 모세관 피펫으로 에탄올 몇 방울을 첨가한다. 오일 배스에서 플라스크를 꺼내고 여과지를 이용해 뜨거운 용액을 삼각플라스크로 걸러낸다. 5 분 간 식힌 후 10 분 간 얼음 배스에 플라스크를 담근다. 감압 여과 장치를 이용하여 형성된 결정을 모은다.
4. *미리 무게를 잰* 페트리 접시에 생성물을 옮겨 담는다.
5. TLC 분석을 위해 소량의 고체 **C** 를 유리병 **C** 에 담는다.
6. 생성물의 무게를 재고 생성물 **C** 의 녹는점을 결정한다.
7. 파라세타몰 (**P**)와 샘플 **A**, **C** 의 TLC 분석을 수행한다. (실리카겔 판, 전개액, 에틸 아세테이트).

### 데이터 분석 및 질문

- P8.1 화합물 **A**, **B** 그리고 **C** 의 구조를 그려라.
- P8.2 출발 물질 **P** 의 양에 근거하여 생성물 **C** 의 이론상 수율을 mg 단위로 계산하라.
- P8.3 생성물 **C** 의 실험상 수득률을 % 단위로 계산하라.
- P8.4 생성물 **C** 의 녹는점을 제시하라.
- P8.5 화합물 **P**, **A** 그리고 **C** 의 R<sub>f</sub> 값을 제시하라.
- P8.6 관찰과 예측되는 반응성에 근거하여 옳은 문장을 선택하라:



- a) 수산화소듐은 색깔이 있는 페놀레이트를 주기 위해 파라세타몰의 하이드록시기를 탈수소화한다.
- b) 수산화소듐은 아세트아마이드의 메틸 수소를 탈수소화 한다.
- c) 수산화소듐은 파라세타몰과 반응하지 않는다. 단지 아이오도에테인의 첨가 후 방출되는 수소 이온과 반응한다.
- d) 탈수소화 된 음이온의 물질은 중성 파라세타몰보다 반응성이 더 크다.
- e) 아이오도에테인과의 친핵성 치환반응은 대개  $S_N1$  반응이다. (반응속도는 친핵체의 농도와 반응성에 무관하다).
- f) 아세트아마이드의 작용기는 산성 수용액(aq. HCl)에 대해 안정하다.
- g) 아세트아마이드 작용기는 염기성(NaOH in 95 % EtOH)에 대해 안정하다.
- h) 아릴 에틸 에터 (Aryl ethyl ether) 작용기는 산성 수용액(aq. HCl)에 대해 안정하다.
- i) 생성물 **B** 는 염(양이온과 음이온을 포함한다.)이다.
- j) 생성물 **C** 는 염이다.

P8.7 실험의 마지막 단계에서 요소와 아세트산은 반응을 통하여 암모늄 아세테이트와 반응성을 갖는 화학종을 형성하는데 이 화학종은 무엇인가?

- a) 시안화 수소 (Hydrogen cyanide,  $H-C\equiv N$ )
- b) 풀민산 (Fulminic acid,  ${}^{(-)}O-N^{(+)}\equiv C-H$ )
- c) 이소시안화 수소 (Hydrogen isocyanide,  $H-N^{(+)}\equiv C^{(-)}$ )
- d) 이소시안산 (Isocyanic acid,  $H-N=C=O$ )