



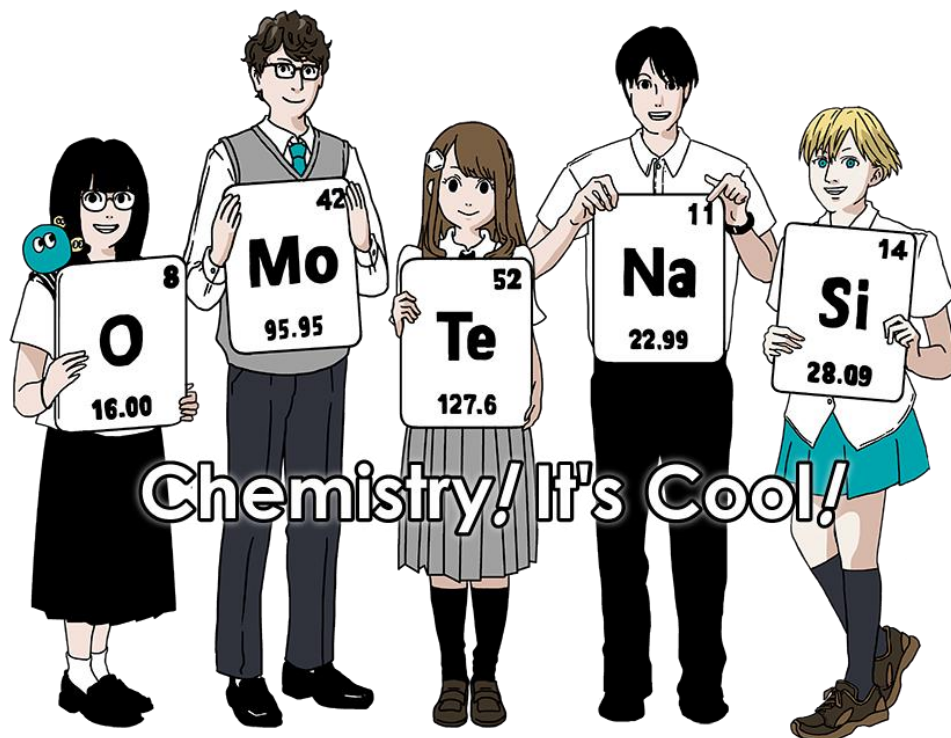
2021 년 국제화학올림피아드

일본 오사카

제 53 회 IChO2021

7 월 24 일 ~ 8 월 2 일

<https://www.icho2021.org>



예비 문제

ver. 2.1

목차

머리말	1
저자	2
고급 난이도 영역	3
물리 상수와 공식	
상수	4
공식	5
원소의 주기율표	7
^1H NMR 화학적 이동	8
안전	9
이론 문제	
문제 1. SI 단위 개정	13
문제 2. 물은 끓을까 아니면 증발할까?	16
문제 3. 분자는 물과 금속을 만난다.	18
문제 4. 다이아몬드 합성	22
문제 5. 상태의 수 세기	28
문제 6. 화학 반응 경로	33
문제 7. 분자 진동과 적외선 분광법	39
문제 8. 방향족 분자의 양자 화학	42
문제 9. 양성자성 이온성 액체	45
문제 10. 야마다(Yamada) 범용 지시약	52
문제 11. 은 전기도금	55
문제 12. 대기 중의 CO_2 는 바닷물의 pH 에 어떻게 영향을 미칠까?	57
문제 13. 폭발없는 황산 생산과 희석 방법	61
문제 14. C 와 Si 의 가수분해 및 N 과 Cl 의 전기음성도	63
문제 15. 온천과 화산에 있는 황	68
문제 16. 미지 화합물과 동소체 확인	69
문제 17. 금속 산화물	71
문제 18. 배위 화학과 고체상 촉매로의 적용	75
문제 19. 산과 염기	78

문제 20.	반도체	80
문제 21.	카벤과 비벤젠계 방향족 화합물	83
문제 22.	나자로프 고리화반응	86
문제 23.	다도회	89
문제 24.	<i>E-Z</i> 화학	93
문제 25.	피셔 인돌 합성	95
문제 26.	면 입체화학	97
문제 27.	사이클로뷰타다이엔	101
문제 28.	양파모양 복합체	104
문제 29.	수소 결합 캡슐	107
문제 30.	고분자의 합성과 구조 분석	110
문제 31.	테트로도톡신 전합성	116
실험 과제		
실험 1.	pH 미터를 이용한 비누화 속도 분석	122
실험 2.	동시 산-염기 적정	127
실험 3.	코발트(III) 옥살레이트 착물의 합성과 분석	130
실험 4.	히노키타인: 진홍색 천연물 합성	134
실험 5.	칠각고리 작용기화: 트로폴론 토실레이트 합성	138
실험 6.	폴리에틸렌 테레프탈레이트의 가수분해: 작은 실험이지만 보다 지속 가능한 사회를 향한 거대한 도약	141
실험 7.	녹색 혼합물에서 파란색과 빨간색 성분의 분리	144

머리말

제 53 회 국제 화학 올림피아드의 예비 문제를 소개하게 되어 매우 기쁘게 생각합니다. 이 문제들은 현대 화학에서 매우 중요하고 도전적인 다양한 영역의 주제를 다루고 있습니다. 학생들과 멘토 모두 이러한 문제를 즐겁게 풀어보면서 올림피아드를 준비하길 바랍니다. 이 문제들은 고등학교 화학 과정에서 일반적으로 다루는 내용 및 이론 영역 고급 난이도의 6 개 주제와 실험 영역 고급 난이도의 3 개 주제를 포함하고 있습니다. 이 고급 주제들은 “고급 난이도 주제” 목차 아래에 명시되어 있으며, 31 개의 이론 문제와 6 개의 실험 문제에 적용되어 있습니다. 해설은 2021 년 2 월까지 각국의 단장들에게 이메일로 발송되며, 2021 년 7 월에 온라인으로 발표될 예정입니다. 문제와 관련한 의견, 제안, 수정 및 질문 등은 다음의 이메일 주소로 보내주시기 바랍니다.

preparatory@icho2021.org

국제 화학 올림피아드는 전 세계의 젊은이들이 화학의 경이로움에 대한 이해를 높이고, 서로에게 영감을 줄 수 있는 좋은 기회입니다. 이와 동시에 전 세계의 친구들과 같이 어울리면서 개최국의 역사와 문화를 즐길 수 있는 매우 좋은 기회의 장이기도 합니다. COVID-19 가 전 세계적으로 만연해 있는 심각한 상황이지만, 부디 7 월에 일본 오사카에서 만날 수 있기를 바랍니다.

감사의 글

예비 문제와 실전 문제를 만드는데 많은 노력을 기울여준 모든 저자들에게 깊은 감사를 표합니다. 그리고 귀중한 의견과 제안을 해준 검토자들에게도 감사드립니다.

저자

이론 문제

HASEGAWA, Takeshi	Kyoto University
HIROI, Takashi	National Institute for Materials Science
HORIKE, Satoshi	Kyoto University
HOSOKAWA, Saburo	Kyoto University
MATSUMOTO, Yoshiyasu	Toyota Physical and Chemical Research Institute
NISHI, Naoya	Kyoto University
OKUYAMA, Hiroshi	Kyoto University
SAITO, Hayate	Kyoto University
SASAMORI, Takahiro	University of Tsukuba
SATO, Hirofumi	Kyoto University
SHIMOKAWA, Jun	Kyoto University
SHINTANI, Ryo	Osaka University
TANAKA, Takayuki	Kyoto University
TSUBAKI, Kazunori	Kyoto Prefectural University
UCHIDA, Sayaka	The University of Tokyo
YAMAGUCHI, Hiroyasu	Osaka University

실험 과제

FUKUDA, Takamitsu	Osaka University
KOMINAMI, Hiroshi	Kindai University
MATSUO, Tsukasa	Kindai University
NAYA, Shin-ichi	Kindai University
NOMA, Naoki	Kindai University
SUDO, Atsushi	Kindai University
SUENAGA, Yusaku	Kindai University
YAMAGIWA, Yoshiro	Kindai University

과학 위원회 위원장

NISHIHARA, Hiroshi	Tokyo University of Science
--------------------	-----------------------------

이론 문제 위원회 위원장

YORIMITSU, Hideki	Kyoto University
-------------------	------------------

실험 과제 위원회 위원장

KURODA, Takayoshi	Kindai University
-------------------	-------------------

고급 난이도 영역

이론 과목

무기 화합물의 구조 및 확인:

고체 상 구조, 단위 세포, 결정장 이론, 구멍(hole) 개념

분자의 양자 역학적 거동:

분자 진동, 퍼텐셜 에너지 곡면을 읽는 방법, 볼츠만 원리에 따른 엔트로피 정의
열역학과 속도론:

전극 전위와 깁스 자유 에너지의 관계, 흡착 등온선

입체화학:

융합 이고리 또는 삼고리 알케인의 형태, 평면 카이랄성, 입체특이성 반응, 입체
장애에 의한 입체선택성, 사이클로헥세인 계에서의 축방향 공격

NMR 에서 신호의 수 (^1H , ^{13}C , 및 이핵 NMR) 및 ^1H NMR 에서의 화학적 이동

반응 중간체와 화학종:

카베노이드, 비벤젠계 방향족, 유기 주족 금속 화합물, 헤테로원자-헤테로원자
결합

고급 기술

실험 기술:

기술된 방법에 따른 진공 여과

정제:

기술된 방법에 따른 재결정과 컬럼 크로마토그래피

주

학생들이 다음과 같은 고급 주제와 기술을 다루길 기대하지 않는다:

이론

Diels-Alder 반응 이외의 페리고리 협동 반응 (Pericyclic reaction), 오비탈 대칭성 보존,
고분자 화학, 상 평형, 표면에서의 촉매 반응, 분자 진동의 기준 진동 방식, 분자 오비탈
이론, 분배 함수, 슬레이터 규칙 (Slater rule)

실험

회전 증발기, 진공 건조, pH 미터를 이용한 pH 측정

물리 상수와 공식

상수

빛의 속도, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

플랑크 상수, $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$

기본 전하량 (전자의 전하), $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$

전자 질량, $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$

전기 상수 (진공의 유전율), $\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

아보가드로 수, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

볼츠만 상수, $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

패러데이 상수, $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

기체 상수, $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

통합 원자 질량 단위, $u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$

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

대기압, $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

섭씨 0 도, $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$

옹스트롬, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

피코미터, $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

전자볼트, $1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$

백만 분의 일, $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$

10 억 분의 일, $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$

1 조 분의 일, $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$

파이, $\pi = 3.141592653589793$

자연 로그의 밑 (오일러 수), $e = 2.718281828459045$

공식

이상기체 방정식:

$$PV = nRT$$

, 여기서 P 는 압력, V 는 부피, n 은 물질의 양, T 는 이상 기체의 절대 온도이다.

열역학 제 1 법칙:

$$\Delta U = q + w$$

, 여기서 ΔU 는 내부 에너지의 변화, q 는 공급된 열, w 는 수행된 일이다.

엔탈피 H :

$$H = U + PV$$

볼츠만 원리에 기반한 엔트로피 S :

$$S = k_B \ln W$$

, 여기서 W 는 미시상태의 수이다.

엔트로피 변화 ΔS :

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

, 여기서 q_{rev} 는 가역 과정에서의 열이다.

깁스 자유 에너지 G :

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -zFE^0$$

, 여기서 K 는 평형 상수, z 는 전자의 수, E^0 는 표준 전극 전위이다.

반응 지수 Q :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 에서

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

, 여기서 $[A]$ 는 A의 농도이다.

열 변화 Δq :

$$\Delta q = n c_m \Delta T$$

, 여기서 c_m 은 온도-무관 몰 열용량이다.

산화 환원 반응의 네른스트 식:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right)$$

, 여기서 C_{ox} 는 산화된 물질의 농도이고, C_{red} 는 환원된 물질의 농도이다.

아레니우스 식:

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

, 여기서 k 는 속도 상수, A 는 진동수 인자, E_a 는 활성화 에너지이다.

$$\exp(x) = e^x$$

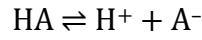
$$A = \epsilon l c$$

람베르트-베르 식:

, 여기서 A 는 흡광도, ϵ 은 몰 흡광 계수, l 는 빛이 지나가는 경로의 길이, c 는 용액의 농도이다.

헨더슨-하셀바흐 식:

어떤 평형 반응



, 여기서 평형 상수는 K_a 이다.

$$pH = pK_a + \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

광자의 에너지:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

, 여기서 ν 는 진동수, λ 는 빛의 파장이다.

기하 급수의 합:

When $x \neq 1$,

$$1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$$

문제를 푸는데 사용할 수 있는 근사 식:

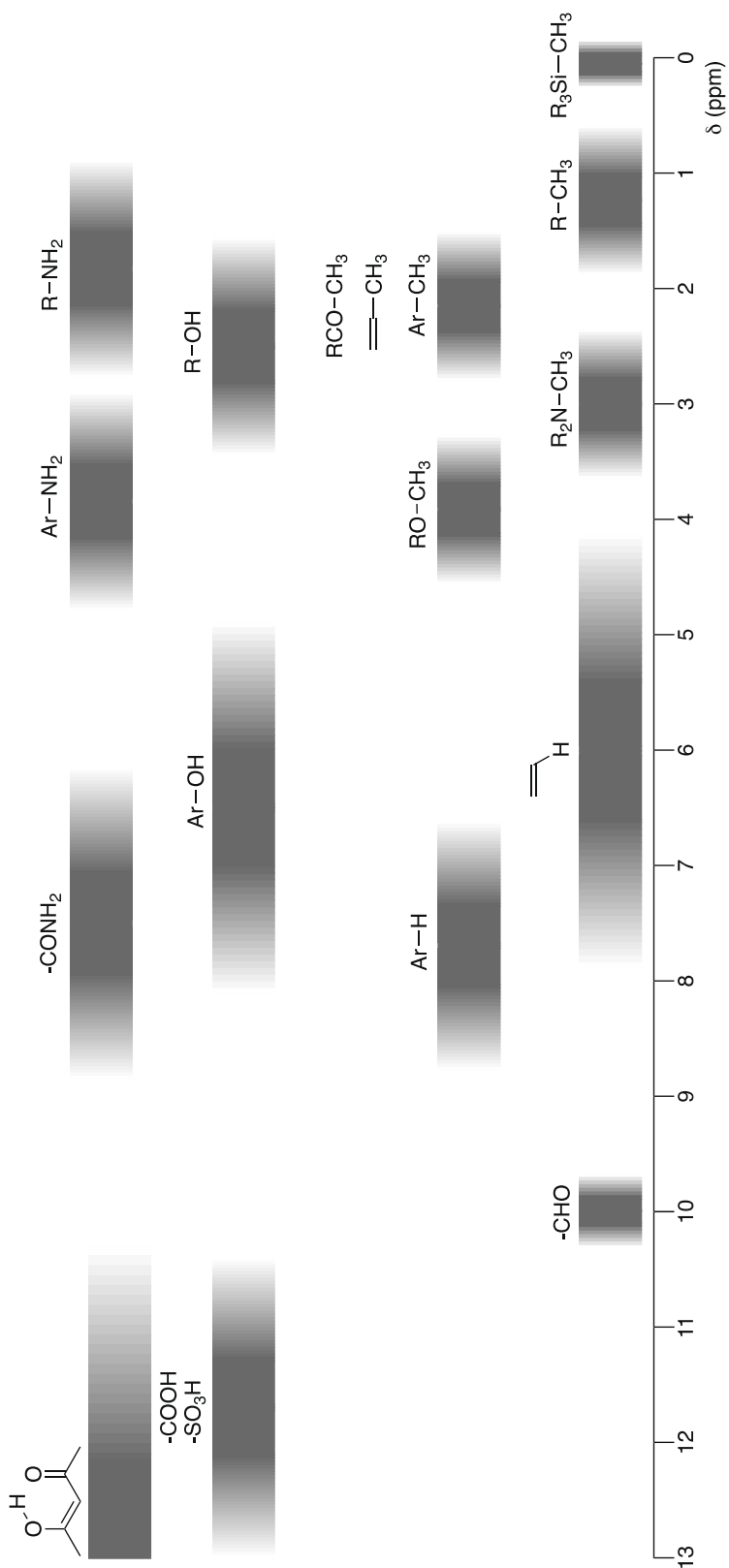
When $x \ll 1$,

$$\frac{1}{1 - x} \sim 1 + x$$

원소의 주기율표

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H Hydrogen 1.00798	2 He Helium 4.002602	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> 113 Nh Nihonium [278] </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element] </div> </div>																
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012183																	
11 Na Sodium 22.989769	12 Mg Magnesium 24.306																	
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955908	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933194	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.921595	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90584	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90637	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.293	
55 Cs Caesium 132.905452	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98040	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]	
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]	
57 La-Lu Lanthanoids	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92535	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93033	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93422	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.9668	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]
89-103 Ac-Lr Actinoids	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]				

¹H NMR 화학적 이동



1 개의 알킬기 치환에 따른 화학적 이동값 ($\Delta\delta$): ca. +0.4 ppm

안전

올림피아드 참가자는 화학 실험실에서 실험할 준비가 되어 있어야 하며 관련 규칙과 안전 절차에 유의해야 한다. 주최측은 올림피아드 기간 동안 ICHO 규정집 부록 A에 명시된 안전 규칙을 엄격하게 준수할 것이다.

실험 문제는 설비가 적절하게 갖추어진 실험실에서 숙련된 감독 하에서만 수행되도록 설계되었다. 국가마다 규정이 다르기 때문에 구체적이고 상세한 안전 및 폐기 지침을 포함하지 않았다. 따라서 멘토는 규정에 맞게 문제를 신중하게 조정해야 한다.

사용되는 물질의 GHS 유해성 분류 (H-문구)가 문제에 표시되어 있다. 그 의미는 다음과 같다:

물리적 위험성

- H225 고인화성 액체 및 증기
- H226 인화성 액체 및 증기
- H227 인화성 액체
- H228 인화성 고체
- H271 화재나 폭발을 일으킬 수 있음: 강 산화제
- H272 화재를 강렬하게 함: 산화제
- H290 금속을 부식시킬 수 있음

건강 유해성

- H301 삼키면 유독함.
- H302 삼키면 유해함.
- H303 삼키면 유해할 수 있음.
- H304 삼켜서 기도로 유입되면 치명적일 수 있음.
- H305 삼켜서 기도로 유입되면 유해할 수 있음.
- H311 피부와 접촉하면 유독함.
- H312 피부와 접촉하면 유해함.
- H313 피부와 접촉하면 유해할 수 있음.
- H314 피부에 심한 화상과 눈에 손상을 일으킴.
- H315 피부에 자극을 일으킴.
- H316 피부에 가벼운 자극을 일으킴.
- H317 알레르기성 피부 반응을 일으킬 수 있음.
- H318 눈에 심한 손상을 일으킴.

- H319 눈에 심한 자극을 일으킴.
- H320 눈에 자극을 일으킴.
- H331 흡입하면 유독함.
- H332 흡입하면 유독함.
- H333 흡입하면 유해할 수 있음.
- H334 흡입 시 알레르기성 반응, 천식 또는 호흡 곤란 등을 일으킬 수 있음.
- H335 호흡기계 자극을 일으킬 수 있음.
- H336 졸음 또는 현기증을 일으킬 수 있음.
- H351 암을 일으킬 것으로 의심됨.
- H361 생식능력 또는 태아에 손상을 일으킬 것으로 의심됨.
- H361d 태아에 손상을 일으킬 것으로 의심됨.
- H361f 생식능력에 손상을 일으킬 것으로 의심됨.
- H362 모유 수유 아이에게 해를 끼칠 수 있음.
- H370 장기에 손상을 일으킴.
- H371 장기에 손상을 일으킬 수 있음.
- H372 장기간 또는 반복 노출되면 장기에 손상을 일으킴.
- H373 장기간 또는 반복 노출되면 장기에 손상을 일으킬 수 있음.

환경 유해성

- H400 수중 생물에 매우 유독함.
- H401 수중 생물에 유독함.
- H402 수중 생물에 유해함 life.
- H410 장기적 영향에 의해 수중 생물에게 매우 유독함.
- H411 장기적 영향에 의해 수중 생물에게 유독함.
- H412 장기적 영향에 의해 수중 생물에게 유해함.
- H413 수중 생물에 장기적인 유해 영향을 끼칠 수 있음.

GHS 유해성 분류 H300, H310, H330, H340, H350 및 H360 이 있는 화학 물질이나 시약은 ICHO 와 해당 활동에 사용할 수 없습니다.

Part I:
이론 문제

문제 1. SI 단위 개정

SI 기본 단위의 정의가 2019년 5월 20일 전면 재개정 되었다. 화학과 관련된 정의들을 살펴보도록 하자.

Part 1.

재개정 전, 아보가드로 수 (N_A) 는 '탄소 동위원소 ^{12}C 0.012 kg 에 존재하는 원자의 개수'로 정의되었다. 즉, N_A 개의 탄소 동위원소 ^{12}C 의 질량은 0.012 kg 이다.

실험적으로 N_A 를 결정하기 위해서는, ^{12}C 0.012 kg 을 매우 정확하게 측정해야 하고, 이를 위해서는 질량 표준이 필요하다. 전통적으로는 kilogram 원형이 사용되었다. 실제로는, 일본을 포함한 여덟 개 국가의 표준 기관으로 구성된 국제 연구 콘소시엄이 ^{28}Si 로 이뤄진 실리콘 단결정을 제작하고, 이 단결정에서 완전한 구(sphere)를 잘라서 N_A 를 결정하였다. 실리콘 단결정은 입방 단위 세포 내에서 다이아몬드 형태의 결정구조를 다음 그림 1 과 같이 갖는다.

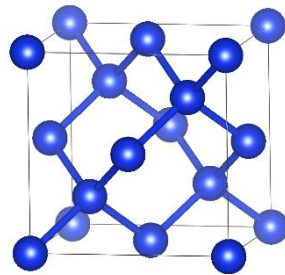


그림 1. Si 단결정.

1-1. 단위 세포 내 Si 원자 수 (n)을 구하라.

실리콘 단결정으로 구성된 완전한 구의 밀도를 생각해 보자. 입방 단위 세포의 한 변의 길이를 $a[\text{m}]$ 라고 하자. ^{28}Si 의 원자 질량 m 은 $m = 28.09 u$ 이고, u 는 다음과 같이 과거 방식으로 정의된다.

$$u = \frac{1}{N_A} [\text{kg}]$$

u 는 원자 질량 단위 달톤 (Da)과 같은 의미를 지닌다.

1-2. n , m , N_A , a 를 사용하여, 밀도 ($d[\text{kg m}^{-3}]$)에 대한 식을 수립하라.

Si 로 이뤄진 구(true sphere)의 반지름 r 은 4.69 cm 이다. 킬로그램 원형을 사용하였더니,

구의 질량 w 는 1.00 kg 이었다. X-ray 회절 실험을 수행하니 단위 세포 한 변의 크기 a 가 5.43 Å 이었다.

1-3. 위의 측정 결과를 바탕으로 아보가드로 수 N_A 를 유효숫자 3 자리까지 구하라.

Part 2.

새로운 정의에서 N_A 는 한정된 숫자를 이용하여 정의된다 (표 1). 이런 경우, N_A 개 ^{12}C 의 질량은 0.012 kg 이 아니다. 새로운 정의에서는 질량을 질문 1-3 와 같이 계산할 수 있다. 사실, 부피만 정확하게 측정된다면, 킬로그램 원형이 없이도 질량을 이제 측정할 수 있다. 킬로그램 원형은 사실 구하기도 어렵고, 복제품 역시 전 세계적으로 널리 배포되어 있지도 않다. 게다가, 세월이 지나가면서 원형 역시 변화할 수 있다. 킬로그램 원형을 사용하지 않고 질량을 결정하는 것은 따라서 큰 장점이 있다. 결과적으로, 7 개의 중요한 기본 상수들이 여러 연구 기관의 동의 하에 새로운 측정 자료를 기반으로 결정되었다. 그 중 3 개의 상수를 표 1 에 나타내었다.

표 1. 재정의된 상수 3 개

상수	표기법	새로 정의된 값	단위
아보가드로 상수	N_A	$6.02214076 \times 10^{23}$	mol^{-1}
플랑크 상수	h	$6.62607015 \times 10^{-34}$	J s
빛의 속도	c	2.99792458×10^8	m s^{-1}

여기서, 아보가드로상수와 플랑크 상수의 곱 역시 이론적으로 상수이다.

2-1. 이 같은 사실을 바탕으로, 질량을 결정하는데 있어 타당한 모든 조건들을 고르시오.

질량을 구하기 위해서는:

- N_A 만으로 충분하다. N_A 와 h 모두 필요하다. h 만으로 충분하다.

상수들의 단위를 고려하여 질량을 정의해 보자. 아보가드로 상수의 단위는 mol^{-1} 이다. 이 상수의 단위는 질량 단위를 포함하고 있지 않기 때문에, 아보가드로 상수를 기반으로 질량을 논의하는 것은 어렵다. 반면에, 플랑크 상수의 단위는 J s 이고 $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ 로 풀어 쓸 수 있다. 따라서, 질량의 정의를 구하는데 더 적합해 보인다. 이런 접근법을 위해서, 우리는 길이 1m 와 시간 1 초의 정의를 이해할 필요가 있다.

새로운 SI 단위 정의에 따르면, 1 초의 정의는 다음 실험 결과에 기반한다. 자기장내 ^{133}Cs

원자의 초미세 에너지 갈라짐(hyperfine energy splitting)의 에너지 차이는 Hz 단위로 표현했을 때 다음과 같다.

$$\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9192631770 \text{ Hz}$$

이런 매우 정확한 정보를 다시 $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ 를 이용해서 변환하면, 아래와 같다.

$$\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9192631770 (1 \text{ s})^{-1}$$

이를 이용해서 1 초에 대한 정의를 다음 식과 같이 쓸 수 있다.

$$1 \text{ s} = \frac{9192631770}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}$$

이에 따르면, 1 초는 $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ 전이에 해당하는 시간의 9192631770 배이며, 이는 1 초에 대한 새로운 정의이다.

비슷한 방법으로, 길이 1m 는 빛의 속도 $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$ 를 사용하여 정의된다. 즉, 1m 는 빛이 1s 동안 이동한 거리를 299792458 로 나눈 값으로 정의된다. 1 초의 정의를 1m 의 정의에 아래와 같이 대입할 수 있으며, 이는 1m 에 대한 새로운 정의이다.

$$1 \text{ m} = \frac{9192631770}{299792458} \frac{c}{\Delta\nu_{\text{Cs}}} = 30.633319 \frac{c}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}$$

2-2. 위의 새로운 정의들을 이용해서 질량 1kg 의 정의를 유효숫자 8 개로 나타내라.

반면에, 질량은 에너지로 표현할 수 있다. 움직이지 않는 입자의 질량 m 은 진동수 ν 를 갖는 에너지와 동등하며, 아래와 같은 관계식을 갖는다.

$$h\nu = mc^2$$

이 정의에서, 광자는 질량을 갖는 것으로 인식될 수 있다.

2-3. 635 nm 파장의 레이저 포인터로부터 방출되는 광자 1 개의 질량(m [kg])을 계산하라.

문제 2. 물은 끓을까 아니면 증발할까?

이상 기체가 등온 팽창하여 압력이 p [bar]에서 p' [bar] ($p > p'$)로 증가한다면, 엔트로피 ΔS 의 변화는 다음과 같다.

$$\Delta S [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] = -R \ln\left(\frac{p'}{p}\right) \quad (1).$$

압력 p_0 [bar]에서 물이 증발하여 수증기가 될 때, 엔탈피 변화량은 ΔH_v° [J mol^{-1}]이고, 엔트로피 변화량은 ΔS_v° [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]이다. 이 값들은 온도에 따라 변화하지 않고, 수증기는 이상기체라고 가정하자. 이러한 경우, 압력 p_1 [bar]에서 물이 증발할 때, 엔탈피의 변화량은 ΔH_v [J mol^{-1}] = ΔH_v° 이고, 엔트로피의 변화량은 ΔS_v [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] = (a)이다.

1. 빈 칸 (a)에 알맞은 식을 쓰시오.

다음 질문에서는, 압력 $p_0 = 1$ bar 에서, $\Delta H_v^\circ = 4.070 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ 이고, $\Delta S_v^\circ = 1.091 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 라고 가정하자.

2. 1 bar에서 물의 끓는점을 계산하라.

3. 87 °C 에서 물의 포화 증기압을 계산하라.

4. 87 °C, 습도 50%에서 물이 증발할 때, 몰당 깃스 에너지 변화를 계산하라. 여기서, 습도는 물의 포화 증기압 대비 수증기의 실제 부분압의 비율을 나타낸다.

아래 그림 1 과 같은 용기에 0.10mol Ar 과 1.00mol 물(액체상과 기체상포함)이 채워져 있다. 이 용기의 온도는 87 °C 이며, 전체 압력은 1 bar이다. 액체상의 부피와 컵의 부피는 모두 무시할 수 있으며, 물과 Ar 의 온도는 항상 87 °C 로 유지된다. 이러한 초기 상태에서, Ar 의 부분압은 (b) bar 이고, 수증기의 부분압은 (c) bar 이며, 기체의 부피는 (d) L 이다. 또한, 액체 상태 물의 몰 수는 (e) mol 이다.

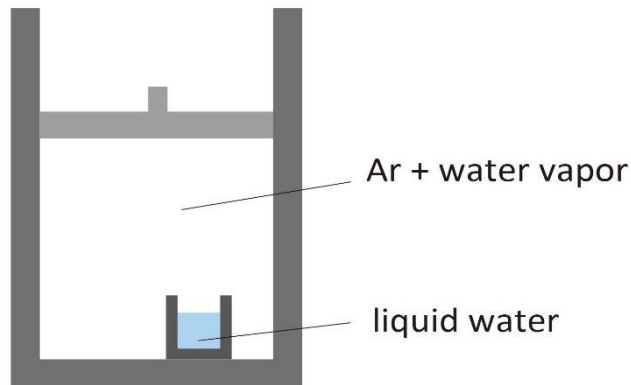


그림 1. Ar 기체, 수증기, 물이 담긴 컵이 포함된 용기. 이 용기는 피스톤에 연결되어 있다.

피스톤을 재빨리 잡아 당겨서 기체의 부피를 15.8 L로 고정하였다. 피스톤이 잡아 당겨진 순간, Ar의 부분압은 bar로 감소하고, 수증기의 부분압은 bar로 감소한다. 이러한 상황에서, 기체의 전체 압력이 87 °C 물의 포화 증기압보다 낮아지게 때문에, 물은 끓을 것이다. 물이 끓어서 수증기의 부분압이 증가하게 되고, 결국 끓는 과정이 멈추게 된다. 물이 끓는 것이 멈출 때, 액체 상태 물의 몰 수는 mol이다. 그 이후, 평형상태에 도달할 때까지 증발은 지속적으로 일어나고, 평형상태에서 액체 상태 물의 몰 수는 mol이다.

5. 빈칸 (b) - (i)에 해당하는 값을 계산하라.

문제 3. 분자가 물과 금속을 만난다

I. 기체의 물 속 용해

물에 약하게 용해 가능한 기체의 경우, 기체의 부분 압력 P 와 용해된 기체 분자의 몰분률 x 사이에는 헨리의 법칙(Henry's law)이 성립한다.

$$P = k_H x$$

k_H 는 헨리 상수이다. 질소, 산소, 아르곤의 헨리 상수는 25 °C 에서 각각 8.57×10^4 , 4.42×10^4 , 4.02×10^4 bar 이다. 아래 질문에서, 기체가 물에 가하는 압력에 의해서 생기는 물의 압축은 무시하자.

Part 1. 감압증

잠수부가 깊은 곳에서 잠수를 오래하는 경우, 물의 높은 압력 때문에 신체 내 질소 기체가 혈액 속에 용해한다. 만일, 잠수부가 수면으로 너무 빨리 올라오게 되면, 용해된 질소가 공기 방울을 혈액 속에 생성하고, 이는 혈관 및 조직에 손상을 입힌다. 이런 감압증을 염두에 두고, 기체가 밀폐된 용기 속 물에 용해되는 과정에 관한 아래 질문들에 답하시오.

1-1. 수심 20.0 m 의 압력[bar]을 계산하라. 물의 밀도는 1.00 g cm^{-3} 이고, 해수의 비중은 1.02 이며, 질량 1kg 의 물체에 가해지는 중력은 9.81 N 이다. 그리고, 대기압은 1.01 bar 이다.

1-2. 25 °C 에서, 성인의 혈액량과 거의 같은 양인 5.00 L 물이 피스톤이 달린 용기에 추가되었다. 그리고 그 용기는 질소로 채워졌다. 그리고 나서, 피스톤을 움직여서 질소의 압력을 질문 1-1 에서 계산된 압력으로 조절한 후, 충분한 시간이 흘러 기체와 액체 간에 평형이 이뤄졌다. 물 속에 용해된 질소의 양[mol]을 계산하라.

1-3. 피스톤을 움직여서 압력이 0.8000bar 가 되었다. 이는, 대기 상 질소의 부분 압력과 거의 유사하다. 그 후, 충분한 시간이 흘러 기체와 액체 간에 평형이 이뤄졌다. 질문 1-2 에서 용해된 질소 중, 기체 상으로 방출된 질소의 부피[L]를 25°C 에서 계산하라.

Part 2. 스파클링 음료

밀폐된 용기 속 물에 고압 기체가 용해되는 과정은 스파클링 음료와도 관련이 있다.

2-1. 용기 ($V = 570 \text{ mL}$)가 물 ($V_l = 500 \text{ mL}$)로 채워져 있으며, CO_2 기체 ($P_0 = 50 \text{ atm}$)로

압력을 가하였다. 그 이후, 10 °C 에서 기체-액체상 평형에 도달할 때까지 충분한 시간이 주어졌다. 용기 내 CO₂ 의 압력[atm]과 물에 용해된 CO₂ 의 양[mol]을 계산하라. 10 °C 에서 CO₂ 의 헨리 상수는 $k_H = 0.104 \times 10^4$ atm 이다. 수용액 내 CO₂ 의 반응은 무시하자.

2-2. 물(1L)에 용해된 이산화탄소(N L)의 양을 N GV (Gas Volume)라고 한다. 여기서, N 은 0 °C, 1 atm 에서 이 기체의 부피이다. 문제 2-1 수용액에 용해된 이산화탄소의 양은 몇 GV 인지 계산하라.

2-3. 이 용기가 50 °C 로 가열되었을 때, 이 용기 내 기체의 압력[atm]과 용해된 CO₂ 의 양[mol]을 계산하라. 50 °C 에서 이산화 탄소의 헨리 상수는 0.283×10^4 atm 이다.

Part 3. 용해된 산소 제거

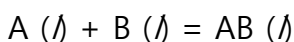
3-1. 물 1.0 L 가 담긴 2.0 L 용기가 장시간 1.0 bar, 25 °C 대기에 노출되어 있다. 물에 용해된 산소의 질량[mg]와 몰분율을 계산하라. 이 때, 대기의 21%가 산소이다.

3-2. 이 물과 접하고 있는 대기를 1.0bar 아르곤 기체로 치환하고 밀봉하였다. 혼합물을 충분히 섞어서 기체-액체 평형에 25°C 에서 도달하도록 하였다. 물 속에 용해된 산소의 몰분율을 계산하라. 이 때, 물의 증발은 기체 교환 과정에서 무시하자.

3-3. 용해된 산소의 몰분율을 1 ppt ($= 10^{-12}$)이하로 줄이기 위해서는, 위 과정을 몇 번 수행해야 하는지 계산하라.

Part 4. 물 속 착물 형성

헨리의 법칙이 성립하는 서로 다른 두 기체 A 와 B 를 생각해 보자. 두 기체 A 와 B 는 기체상에서든 수용액에서든 서로 상호 작용을 하지 않을 때, 물 속에 용해되는 각각의 양은 자신의 부분압에 의해서만 결정되고 다른 기체의 부분압에 영향을 받지 않는다. 하지만, A 와 B 가 착물 AB 를 수용액에서 형성하는 경우를 고려해 보자.



x_i ($i = A, B, AB$)는 용해된 화합물의 몰분율이고, K_{AB} 는 위 화학반응식의 평형 상수이다.

$$K_{AB} = x_{AB}/x_A x_B.$$

25° C 에서, 물 $V_l=1.00$ L 와 기체 혼합물로 용기 $V= 2.00$ L 를 채웠다. A 와 B 의 헨리 상수는 각각 1.0×10^4 , 2.0×10^4 bar 이며, 평형 상수는 $K_{AB}= 500$ 이다. 아래 질문에 답하라.

4-1. 두 기체의 초기 부분압, p_A^0, p_B^0 은 각각 2 bar 이다. 평형 상태에 도달한 후, 각 기체의 부분 압력과 용해된 기체의 몰분율을 계산하라.

4-2. 질문 4-1 의 경우와 대비해서, 기체의 초기 압력이 10bar 로 증가했을 때 용해된 B 의 몰분율의 백분율을 계산하라.

II. 분자의 금속 표면 흡착

아래 가정 하에서, 기체 분자가 금속 표면에 흡착하는 과정을 고려하자: (1) 기체 분자가 흡착할 수 있는 특별한 위치가 금속 표면에 존재한다; (2) 기체 분자 한 개가 하나의 흡착 위치를 점유하면, 그 위치는 더 이상 다른 분자에 의해 흡착되지 않는다; (3) 비워 있는 흡착 위치에 분자가 흡착하는 확률은 그 흡착 위치 주변이 흡착되었는지 여부와 무관하다. 즉, 금속 표면에 흡착된 분자들은 서로 상호 작용하지 않는다. 여기서, 우리는 흡착과 관련된 여러가지 상수를 정의하자: S_0 [mol m^{-2}]는 흡착 위치의 농도이다; $\theta = a/S_0$ 는 흡착 위치가 흡착된 비율 (coverage)이며, a [mol m^{-2}]는 단위 표면적 당 흡착된 분자의 개수이다; S [mol m^{-2}]는 단위 표면적 당 흡착되지 않고 빈 흡착 위치의 개수이다. 아래 질문에 답하라.

Part 5. 흡착 등온선

5-1. 표면이 압력 P 의 기체에 노출되어 있다. 흡착과 탈착의 화학 반응 속도 상수를 각각 k_a, k_d 라고 하자. 흡착과 탈착 반응 속도를 P, k_a, k_d, a, S 로 나타내라.

5-2. 흡착-탈착 평형은 흡탈착 속도가 서로 같은 경우 이뤄진다. 평형 상수를 $K = k_a/k_d$ 라고 하자. 평형 상태에서, 흡착된 비율 θ 를 K 와 P 로 표현하라.

5-3. 흡착된 비율 θ 가 매우 작을 때 ($\theta \ll 1$), P 를 θ 와 K 로 표현하라.

5-4. 금속 입자 ($m = 100 \text{ g}$)가 용기($V = 1.00 \text{ m}^3$)에 놓여있고, 기체 A가 초기 압력 $P_0 = 100 \text{ Pa}$ 에 소개되었다. 기체 압력은 감소하여 상수 값으로 수렴하였다. 용기 내 기체의 압력[Pa]와 금속 입자 표면에 흡착한 기체 분자의 양[mol]을 계산하라. 여기서, 금속 기체 단위 질량 당 표면적은 $A = 10.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이다; $S_0 = 1.66 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$; $K = 10.0 \text{ Pa}^{-1}$; 시스템의 온도는 $T = 300 \text{ K}$ 이고 금속 입자의 부피는 무시하자.

Part 6. 혼합 기체의 흡착

6-1. 두 기체 A와 B가 금속 표면에 흡착하는 경우를 고려하자. 이 기체는 (기체상에서나

또는 흡착 후 금속 표면 위에서나) 서로 상호 작용하거나 반응하지 않는다고 가정하자. 또한, 흡착 위치는 A 또는 B 에 의해 흡착된다고 가정하자. A 와 B 에 의해 흡착된 비율 (θ_A, θ_B)를 기체의 부분압 (P_A, P_B)과 흡탈착 평형 상수 (K_A, K_B)로 나타내라.

6-2. 기체 A 와 B 가 문제 5-4 와 같은 용기에 채워졌을 때, 평형에 도달한 이후 각 기체의 부분압은 $P_A = 70.0 \text{ Pa}$, $P_B = 30.0 \text{ Pa}$ 이다. 금속 입자 표면에 흡착된 각 기체의 흡착된 비율을 계산하라. 기체 A, B 의 흡탈착 평형 상수는 $K_A = 10.0 \text{ Pa}^{-1}$, $K_B = 20.0 \text{ Pa}^{-1}$ 이다.

6-3. $K_A P_A \ll 1, K_B P_B \ll 1$ 조건에서, 흡착된 비율(coverage θ_A, θ_B)은 어떻게 근사될 수 있는가? 근사식을 P_A, P_B, K_A, K_B 로 나타내라.

6-4. 기체 A 와 B 를 질문 5-4 용기에 소개한 뒤, 흡탈착 평형에 도달하도록 하였다. 기체 A 의 부분압은 70.0 Pa 이고, 이는 질문 6-2 와 같다. 반면에, 기체 B 의 부분압은 60.0 Pa 이며, 이는 질문 6-2 의 두배이다. 질문 6-2 의 경우에 비해서 기체 A 의 흡착된 비율의 백분율을 계산하라.

III. 비교

Part 4 와 Part 6 을 비교하면, 기체 용해와 기체 흡착 간 차이를 아래와 같이 이해할 수 있다. 헨리의 법칙이 성립하는 조건에서, 분자의 용해는 해당 기체의 부분압에 의해 결정된다. 흡착된 비율이 작을 때에는 똑같은 법칙이 흡착에도 적용된다. 하지만, 헨리의 법칙이 성립하는 경우에서도, 서로 다른 분자간에 상호작용이나 분자 회합이 가능하면, 각 화합물이 용해되는 양은 그 기체의 부분압 뿐만 아니라 이종 분자의 부분압에도 영향을 받는다. 반면에, 흡착의 경우 흡착된 비율이 증가하면, 서로 다른 분자가 서로 상호 작용하지 않더라도, 한 종류의 분자가 흡착된 양은 이종의 분자가 흡착된 양에 영향을 받는다. 이는, 금속 표면에 흡착될 수 있는 분자의 수가 제한되기 때문이다.

문제 4. 다이아몬드 합성

다이아몬드는 탄소의 동소체 중 하나로, 보석류로 사용될 뿐만 아니라, 초고도 굳기를 필요로 하는 도구 제작에도 사용된다. 천연 다이아몬드는 지구 내부에서 고압 고온 조건에서 생성되는 것으로 알려져 있다. 최근에는, 다이아몬드를 합성하는 여러 기술이 알려져 있으며, 인공 다이아몬드의 대량 생산이 산업적으로 활용되고 있다.

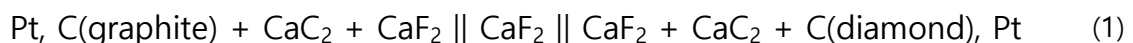
대기압과 대기 온도에서 다이아몬드의 안정도를 조사해 보자. 1 몰의 흑연, 다이아몬드, C_{60} 의 연소 엔탈피($\Delta_c H^\circ$)와 1 몰의 흑연이 다이아몬드나 C_{60} 로 변환하는 과정의 표준 형성 엔트로피($\Delta_f S^\circ$)가 아래 표에 요약되어 있다. 여기서 압력은 1bar 이고 온도는 298.15K 로 대기 조건이다. 흑연과 다이아몬드의 경우, 1 몰은 12.01g 이다.

표 1. 탄소 동소체의 열역학 자료

	$\Delta_c H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
흑연	-393.5	(0)
다이아몬드	-395.3	-3.25
C_{60}	-25965	1.54

- 1 몰의 흑연이 다이아몬드와 C_{60} 로 대기 조건에서 변환하는 경우, 엔탈피, 엔트로피, 깃스 자유 에너지의 변화량을 계산하라. 깃스 자유 에너지를 고려하여, 흑연, 다이아몬드와 C_{60} 의 안정성을 감소하는 순서로 나열하라
- 대기 조건에서, 다이아몬드는 흑연으로 변환하지 않지만, 흑연은 에너지적으로 다이아몬드보다 더 안정하다. 이 변환이 일어나지 않는 이유를 설명하라.

흑연과 다이아몬드의 연소 엔탈피는 거의 비슷하다. 그러므로, 문제 1 에서 사용된 방법으로는 흑연에서 다이아몬드로 변화할 때 일어나는 엔탈피 변화를 결정하기 어렵다. 이 어려움을 극복하기 위해서, 다음 배터리의 기전력의 온도 의존성을 조사하였다.



이 배터리는 고체상 배터리로, 환원 전극(양극)으로 다이아몬드를 사용하고, 산화 전극(음극)으로 흑연이 사용된다. 환원 전극에는 다이아몬드가 환원되어 CaC_2 가 생성된다.

산화 전극에서는 CaC_2 가 산화되어 흑연이 생성된다.

3. 산화 전극과 환원 전극에서 일어나는 반쪽 반응을 적어라.
4. 온도 범위 940–1260 K에서 이 배터리의 기전력은 절대 온도 T의 함수로 다음과 같이 주어진다

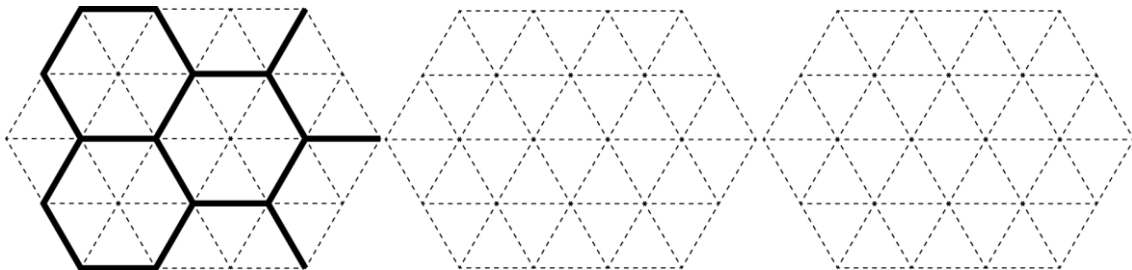
$$E = 11.4 + 0.0481T \text{ [mV]} \quad (2)$$

이 온도 범위에서 흑연 1몰이 다이아몬드로 변환할 때 엔트로피와 엔탈피의 변화를 계산하라.

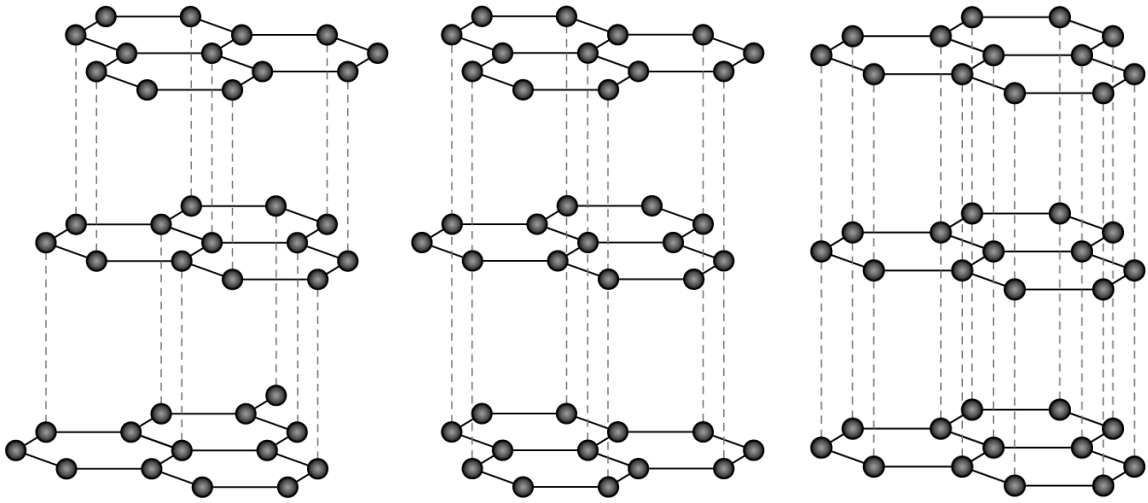
다이아몬드를 합성하는 방법 중 하나는 흑연에 고압을 적용해서 흑연을 직접 다이아몬드로 변환하는 방법이다. 이 변환을 야기하는 메커니즘은 주름잡기 메커니즘(puckering mechanism)이라고 알려져 있다.

흑연은 그래핀 여러 층(layer)이 쌓여져 있다. 각 층에는, 그래핀 층들이 놓여질 수 있는 상대적 위치가 세 개 있다. 지금부터는 이 기하학적 위치를 A, B, C라고 하자. 흑연 결정 구조는 이 세가지 쌓기 패턴 중 하나를 나타낸다: AAAAAA... (1H, H는 6각형을 나타낸다), ABABAB... (2H), ABCABC... (3R, R은 마름모를 나타낸다). 가장 안정한 구조는 2H이고, 흑연은 전형적으로 3R 구조도 소량 가지고 있다.

5. 그래핀의 기하학적 구조 중 하나가 아래에 나타내어져 있다 (왼쪽, A로 표시). 다른 두 기하학적 구조를 그려라 (두 구조는 B, C이며 이 둘 사이를 구별할 필요는 없다).

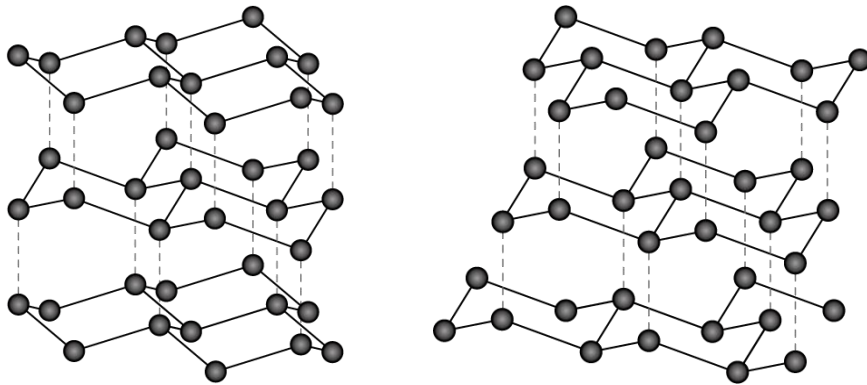


6. 다음 세 결정 구조 중에서 1H, 2H, 3R 을 찾아라.

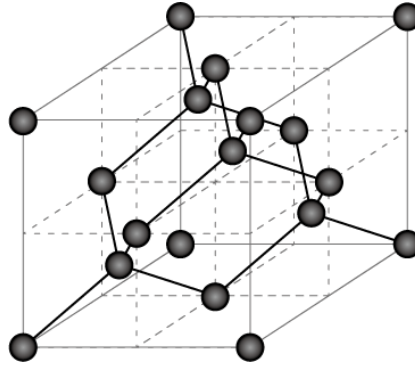


다이아몬드(입방 결정)는 각 탄소 원자를 평면에 수직한 방향으로 옮기는 방식으로 3R 구조로부터 형성된다. 다이아몬드와 비슷한 결정 구조는 평면에 수직한 방향으로 1H 구조의 탄소를 이동시켜서 얻는다. 1H 구조로부터 얻어진 결정 구조는 론스달라이트(lonsdaleite)라고 불리며 육방 결정(hexagonal crystal)이다. 이론적으로는 론스달라이트가 다이아몬드보다 더 단단하다고 알려져 있다.

7. 다음 중 다이아몬드와 론스달라이트를 찾아라.



8. 대기조건에서, 흑연 내 공유 결합한 탄소 원자 간 거리는 1.42 \AA 이고, 흑연 내에서 그래핀 층간 거리는 3.35 \AA 이다. 다이아몬드 내 공유 결합한 탄소 원자간 거리는 1.54 \AA 이다. 대기 조건에서 흑연과 다이아몬드의 밀도를 계산하라. 다이아몬드의 단위 세포는 아래와 같다.



주름 잡기 메커니즘에는 두 개의 에너지 장벽이 존재한다: 2H 구조에서 3R 구조로 전환하는 과정의 장벽(스텝 1), 평면 배열로부터 정사면체 배열로 탄소 원자들을 전환하는 과정의 에너지 장벽 (스텝 2)이 있다.

9. 흑연과 다이아몬드 사이에 부피 변화가 없다면, 스텝 2의 활성화 에너지는 작을 것이다. 부피 변화가 없는 경우, 흑연의 그래핀 층간 거리를 계산하라. 흑연과 다이아몬드 내 공유 결합한 탄소 원자 간 거리는 압력이 가해져도 바뀌지 않는다고 가정하라.

[비고] 위에 기술된 직접 전환 방법은 반응속도를 높이기 위해서 매우 높은 온도($3000\text{-}4000 \text{ K}$)와 고압($\sim 10 \text{ GPa}$)을 필요로 한다. 새로운 전환 방법에서는, 흑연이 먼저 금속과 함께 용융되어서 공유 결합이 붕괴되고, 열역학적으로 다이아몬드가 안정한 고압 조건에서 공유 결합을 다시 생성한다.

직접 전환 방법 외에도, 다이아몬드를 화학 증착법 (chemical vapor deposition, CVD)으로도 합성할 수 있다. 이 방법에서는, 가열이나 전기 방전으로 생성된 탄화수소 라디칼 기체를 기질(substrate)에 노출시켜서 얇은 다이아몬드 막을 성장시킨다.

예를 들면, 메탄과 수소를 원료로 사용하는 다이아몬드 합성을 생각해 보자. 기질 위에서 다이아몬드와 흑연이 합성되는 반응 속도를 각각 v_d, v_g 이라고 하자. 반응 속도를 기질 표면 근처에서 CH_3 라디칼과 같은 활성 탄화 수소의 농도 (C_C)와 반응 속도 상수들 (k_d, k_g)로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v_d = k_d C_C \quad (3)$$

$$v_g = k_g C_C \quad (4)$$

동시에, 기질 위의 다이아몬드와 흑연은 기체상 화학종(전형적으로 탄화수소 라디칼) 형태로 제거되는 데, 이는 기질 표면 위의 수소 원자와의 반응 때문이다. 이 과정을 식각(etching)이라고 한다. 다이아몬드와 흑연의 식각 반응 속도를 각각 v'_d, v'_g 라고 하자. 이 식각 반응 속도를 기질 표면 근처 수소 원자의 농도 (C_H)와 반응 속도 상수들 (k'_d, k'_g)로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v'_d = k'_d C_H \quad (5)$$

$$v'_g = k'_g C_H \quad (6)$$

10. 기질 위 흑연의 양이 변하지 않을 때, 기질 표면 근처 수소 원자의 농도를 C_C 와 속도 상수들을 이용해서 **나타내라**.

11. 기질 위 흑연의 양이 변하지 않는 조건에서, 다이아몬드의 알짜 성장 속도(net growth rate)를 v_d 와 반응 속도 상수들을 이용해서 **나타내라**. (이 결과를 바탕으로, 반응 속도 상수들이 만족해야 하는 조건을 얻을 수 있다.)

실험적으로 이 과정의 활성화 에너지를 구하기 위해, 기질 위 다이아몬드의 성장 속도를 이용한다. 여러 기질 온도와 기체 조성에서 측정한 다이아몬드 기질 위 다이아몬드 막 두께의 성장 속도를 표 2 에 나타내었다. 수소 기체 만을 사용한 경우에, 식각으로 인해 기질이 얇아졌다 (eq. 5).

표 2. 화학 증착법으로 합성한 다이아몬드의 성장 속도

기질 온도	900 °C	1100 °C
CH ₄ 13% + H ₂ 87%	30.34 μm h ⁻¹	63.43 μm h ⁻¹
H ₂ 100%	-1.58 μm h ⁻¹	-5.52 μm h ⁻¹

다이아몬드의 합성과 식각 과정의 단일 단계 반응은 알려져 있지 않지만, 기질 위 합성과 식각의 반응 속도가 아레니우스 식을 따르기 때문에, 전체 반응의 활성화 에너지를 정의하는 것은 합리적이다.

12. 기체 원료의 조성이 CH_4 (13%) + H_2 (87%)일 때, 다이아몬드 합성의 활성화 에너지를 계산하라. 수소 기체에 의한 식각 효과는 다이아몬드 합성에 비해 무시할 수 있다고 가정하라.
13. 수소 원자에 의한 다이아몬드 식각반응의 활성화 에너지와 아레니우스 식의 전지수인자(pre-exponential factor)를 계산하라.
14. 실험이 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 CH_4 (1%) + H_2 (99%) 기체 혼합물을 이용해서 수행될 때, 기질의 두께는 변하지 않는다. 수소 원자에 의한 다이아몬드 식각과 다이아몬드 합성은 독립적으로 일어난다고 가정하자. 즉, 다이아몬드 식각과 합성의 전지수 인자와 활성화 에너지는 지난 문제에서 구한 값들과 같다고 가정하자. CH_4 (1%) + H_2 (99%) 원료 혼합물을 사용했을 때, 다이아몬드 성장 속도가 $0.50\text{ }\mu\text{m h}^{-1}$ 인 기질의 온도를 계산하라. 이 문제에서 보여진 방법대로 다이아몬드 식각과 합성 속도를 조절한다면, 매우 얇은 다이아몬드 코팅이 가능하다.

문제 5. 상태의 수 세기

볼츠만은 엔트로피를 미시적 상태의 수(W)로 다음과 같이 정의했다:

$$S = k_B \ln W$$

여기서, k_B 는 볼츠만 상수이다. 지금부터, 시스템과 주위 환경 사이에 입자도 에너지도 교환되지 않는다고 가정하자. 또한, 시스템은 상온에서 평형상태에 놓여 있다고 가정하자. 그리고, 기체 원자나 분자 (지금부터는 분자라고 부르자)는 이상 기체와 같다고 가정한다. 아래 질문 1~7 에서 이 정의를 이용해서, 기체 분자의 엔트로피를 살펴보자.

벽으로 나뉘어진 두 공간 A와 B에 10개의 분자들이 놓여져 있다. A에는 분자가 4개, B에는 분자가 6개 놓여있다. 이러한 미시적 상태를 (4,6)라고 기술한다.

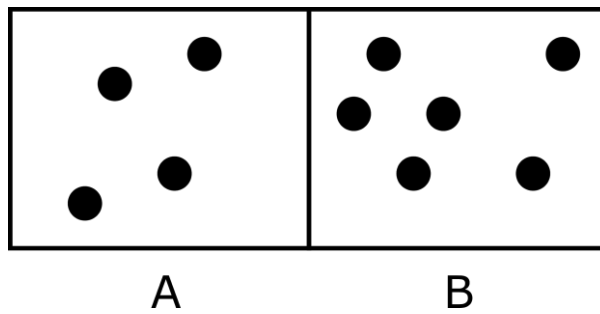


그림 1. 10개의 분자가 두 공간에 분포되어 있는 미시적 상태의 예시

구분이 불가능한 분자 10개가 (4,6) 배열로 A와 B에 나누어질 경우의 수는 다음과 같이 계산된다:

$$W(4,6) = {}_{10}C_4 = 10! / 6! 4! = 210$$

(5,5)의 경우:

$$W(5,5) = {}_{10}C_5 = 10! / 5! 5! = 252$$

따라서, $W(5,5)$ 는 $W(4,6)$ 보다 크다. 이 시스템의 경우, 경우의 수는 기체 분자의 특정 배열 상태의 수를 나타낸다.

1. $W(40,60)$ 과 $W(50,50)$ 를 유효숫자 2개로 계산하라. 계승에 대한 다음 근사식을 사용하라:

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

그림 1의 두 공간을 나누는 벽을 없애면, 분자들은 전체 용기를 움직여 다닐 수 있다. 벽을

없앤 후, 매 순간 분자의 배열을 측정할 수 있다고 가정하자. 만일, 이 측정이 충분히 여러 번 수행된다면, (n, m) 배열을 갖는 상태가 발견될 확률을 계산할 수 있다.

2. $N = 10$ 과 $N = 100$ 인 경우에, 발견될 확률이 가장 높은 배열 $(n^*, N - n^*)$ 을 **계산하라**. 그 때의 확률도 계산하라. 또한, $N = 10$ 과 $N = 100$ 인 경우에, n^* 가 $n^* - 0.02 N \leq n^* \leq n^* + 0.02 N$ 의 범위에서 발견될 확률을 **계산하라**. 여기서 N 과 n^* 은 모두 정수이다.

부피 V_1 인 공간 A를 고려하자. 이 공간 A는 부피 ΔV 의 작은 공간 여러 개로 나눌 수 있으며, 분자 1개가 작은 공간 1개에 위치할 수 있다. 분자는 어떤 특정 시간에 작은 공간 1개에 놓여 있으므로, 공간 A에 분자가 놓여져 있을 수 있는 위치의 개수 W_A 는 $W_A = V_1/\Delta V$ 이다. 비슷하게, 분자가 용기 전체 (용기 전체의 부피는 V_2 이다)에 놓여져 있을 수 있는 경우의 수는 $W_{AB} = V_2/\Delta V$ 이다. 따라서,

$$\frac{W_{AB}}{W_A} = \frac{V_2/\Delta V}{V_1/\Delta V} = \frac{V_2}{V_1}$$

공간 A는 n 개의 기체 분자로 채워져 있고, 공간 B에는 분자가 하나도 없다고 가정하자 (상태 1). 즉, 공간 B는 진공이다. 그리고 나서, 두 공간을 나누는 벽이 제거되고, 공간 A에 있는 분자들이 자발적으로 온도가 일정한 상태에서 용기 전체로 퍼져나간다 (상태 2).

3. 엔트로피 변화량 $\Delta S = S_2 - S_1$ 을 기체 상수 R , V_1 , V_2 로 **표현하라**.
4. 공간 A가 처음에 산소 분자 (0.30 mol)로 채워져 있을 때, 위에 기술한 "두 공간 시스템"의 등온 팽창 과정의 엔트로피 변화를 **계산하라**. $V_1 = 0.10 \text{ m}^3$ 이고 $V_2 = 0.40 \text{ m}^3$ 이다.

그림 2에서 보듯이, 상태 1은 부피가 같은 두 공간 A와 B가 서로 다른 종류의 기체 분자로 채워진 상태이다. 이 기체 분자들이 공간 A, B와 부피가 같은 공간에서 혼합되었다고 가정하자 (상태 2). 혼합과정에서 온도는 일정하다.

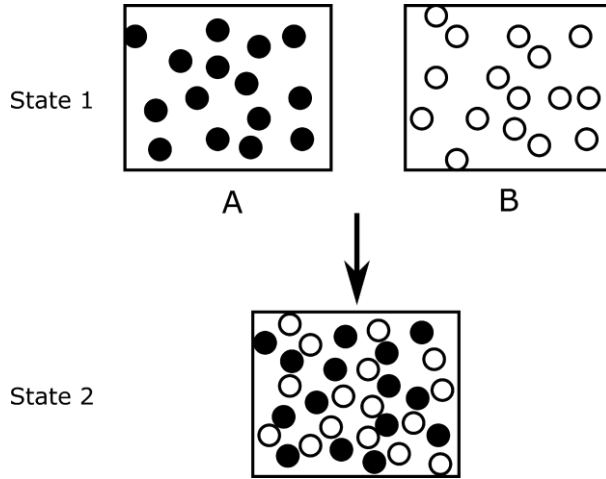


그림 2. 같은 부피의 공간에 있던 다른 두 종류의 기체 분자의 등온 혼합 과정

5. 이 혼합 과정의 엔트로피 변화량을 계산하라.

그림 3 에서 보듯이, 온도 T 와 압력 P 에서, 두 종류의 기체 분자 α (n_α 몰)와 β (n_β 몰)는 각각 서로 다른 공간 A (부피 V_A)와 B (부피 V_B)에 나뉘어져 있다 (상태 1). 두 공간을 나누는 벽을 제거한 뒤 기체 분자들이 완전히 혼합된 상태를 상태 2 라고 하자.

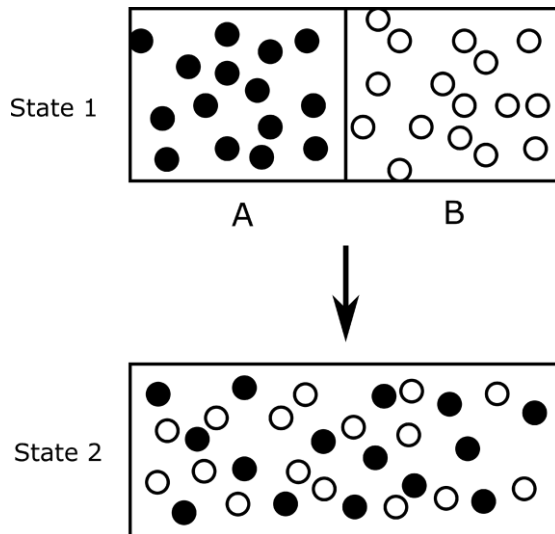


그림 3. 서로 다른 기체 분자가 팽창을 동반하여 혼합된 경우

6. 상태 1 에서 2 로 혼합하는 과정의 엔트로피 변화량 $\Delta S = S_2 - S_1$ 을 R, n_α, n_β 로 표현하라.

7. 문제 6 과는 달리, 두 공간을 나누는 벽을 제거하기 전에(상태 2 전에), 상태 1 에서 공간 B 가 기체 분자 α (n_β 몰)로 채워져 있다고 가정하자. 이 때, 상태 1 에서 2 로 바뀌는 과정에서 엔트로피 변화량을 계산하라.

질문 8 과 9 에서, 결정 내 분자의 배향과 관련된 엔트로피를 살펴보자.

열역학 제 3 법칙에 따르면, 절대 온도가 0K 에 다가갈수록 순수하고 완벽한 결정의 엔트로피는 0 이된다. 그러나, 실제 분자 결정의 경우, 아주 낮은 온도에서도 결정 내 분자가 완벽하게 배열될 수는 없다. 따라서, 절대 온도 0K 에 도달할 때라도, 결정의 엔트로피는 0 이 아닌 유한한 값을 갖는다. 이를 잔류 엔트로피(residual entropy)라고 한다. 예를 들면, 일산화탄소(CO)는 불균일 이원자 분자이기 때문에, CO 결정에서 CO 분자들은 특정한 배향을 갖는다. 그림 4A 에서 보듯이 몇몇 분자의 배향이 무질서하다. CO 분자는 결정에서 서로 다른 두 종류의 배향을 가질 수 있기 때문에, 만일 결정내 분자의 배향이 완전히 무작위라면, 몰당 잔류 엔트로피는 다음과 같다.

$$S = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2 = 5.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

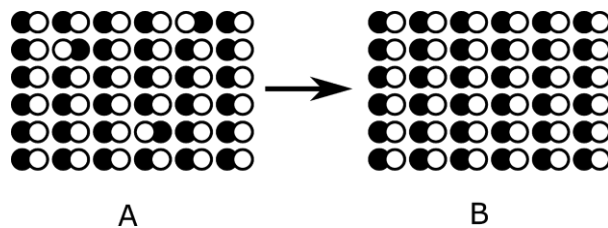


그림 4. CO 결정 내 분자 배향의 무질서에 대한 도식. A: 몇몇 CO 분자가 서로 다른 방향으로 배열되어 있다. B: 배향이 완벽하고 무질서가 없는 이상적인 결정.

8. 결정에서 모든 메탄 (CH₄) 분자는 정방구조(terragonal fashion)로 네 메탄 분자에 둘러싸여 있다. 분자들이 완전히 무작위하게 배향되어 있다면, 동위 원소로 표지된 메탄(H₃CD)의 잔류 엔트로피를 계산하라.

그림 5는 얼음의 분자 배열을 나타낸다; 중심의 물 분자는 정방구조로 네 물 분자로 배위되어 있다.

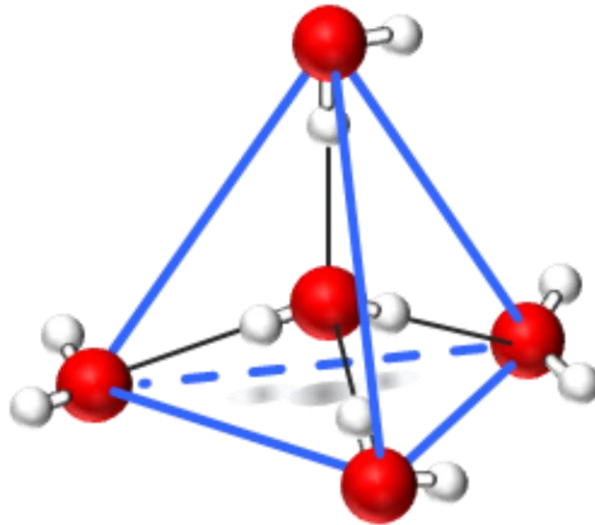


그림 5. 얼음 결정 내 물 분자들의 배열.

모든 물 분자는 얼음 결정 내에서 아래의 소위 '얼음 법칙(ice rules)'에 따라 배열된다.

- (1) 각 수소 원자는 두 개의 인접한 산소 원자 사이에 위치한다.
- (2) 각 산소 원자를 둘러싸고 있는 네 수소 원자 중 두개는 이웃의 산소 원자들보다 중심 산소 원자에 더 가깝다. 반면에, 다른 두 수소 원자는 이웃 산소 원자들 중 하나에 더 가깝다.

9. 이제 다음 과정을 따라서 얼음의 몰당 잔류 엔트로피를 가늠해보자.

9-1. 두 이웃한 산소 원자 사이에 수소 원자가 위치할 수 있는 안정한 위치가 2 개 있다. 얼음 법칙의 제한 없이, 1 몰의 물 분자 (N_A 개 분자)로 구성된 얼음 결정에서 수소 원자의 가능한 배치 개수를 계산하라.

9-2. 그림 5에서 중심 산소 원자를 둘러싼 네 개의 수소 원자의 가능한 배치 개수를 계산하라.

9-3. 문제 9-2에서 계산된 몇몇 배치 ($(H_3O)^+$ 와 같은 배치)에서 세 개의 양성자가 한 산소 원자에 가깝게 위치하며, 이는 얼음 규칙을 위배한다. 얼음 규칙을 위배하는 모든 화학종을 열거하고, 각 화학종에서 배치의 개수를 계산하라. 그리고 나서, 얼음 규칙을 만족하는 배치의 개수를 계산하라.

9-4. 위의 계산 결과들을 바탕으로, 얼음 결정내 물 분자의 배향이 완전히 무작위일 때 몰당 잔류 엔트로피를 계산하라.

문제 6. 화학 반응 경로

분자 구조의 변화는 위치 에너지로 이해할 수 있다. 이원자 분자 AB 를 구성하는 두 원자의 움직임을 생각해 보자. 각 원자 A와 B 의 속력을 v_A and v_B 라고 하자. 각 원자의 질량은 m_A , m_B 이다. 이 시스템의 운동 에너지는 아래와 같다.

$$T = \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2 \quad (1)$$

각 원자 A, B 는 세 개의 자유도를 가지고 있으므로, 총 6 개의 자유도가 있다. 분자 AB 의 움직임은 병진 운동, 회전 운동, 두 원자 간의 상대적 운동으로 구성되므로, 위의 방정식은 아래와 같이 다시 쓸 수 있다.

$$T = \frac{1}{2}M_1 v_1^2 + \frac{1}{2}\mu(v_A - v_B)^2 \quad (2)$$

여기서, μ 는 유효 질량으로 다음과 같이 정의된다.

$$\mu = \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)^{-1} \quad (3)$$

1. 식(2)의 M_1 과 v_1 을 계산하라. M_1 과 v_1 은 각각 질량과 속력의 단위를 갖는 물리량이다.

이 원자 분자의 구조는 두 원자 간의 상대적 위치만으로 결정된다. 즉, 분자의 진동 운동에 해당하는 두 원자 간 거리 (R)에 의해 결정된다. 평형 근처에서 위치 에너지 (E)는 R 의 함수로 다음과 같이 근사 가능하다.

$$E(R) - E_0 = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (4)$$

E_0 는 기준 에너지이고, R_0 는 평형에서 원자간 거리이다. 일반적인 상태에서, 분자는 가장 작은 에너지에 해당하는 구조를 갖는다. 이 식에서, k 는 용수철 상수에 해당하는 물리량으로, 결합이 강해질 수록 k 의 값은 커진다. 이처럼 이차 함수로 위치에너지를 기술하는 것을 조화 진동자 근사라고 하며, k 는 유효 질량과 함께 진동수 ν 에 다음 식처럼 관련되어 있다.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

2. 이원자 분자 XY 는 단일 결합 또는 이중 결합을 한다고 가정하자. 각 k 값(k^S, k^D)과 평형 원자간 거리 (R^S, R^D) 간의 관계는 어떠한가? 다음 중 한 개를 고르라.

- | | | |
|--|--|--|
| <input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ 과 $R^S > R^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ 과 $R^S = R^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ 과 $R^S < R^D$ |
| <input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ 과 $R^S > R^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ 과 $R^S = R^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ 과 $R^S < R^D$ |
| <input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ 과 $R^S > R^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ 과 $R^S = R^D$ | <input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ 과 $R^S < R^D$ |

실제 이원자 분자의 경우, R 이 충분히 커지면 결합이 파괴된다; 그러면, 원자들은 더이상 서로 상호작용하지 않게 되고, 에너지는 변화하지 않게 된다. 따라서, 분자의 위치 에너지를 기술하기 위해, 이차식 대신 모스 위치 에너지 근사 (Morse potential approximation)가 자주 사용된다.

$$E(R) - E_0 = D_e \{1 - e^{-a(R-R_0)}\}^2 \quad (6)$$

D_e , a , R_0 는 상수이다.

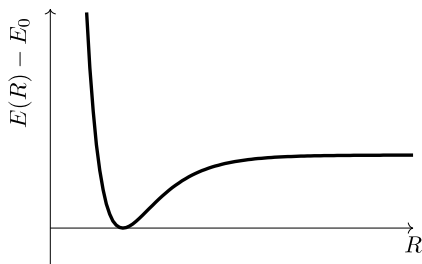
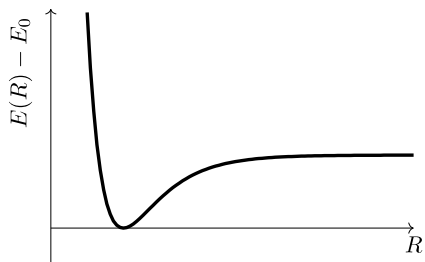


그림 1. 모스 위치 에너지

3. 아래 그림에서 D_e 와 R_0 를 표시하라.



4. 조화 진동자와 모스 위치 에너지에 대한 설명으로 옳은 것을 모두 고르시오.

- 조화 진동자 (Eq. 4)와 모스 위치 에너지(Eq. 6)의 경우, 평형 원자간 거리가 동일하다.
- R 이 큰 영역에서, 모스 위치에너지는 조화 진동자 위치에너지보다 작다.
- R 이 작은 영역에서, 모스 위치에너지와 조화 진동자 위치에너지는 서로 일치한다.
- 모스 위치에너지의 a 가 증가함에 따라, 위치에너지 우물의 폭이 좁아진다.

이원자 분자의 경우, 에너지 E 는 거리 R 의 1 차원 그래프로 표현할 수 있다 (그림 1). 반면에, 일반적인 다원자 분자의 경우, 에너지 E 는 다차원 표면으로 표현한다. 즉, 에너지 표면의 한 점은 분자의 구조에 해당한다. 아래 그림은 에너지 표면의 조감도이다. 여기서, x 축은 모스 진동자의 방향이고, y 축은 조화진동자의 방향이다.

$$E(x, y) = 5.0\{1 - e^{-2.0(x-1.0)}\}^2 + 20.0(y - 2.0)^2$$

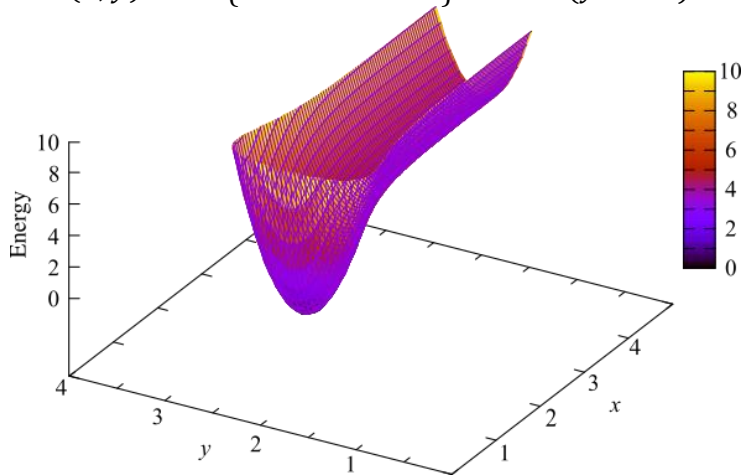
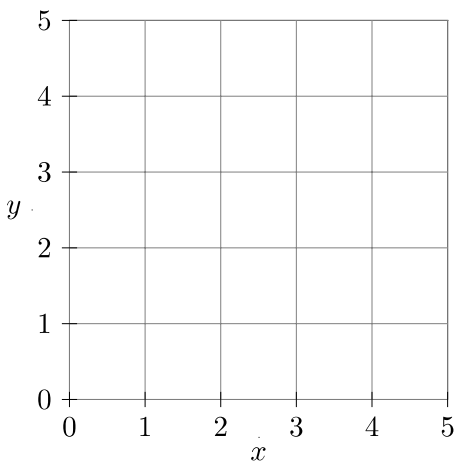


그림 2. 2 차원 에너지 표면

5. x 축을 수평선으로 y 축을 수직선으로 하여, 위 에너지 표면의 등고선 지도를 그려라.



삼원자 분자의 분자 구조는 원자간 거리와 결합각 같은 세 개의 변수로 결정된다. 아래 그림 3에 3원자 분자의 전형적인 화학반응 $A+BC \rightarrow AB+C$ 의 등고선 지도를 나타내었다.

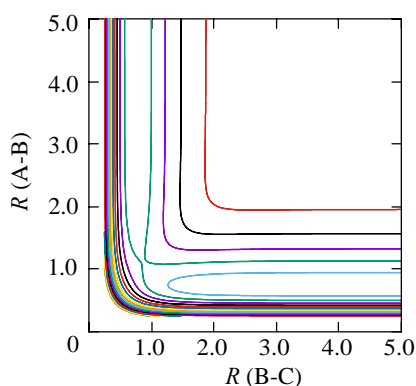
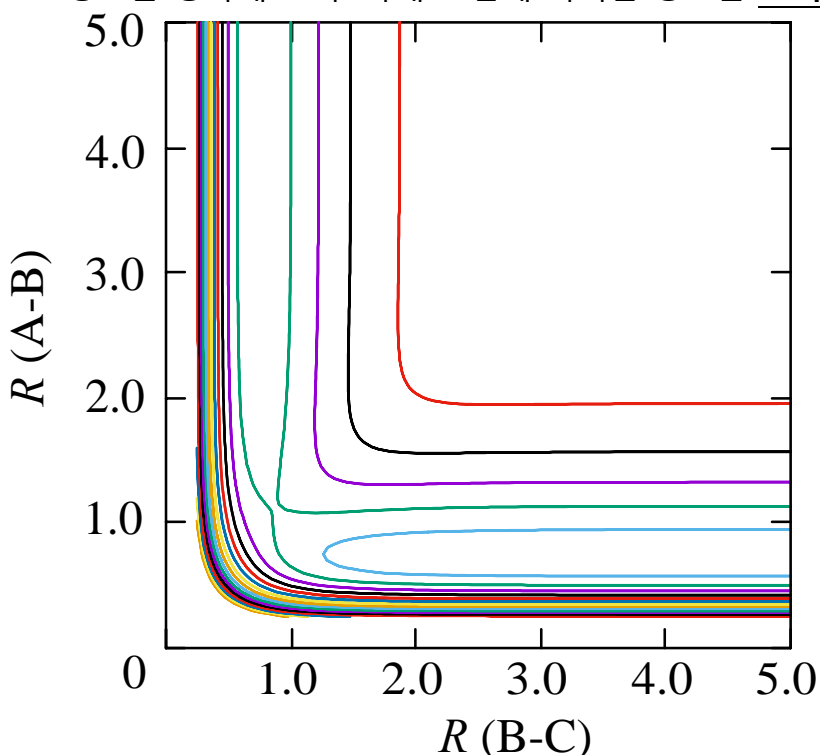


그림 3. 반응 $A+BC \rightarrow AB+C$ 의 등고선 지도

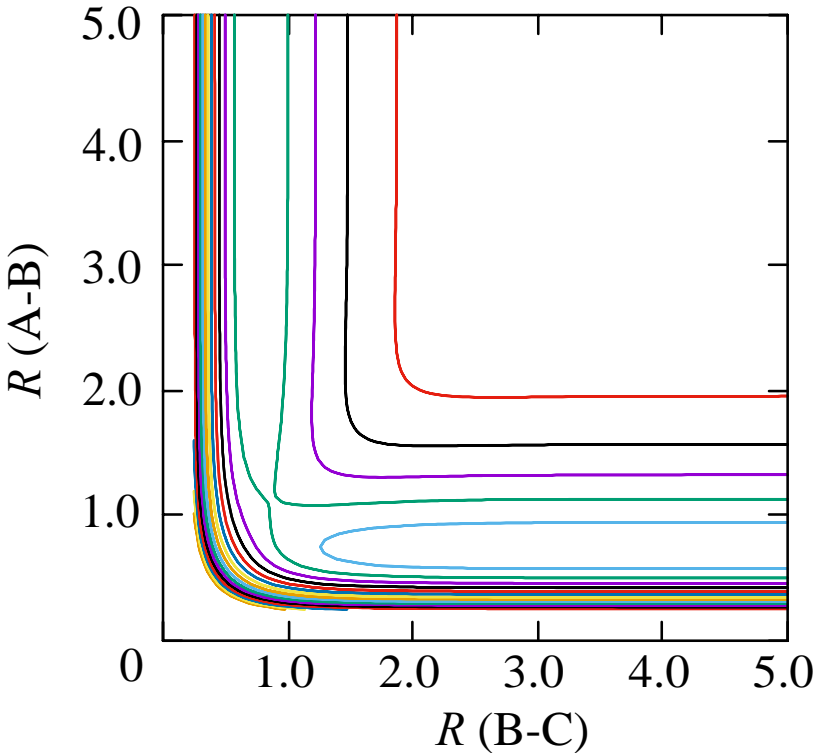
여기서, A는 이원자 분자 BC와 충돌하여, 새로운 이원자 AB와 단원자 C를 생성한다. 세 원자들이 한 직선 위에 있다고 가정한다면, 반응 과정에서 세 원자의 위치를 자유도 2개로 결정할 수 있다. 그림 3에서, 수직선은 AB의 원자간 거리이고, 수평선은 BC의 원자간 거리이다. 그러면, 화학 반응 중 구조 변화를 위치 에너지 평면의 경로로 해석할 수 있다. 후쿠이(Fukui)는 이러한 경로를 고유 반응 좌표 (intrinsic reaction coordinate, IRC)라고 정의했다.

6. 반응경로로써, 반응 경로를 제외한 다른 방향으로는 항상 최저 위치 에너지를 갖는 경로를 생각해 보자. 아래 그림에 이러한 경로를 **그려라**.



실제 반응에서는, 원자의 재조합 과정에 직접 관여하지 않는 원자핵들도 계속 진동한다. 이를 '붐슬레이 효과'라고 부른다. 이 효과는 반응 좌표에 수직인 방향의 움직임에 해당된다.

7. BC는 A가 충돌하기 전에 진동하고 있었고, AB는 충돌 후 진동한다고 가정하라. 이 반응의 경로를 아래 그림에 표시하라.



복잡한 분자의 반응을 고려하기 위해 조금 더 일반화 해보자.



이 해리 반응의 결과로, 모든 원자는 위치, 결합 길이, 각도가 바뀐다.

그림 4의 거리들에 집중해 보자.

R_{CC} : 탄소 원자간 거리

R_{HF} : H_α 와 불소 원자 (F)간 거리

R_{CH} : 수소 원자와 탄소 원자간 거리 네 개의 평균

R_{CM} : HF와 CH_2CH_2 의 무게 중심간 거리

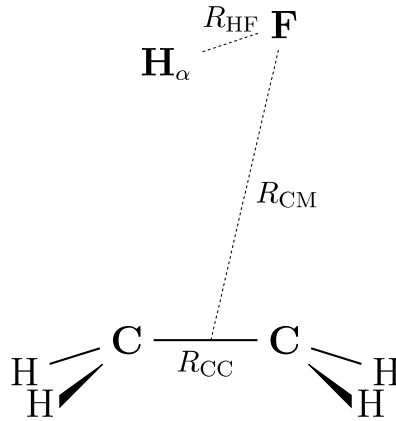


Figure 4. 반응 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$ 의 R_{CC} , R_{HF} , R_{CH} , R_{CM}

그림 5 는 반응이 진행되는 동안 분자의 구조가 어떻게 변화하는지 보여준다. 이 그래프의 수직 축은 반응 시작부터 원자간 거리의 변화(ΔR)를 나타낸다. 수평선은 반응 좌표이며 반응의 진행을 왼쪽부터 오른쪽으로 나타낸다.

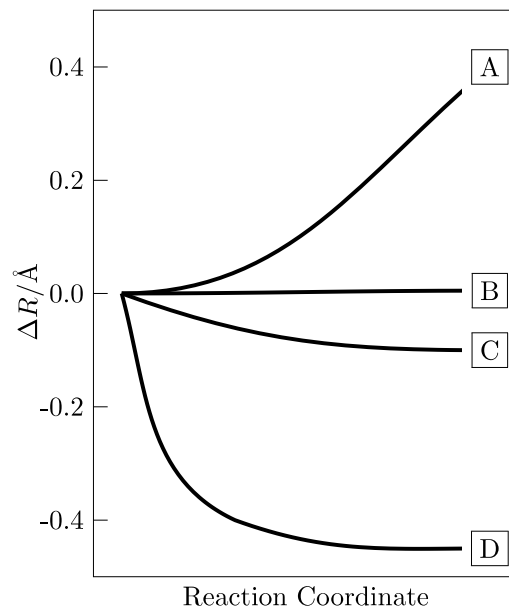


Figure 5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$ 반응 진행에 따른 R_{CC} , R_{HF} , R_{CH} , R_{CM} 의 변화

8. 이 그래프의 A 부터 D 를 위에 언급한 네 원자간 거리와 짝지어라(R_{CC} , R_{HF} , R_{CH} , R_{CM}).

문제 7. 분자 진동과 적외선 분광학

플루오르화 수소 (HF)의 분자 진동을 고려해 보자. 12K의 차가운 요오드화 세슘 (CsI) 기질에 다량의 아르곤 (Ar)으로 희석된 플루오르화 수소가 뿌려지면, 그 기체 혼합물은 응축하여 기질 위에서 얇은 박막을 형성한다. 이 박막은 '아르곤 매트릭스' (Ar matrix)라고 불린다. 이 매트릭스에서 HF의 회전 운동은 무시할 수 있고, Ar과 HF간의 진동 상호 작용 역시 무시할 수 있다. 결과적으로, 적외선 (IR) 분광법을 이용해서 고립된 HF 분자의 진동 운동을 독립적으로 측정할 수 있으며, 분자 진동에 대한 정보를 정량적으로 얻을 수 있다. 요오드화 세슘은 방출된 IR을 흡수하지 않기 때문에, 아르곤 매트릭스 내부의 HF의 스펙트럼을 적외선 분광법으로 쉽게 얻을 수 있고, 강한 IR 흡수 피크가 3953.8 cm^{-1} 에서 나타난다.

HF 진동의 진동수 (ν_{HF})는 다음과 같다.

$$\nu_{\text{HF}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HF}}}}$$

k 는 H와 F간 화학 결합의 용수철 상수이고, 결합 차수가 증가함에 따라 증가한다. 환산 질량 (μ_{HF})은 아래와 같이 정의된다.

$$\mu_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{F}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{F}}}$$

m_{H} , m_{F} 는 각각 H와 F의 원자 질량이다.

1. 아르곤 매트릭스와 적외선 분광학을 사용하여 플루오르화 중수소(DF)의 흡수 스펙트럼을 측정하였을 때, 흡수 피크의 파수(wavenumber)를 **계산하라**. D-F 결합의 용수철 상수는 H-F 결합의 용수철 상수와 같다고 하자. F, H, D의 원자 질량은 각각 18.998, 1.0079, 2.0141이다.

분자 진동의 양자화된 에너지 준위(E_v)는 다음과 같다.

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

v 는 진동 양자 수이다.

분자 진동 에너지는 양자화된 에너지 준위에 분포되며, 분포 비율은 아래 인자에 비례한다.

$$\exp\left(-\frac{E_v}{k_{\text{B}}T}\right)$$

이 인자는 볼츠만 인자로 불린다. k_{B} 와 T 는 각각 볼츠만 상수와 절대 온도이다. 이 인자는 분포 비율에 비례하기는 하지만, 각 에너지 레벨의 확률과 같지는 않다. 그러므로, 모든

볼츠만 인자 값을 더해도 1 이되지는 않으며, 오히려 분배 함수라고 하는 q_{vib} 가 된다. 이 분배 함수를 정규화 상수로 사용하여, 각 에너지 레벨의 실질 분배 비율을 계산한다.

2. 분배 함수에 대한 식을 온도 T , 진동 온도(θ)와 등비 수열을 사용하여 **표시하라**. 여기서, 진동 온도는 $\theta = hv/k_B$ 로 정의된다.

3. HF 의 진동 온도를 **계산하라**.

기질 온도가 26K 으로 증가하면, HF 분자는 아르곤 매트릭스에서 이동을 할 수 있게 되고 HF 분자 두 개가 서로 결합하여 결합체(molecular associate)를 형성한다. 이 결합체는 IR 스펙트럼에서 수소 결합과 관련된 흡수 피크를 나타내며, 수소 결합을 통해서 두 분자가 결합한다. 수소 결합은 수소 원자의 파동 함수와 고립 전자쌍(lone pair)의 파동 함수가 겹치게 되어 생성된다. 수소를 제공하는 분자를 '주개'라고 하고 고립 전자쌍에 수소를 받는 분자를 '받개'라고 부른다. 받개의 고립 전자쌍과 주개의 H-F 결합이 선형적으로 배열될 때, 두 HF 분자 사이의 수소 결합이 가장 안정해진다. 이런 상황에서, 두 불소 원자는 수소 원자를 공유한다.

4. 이런 설명을 바탕으로, 분자 구조체 $(\text{HF})_2$ 의 화학 결합 방식을 **그려라**. 수소 결합은 점선으로 나타내고, 불소 원자 주개의 고립 전자쌍들도 나타내어라.

5. IR 스펙트럼에 수소 결합 받개에 해당하는 새로운 흡수 피크가 나타난다. 이 새로운 피크는 고립된 HF 분자의 IR 피크에 비해서 더 높은 파수에서 나타나는가 아니면 낮은 파수에서 나타나는가? 다음 중 타당한 추론을 통해서 적절히 설명한 문장을 **고르시오**. H-F 진동이 명백히 다른 질량을 갖는 F-H-F 진동으로 바뀐다는 사실을 고려하라. 수소 원자를 두 불소 원자가 공유하기 때문에, H-F 결합의 차수가 감소한다는 사실도 고려하라.

(1) k 는 줄어들고, μ 은 커진다; 피크의 이동을 예측하기 어렵다.

(2) k 는 줄어들고, μ 은 커진다. 따라서, 더 작은 파수로 피크가 이동한다.

(3) k 는 커지고, μ 은 작아진다. 따라서, 더 큰 파수로 피크가 이동한다

(4) k 는 커지고, μ 도 커진다; 피크의 이동을 예측하기 어렵다.

활성화된 IR 흡수 방식(absorption mode)은 $\Delta v = +1$ 의 진동 에너지 전이에 해당한다. 그러한 진동 에너지 전이는 다양한 에너지 준위간에 발견된다. 하지만, 낮은 온도에서는 오직

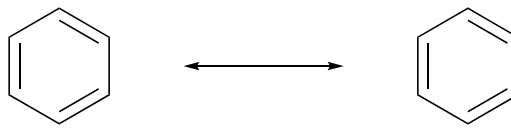
$\nu=1 \leftarrow \nu=0$ 전이만 고려하면 된다. 여기서, 왼쪽 방향의 화살은 에너지가 증가하는 방향의 전이를 나타낸다. 이런 가정이 가능한 이유는 $\nu=1$ 상태의 점유수(occupation number)가 $\nu=0$ 상태일 때에 비해 훨씬 작기 때문이다. 결과적으로, $\nu=2 \leftarrow \nu=1$ 와 같은 더 높은 에너지 준위로의 전이는 무시할 수 있다.

6. 12K 과 25 °C 에서 흡수 피크 3953.8 cm^{-1} 에 해당하는 비율 g_1/g_0 를 각각 계산하라. 각 에너지 준위의 점유수는 분배 비율에 비례한다.

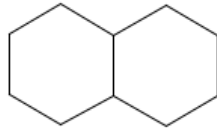
문제 8. 방향족 분자의 양자화학

π 전자(π -electrons)의 거동은 방향족 화합물의 반응성과 광물리 특성을 이해하는데 매우 중요하다. 유기화학의 전자 이론에서는, 전자 구조를 '공명'하는 전자 상태의 중첩으로 고려한다.

- 아래 예와 같이, 모든 가능한 공명 구조를 각 화합물에 대해 **그려라**. 원자(원자핵)의 위치는 변함이 없어야 한다. 구조의 뼈대만 나타내며, 화학식에 따라 적절한 결합을 추가하라. 분리된 전하나 홀전자를 지닌 공명 구조는 제외하라.

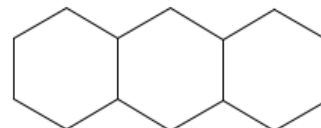


(a)



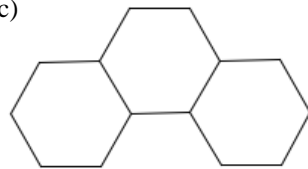
$C_{10}H_{18}$

(b)



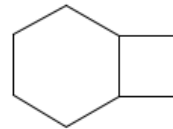
$C_{14}H_{10}$

(c)



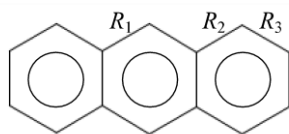
$C_{14}H_{10}$

(d)



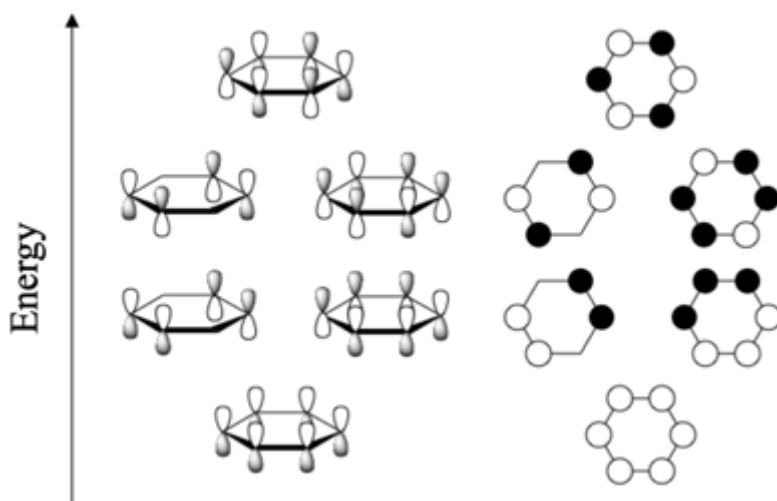
C_8H_{14}

- 실제 벤젠의 모든 탄소-탄소 결합은 동일한 결합 길이(1.399 Å)를 갖는다. 이는 두 개의 사이클로헥사트라이엔(cyclohexatriene) 공명 구조는 양 극단에 해당하는 구조이며, 이 두 개의 사이클로헥사트라이엔의 중첩 구조가 실제 벤젠의 구조를 나타낸다는 것을 시사한다. 이를 염두해 두면서, 안트라센(anthracene)의 결합 길이 R_1 , R_2 , R_3 를 고려해 보자. R_5 는 전형적인 탄소-탄소 단일 결합 길이 (1.53 Å)이고, R_D 는 전형적인 탄소-탄소 이중 결합 ($C=C$)의 결합 길이 (1.34 Å)라고 하자. 이 때, R_5 , R_D , R_1 , R_2 , R_3 를 크기 순으로 **정렬하라**.



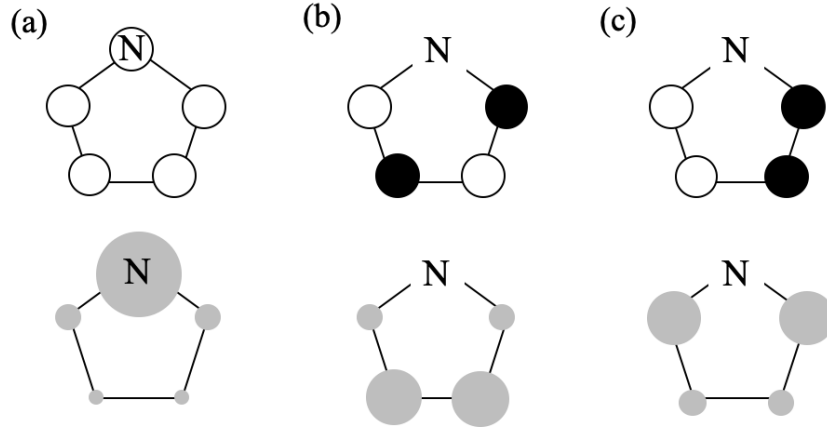
선택 문항:

분자의 성질은 분자의 파동함수에 의해 정해진다. 공명 구조가 여러 물성을 기술하는데 유용할지라도, 공명 구조를 이용해서 분자의 반응성을 예측하는 것은 어렵다. Fukui 와 공동연구자들이 개발한 프론티어 오비탈 이론은 분자 오비탈을 이용해서 반응성을 기술하는데 적절하다. 한 예로써, 아래 그림에 벤젠의 분자 오비탈 여섯 개를 나타내었다.



π 오비탈은 원자들로 이뤄진 평면에 수직인 p 오비탈로 구성된다 (왼쪽 패널); 희고 검은 부분은 각각 파동함수의 양수와 음수를 나타낸다. 오른쪽 패널은 같은 정보를 간단한 방법으로 나타내고 있다.

3. 벤젠(benzene), 나프탈렌(naphthalene), 피롤(pyrrole) 분자에서 π 전자로 채워진 오비탈의 개수를 구하라.
4. 아래 열거된 사실을 바탕으로, 피롤 HOMO(highest occupied molecular orbital)로 옳은 것을 (a)-(c) 중에서 고르시오. 파동함수의 양수와 음수에 해당하는 부분은 위 패널의 백색과 검은색으로 표시되어 있다. 아래 패널에는, 각 원자에 원이 그려져 있는데, 이 원의 크기는 전자 밀도에 비례한다.
 - 화학 반응은 HOMO 에서 가장 전자 밀도가 높은 위치에서 잘 일어난다.
 - 피롤의 친전자성 치환 반응은 3 위치보다 2 위치에서 더 빨리 일어난다.



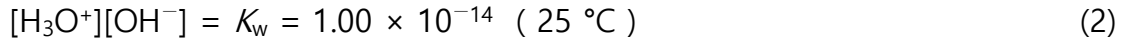
5. 위 오비탈들을 에너지가 낮은 것부터 에너지 순서로 나열하라. 벤젠의 다이어그램을 가이드로 사용할 수 있다.

문제 9. 양성자성 이온성 액체

물은 다음과 같이 자체 양성자 이전 반응(autoprotolysis)을 한다:



해리된 이온의 농도곱은 일정하며 자체 양성자 이전 반응 평형상수로 알려져 있다.



H_3O^+ 의 음의 로그 값은 pH이며 이 값은 수용액의 산도 척도로 사용된다.



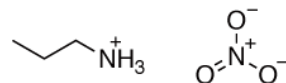
양성자 자체 이전 반응에 의해 생성된 양이온과 음이온의 농도가 같을 때 용액은 중성이 된다. 25°C 에서 $\text{pH} = 7$ 일 때, 중성이고 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ 이다.

1. 양성자 자체 이전 반응은 물이 아닌 다른 액체에서도 일어난다. 예를 들어, 메탄올의 양성자 자체 이전 반응 평형상수는 25°C 에서 $10^{-16.7}$ 이다.

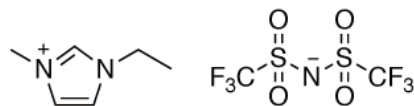
1-1. 메탄올의 양성자 자체 이전 반응에 대한 화학 반응식을 쓰시오.

1-2. 25°C , 중성 상태에서 메탄올의 양이온 농도를 계산하시오.

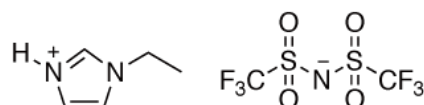
염화 소듐과 같은 이온결합 물질은 상온에서 고체 상태로 존재한다. 1914년에 질산 에틸암모늄(ethylammonium nitrate)은 상온에서도 액체로 존재하는 독특한 염으로 보고되었다. 이온성 액체로 알려진 이들 염은 최근에 크게 주목받고 있다.



1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (이하 CM^+/B^- 로 표기)는 일반적으로 많이 사용되는 이온성 액체이다.



1-Ethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (이하 CH^+/B^- 로 표기)는 이미다졸 고리의 메틸기가 수소로 대체된 CM^+/B^- 와 유사한 구조를 가진 이온성 액체이다.



CH^+/B^- 는 양성자 자체 이전 반응과 유사한 평형을 보인다:



$$K_s = [\text{C}][\text{HB}] \quad (5)$$

CH⁺/B⁻의 K_s를 결정하기 위해, 그림 1 과 같이 전기화학적 방법을 이용하여 측정을 한다. CH⁺/B⁻를 용매로 사용하여 0.35 mol L⁻¹ bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 용액 (이하: HB 용액)과 3.2 mol L⁻¹ 1-ethylimidazole 용액 (이하: C 용액)을 준비한다.

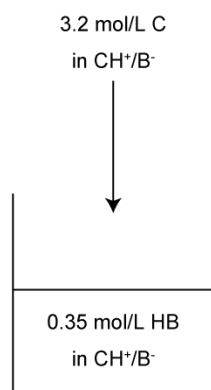


그림 1. 실험 도식도.

7.3 mL HB 용액을 C 용액으로 적정하면서, HB 에 반응하는 전극을 사용하여 기전력을 측정한다. HB 의 농도에 따른 측정된 전압은 E_i 는 다음과 같다:

$$E_i = E^\circ + RT/F \ln[\text{HB}] \quad (6)$$

첨가한 C 용액의 부피에 따른 측정된 전압 V_i 는 그림 2 와 같다.

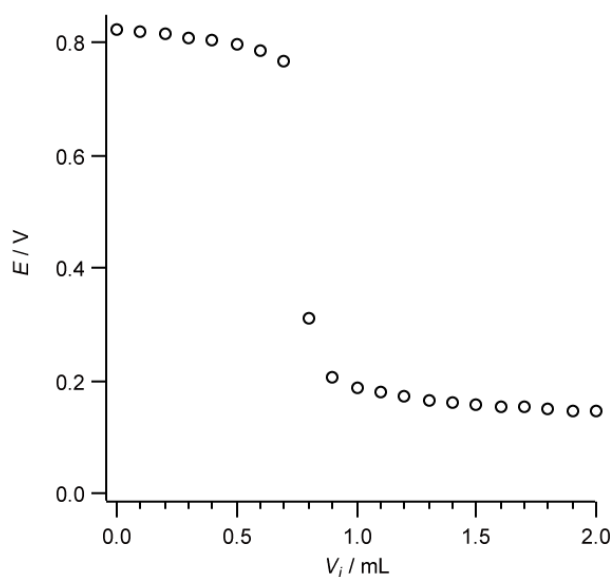


Figure 2. HB 용액 적정 중 첨가된 C 용액의 부피(V_i)에 따른 전압의 변화

총양성자 농도, C_H ,와 총 이미다졸 농도, C_{im} ,는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_H = [HB] + [CH^+] \quad (7)$$

$$C_{im} = [C] + [CH^+] \quad (8)$$

다음 문제에서 용액의 온도는 25 °C 라 가정한다.

2. 먼저 HB 가 과량으로 존재하는 경우에 대해 고려해 보자. 중화 조건에서 관찰되는 전압의 크기는 급격하게 변한다. 이는 k_s 가 매우 작아 첨가된 C 대부분은 양성자화됨을 의미한다. ($[C] \ll [CH^+]$).

2-1. HB 용액의 초기농도 $[HB]_0$ ($= 0.35 \text{ mol L}^{-1}$), C 용액의 초기농도 $[C]_0$ ($= 3.2 \text{ mol L}^{-1}$), 용매로부터 생성된 CH^+ 의 농도는 $[CH^+]_{sol}$, 적정 전 HB 용액의 초기 부피 V_0 는 7.3 mL 이다. C_H 와 C_{im} 를 $V_0, V_i, [HB]_0, [C]_0, [CH^+]_{sol}$ 로 나타내시오. (단, 적정하는 동안 $[CH^+]_{sol}$ 은 변하지 않는다고 가정한다.)

2-2. C 용액 0.50 mL 를 첨가했을 때, E_i 는 0.796 V 이다. F° 를 계산하시오. HB 의 농도는 $[HB] = C_H - C_{im}$ 로 근사할 수 있다.

용액의 부피에 따른 전압 결과를 분석하기 위해, 그림 2 의 y 축을 $(V_0 + V_i) \exp(\pm E_i F / RT)$ 으로 나타낼 수 있다. (그림 3).

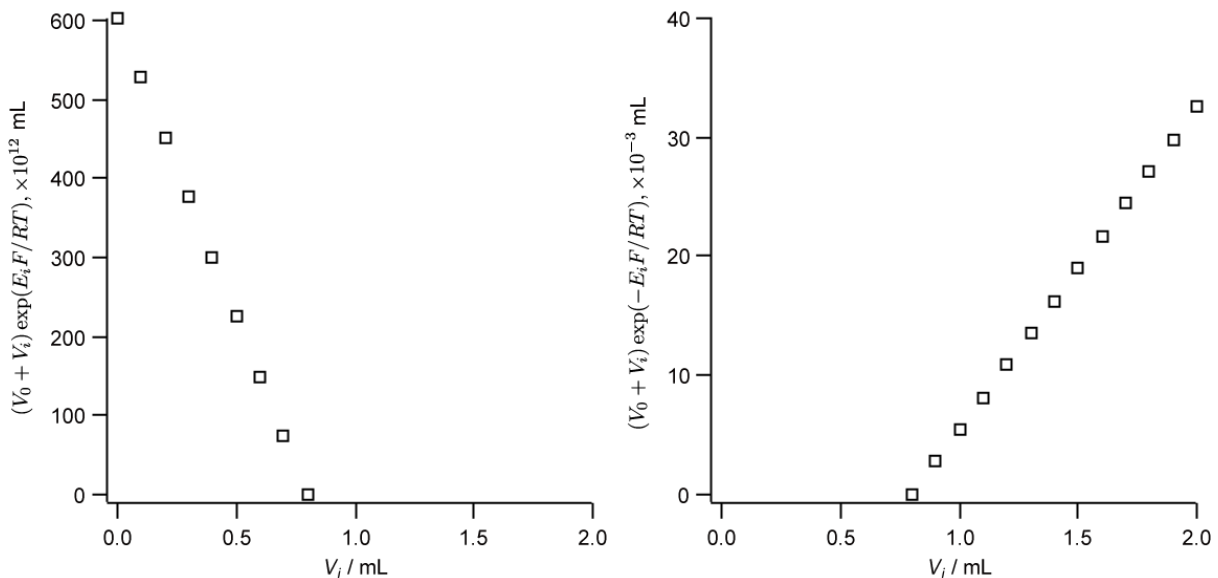


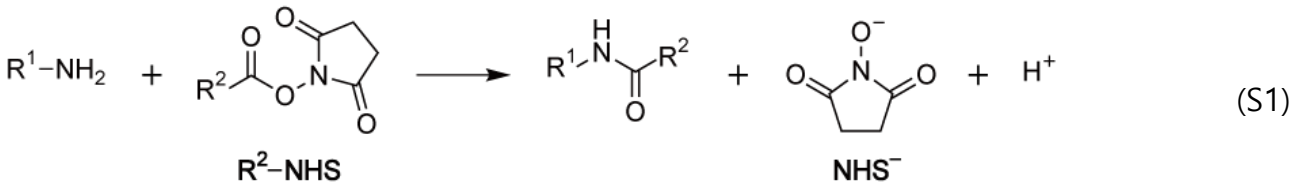
그림 3. 그림 2 수정 그래프
(왼쪽) 중화점 이전. (오른쪽) 중화점 이후.

3. C 용액을 중화점보다 더 많이 첨가하면, 과량의 C가 존재한다. 이 경우, 모든 양성자는 C와 결합하고 HB 형태로 결합하는 양성자는 거의 없게 된다.

3-1. 중화점 이후 [HB]을 C_H , C_{im} , K_s 으로 나타내시오. 과량의 C가 존재할 때 $C_H = [HB] + [CH^+] \approx [CH^+]$ 로 가정할 수 있다.

3-2. 당량점 이후 V_i 에 대한 $(V_0 + V_i)\exp(-E_i F/RT)$ 그래프의 기울기는 0.0271이다. K_s 을 구하시오.

다음 화학반응의 반응속도를 조절하는 방법에 대해 고려해 보자.



아민과 활성 ester 사이의 반응에 의해 amide 결합이 생성된다. 다음 문제에서, 생성된 *N*-hydroxysuccinimide ($pK_a = 6.0$ in water)는 탈양성자된 형태(NHS^-)로 존재한다고 가정한다. 활성 ester의 분해 반응은 무시하고, 용액의 온도는 25 °C이다.

먼저 완충용액에서 위의 (S1) 반응에 대해 고려해 보자. 수용액에서, R^1-NH_2 의 산염기 평형은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$K_a = [R^1-NH_2][H_3O^+] / [R^1-NH_3^+] = 10^{-9.27} \quad (10)$$

반응 (S1)의 반응속도는 2차반응으로 나타낼 수 있다.

$$d[-NH-CO-]/dt = k [R^1-NH_2][R^2-CO-NHS] \quad (11)$$

시간에 따른 $[-NH-CO-]$ 의 변화는 식 (11)을 적분하여 구할 수 있다.

$$[-NH-CO-] = ([R^1-NH_2]_0 + [R^1-NH_3^+]_0)(1 - \exp(-k[R^2-CO-NHS] f_a t)) \quad (12)$$

$[R^1-NH_2]_0$ 와 $[R^1-NH_3^+]_0$ 는 각각 R^1-NH_2 와 $R^1-NH_3^+$ 의 초기 농도이다. f_a 는 식(13)으로 정의된다.

$$f_a = [R^1-NH_2] / ([R^1-NH_2] + [R^1-NH_3^+]) \quad (13)$$

완충수용액에서 반응이 일어날 때, pH가 일정하게 유지되므로 f_a 는 일정하게 유지된다.

4. 10 mL 완충용액에서 20 μmol $\text{R}^1\text{-NH}_2$ 와 200 μmol $\text{R}^2\text{-CO-NHS}$ 혼합물이 반응할 때, 반응 진행 정도는 UV 영역의 NHS^- 에 의한 흡광도를 측정하여 관찰할 수 있다. 이 경우, 반응이 진행되는 동안 $\text{R}^2\text{-CO-NHS}$ 의 농도는 $\text{R}^1\text{-NH}_2$ (유사-1 차 반응) 농도보다 훨씬 높기 때문에 일정하다고 생각할 수 있다. **탈양성자화된 아민인 $\text{R}^1\text{-NH}_2$ 만 반응(S1)이 진행되고 양성자화된 아민인 $\text{R}^1\text{-NH}_3^+$ 는 활성 에스터와 반응하지 않는다.**

4-1. 첨가한 $\text{R}^1\text{-NH}_2$ 이 50%가 반응하는데 소요된 시간을 계산하시오. (단 $k' = k[\text{R}^2\text{-CO-NHS}] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 이고, $\text{pH} = 9.27$ 이다)

4-2. 다른 완충용액 조건에서, 첨가한 $\text{R}^1\text{-NH}_2$ 이 1/3 반응하는데 500 s 가 소요되었다. 완충용액의 pH 를 구하시오. (단, $k' = 5.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 이다)

이온성 액체 CM^+/B^- 에서 반응 (S1)에 대해 고려해 보자. CM^+/B^- 에서 $\text{R}^1\text{-NH}_2$ 의 산염기 평형은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



$$K_a^A = [\text{R}^1\text{-NH}_2] [\text{HB}] / [\text{R}^1\text{-NH}_3^+] = 10^{-16.40} \quad (15)$$

(S1) 반응속도는 2 차 반응으로 나타낼 수 있다.

$$d[\text{-NH-CO-}]/dt = k_f [\text{R}^1\text{-NH}_2][\text{R}^2\text{-CO-NHS}] \quad (16)$$

5. 문제 4 에서 알 수 있듯이, (S1) 반응속도를 조절하기 용액의 양성자의 농도를 조절하여 $[\text{R}^1\text{-NH}_2]$ 비율을 적당히 맞춰야 한다. 그러나 이온성액체 CM^+/B^- 는 양성자를 포함하고 있지 않다. 이 문제를 풀기 위해 문제 2 와 3 에서 고려하였던 CM^+/B^- 에게 양성자를 제공할 수 있는 이온성액체 CH^+/B^- 를 사용한다. CM^+/B^- 에서 CH^+ 의 산염기 평형은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$K_a^C = [\text{C}] [\text{HB}] / [\text{CH}^+] = 10^{-14.90} \quad (18)$$

5-1. 이온성액체 CM^+/B^- 에 녹은 $6.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ CH^+/B^- 용액에서 $[\text{HB}]$ 를 계산하시오.

5-2. 문제 5-1 용액을 용매로 사용하여 $\text{R}^1\text{-NH}_2$ 용액을 준비한다. 10 mL 용액에 100 μmol $\text{R}^1\text{-NH}_2$ 이 있는 경우 $[\text{HB}]$ 는 $5.39 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$ 이다. CH^+ , C , $\text{R}^1\text{-NH}_3^+$, $\text{R}^1\text{-NH}_2$ 의 농도를 계산하시오.

문제 5-2 에서 알 수 있듯이, CH⁺로 첨가된 대부분의 양성자는 R¹-NH₂ 로 전달되어 R¹-NH₃⁺로 존재한다. 유사하게 (S1) 반응에서 생성된 R¹-NH₂와 결합한다. 생성된 화학종 R¹-NH₃⁺,는 활성 ester 와 반응하지 않으므로 반응이 진행될수록 반응속도는 감소하게 된다.

5-3.문제 5-2 에 있는 용액에 100 μmol R²-CO-NHS 을 녹이면 (S1) 반응은 시작한다. R²-CO-NHS 의 농도가 $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 일 때, HB, CH⁺, C, R¹-NH₃⁺, R¹-NH₂ 의 농도를 계산하시오.

5-4.반응속도가 감소하는 것을 방지하기 위해서는 HB 의 농도가 일정해야 한다. CH⁺/B⁻ 와 C 을 같이 녹이고, HB 의 농도는 C 와 CH⁺ 농도비에 의해 결정된다. [HB]를 [C], [CH⁺], K_a^C 로 나타내시오.

적당한 양의 C 를 CM⁺/B⁻ 을 용매로 사용한 0.10 mol L⁻¹ CH⁺/B⁻ 용액에 첨가하여 완충용액을 준비한다. 20 μmol R¹-NH₂ 10 mL 완충용액과 200 μmol R²-CO-NHS 10 mL 완충용액의 혼합하여 반응 진행을 모니터링한다. 시간에 따른 [-NH-CO-] 변화는 다음 식과 같다.

$$[-\text{NH}-\text{CO}-] = ([\text{R}^1-\text{NH}_2]_0 + [\text{R}^1-\text{NH}_3^+]_0)(1 - \exp(-k'_f f_a t)) \quad (19)$$

5-5.첨가한 R¹-NH₂ 이 반응하여 1/3 이 되는 시간은 2000 s 이다. 완충용액에서 C 의 농도를 계산하시오. (단, $k'_f = k_f[\text{R}^2-\text{CO}-\text{NHS}] = 8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 이다)

[비고] 위에서 언급한 반응조절기술은 그림 4 에 제시된 바와 같이 두 폴리머의 축합반응에 적용된 바 있다. 그 결과 수용액과 이온성액체로부터 균일한 네트워크 구조를 가지는 고강도 젤을 준비할 수 있다. (예시: T. Sakai *et al.*, *Macromolecules* **2008**, 41, 5379).

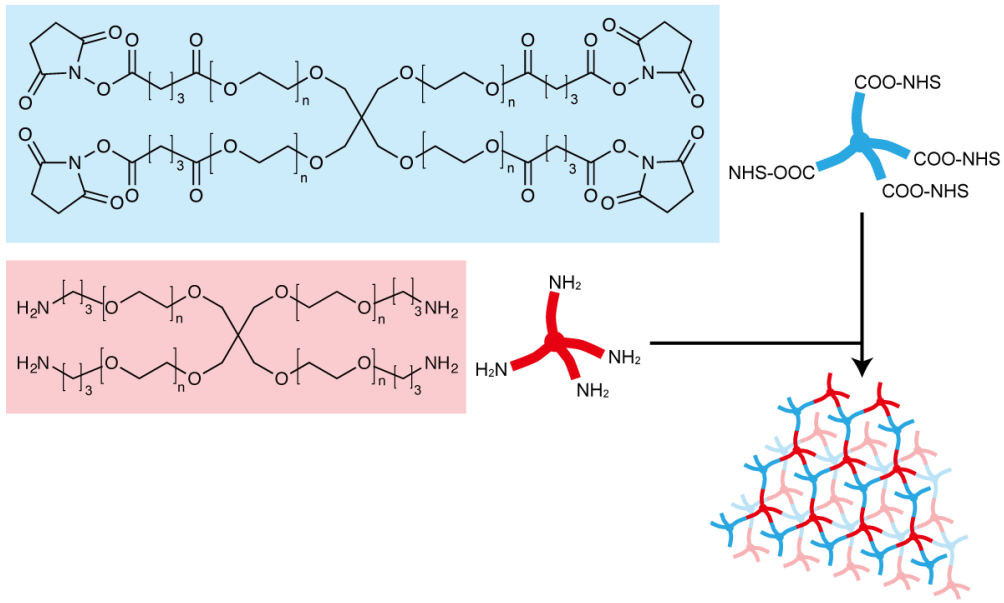


그림 4. 고강도 젤 조절 합성 개념 도식도

문제 10. 야마다(Yamada) 범용 지시약

이 문제에서 사용한 광학셀의 길이는 1cm 이고, 광학셀과 용매의 흡수는 무시한다.

1. 브로모티몰블루(BTB)의 산해리상수는 $10^{-7.10}$ 이다. pH 2.00 과 12.00 에서 $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ BTB 수용액의 흡광도를 측정한 결과는 아래 표 1 에 있다.

표 1. $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ BTB 용액의 흡광도

파장	420 nm	501 nm	520 nm
pH = 2.00	1.74	0.70	0.36
pH = 12.00	0.60	0.70	1.06

- 1-1. 420 nm, 501 nm, 520 nm 에서 양성화된 형태와 탈양성화된 형태의 BTB 용액의 몰흡광계수를 계산하시오.
- 1-2. 특정 pH 에서, 420 nm 와 520 nm 에서 BTB 용액의 흡광도는 각각 1.13 와 0.52 이다. 이 용액의 pH 를 계산하시오.
- 1-3. 문제 1-2 에 사용한 용액을 pH 1 인 HCl 용액으로 5 배 희석하였다. 501 nm 에서 희석용액의 흡광도를 계산하시오.
- 1-4. 문제 1-2 에 사용한 용액을 pH 12 인 NaOH 용액으로 5 배 희석하였다. 501 nm 에서 희석용액의 흡광도를 계산하시오.

지시약을 이용하여 pH 를 추정하기 위해 목표 pH 범위에서 깔끔한 색변화를 나타내는 지시약을 사용해야 한다. 사용하기 편한 지시약으로 범용 지시약이 개발되었다. 범용 지시약은 넓은 pH 범위에서 색 변화를 보이도록 여러 종류의 지시약을 섞어 준비한다. 대표적인 범용 지시약으로 1933 년 일본 연구자가 개발한 야마다(Yamada) 범용지시약에 대해 고려해 보자. 야마다 범용지시약의 조성 and 다양한 pH 조건에서의 색, 각 지시약의 몰흡광계수, 각 지시약의 산해리상수는 각각 표 2, 3, 4, 5 에 제시하고 있다.

표 2. 100 mL 에탄올에 녹은 야마다 범용 지시약의 조성

지시약	분자량	질량 [mg]
Thymol blue (TB)	466.6	5.00
Methyl red (MR)	269.3	12.5
Bromothymol blue (BTB)	624.4	50.0
Phenolphthalein (PP)	318.3	100.0

표 3. 다양한 pH 조건에서 야마다 범용지시약의 색

pH	- 3	3 - 6	6 - 8	8 - 11	11 -
색	Red	Yellow	Green	Blue	Purple

표 4. 각 지시약의 흡광계수 (단위: mol⁻¹ L cm⁻¹)

파장 [nm]	400	450	500	550	600	650
TB, H ₂ A	5500	2500	6000	18000	1500	0
TB, HA ⁻	6000	7000	3000	500	0	0
TB, A ²⁻	3500	1500	3500	10000	17500	2500
MR, HA ⁻	1000	10000	35000	35000	1500	0
MR, A ²⁻	15500	16000	4000	500	0	0
BTB, HA ⁻	7500	9000	3500	500	0	0
BTB, A ²⁻	5000	1000	3500	10000	20000	10000
PP, HA ⁻	0	0	0	0	0	0
PP, A ²⁻	1000	1000	6000	21000	1000	0

표 5. 각 지시약의 산해리상수

(이 문제에서 지시약의 산해리상수를 제외한 모든 물질의 산해리상수는 무시한다)

지시약	TB	MR	BTB	PP
pK _a	pK _{a1} = 1.7, pK _{a2} = 8.9	5.1	7.1	9.7

2. 다양한 pH 조건에서 29.0 mL 수용액에 1.0 mL 의 Yamada 범용지시약을 첨가하고, 용액의 흡광도를 측정한다. 측정된 흡광도와 용액의 색은 표 6 에 제시되었다. 용액 (1), (2), (3)에 Yamada 범용지시약을 첨가한 뒤, 용액의 pH 를 **계산하시오**. 각 pH 조건에서, 4 개 중 1 개의 지시약만 작은 pH 값 변화에도 양성자화/탈양성자화 비율이 급격하게 변하게 된다는 점에 주목하라.

표 6. 측정된 흡광도와 용액의 색

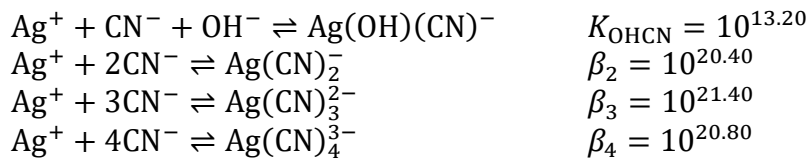
		파장 [nm]					
		400	450	500	550	600	650
pH = 1.0	Red	0.236	0.407	0.655	0.609	0.028	0.000
(1)	Yellow	0.323	0.455	0.460	0.352	0.018	0.002
(2)	Green	0.435	0.440	0.176	0.121	0.179	0.089
(3)	Blue	0.466	0.360	0.645	1.979	0.673	0.275
pH = 12.0	Purple	0.490	0.384	0.793	2.498	0.701	0.276

문제 11. 은 전기도금

은이 금속 표면에 증착되는 은 전기도금은 물체를 장식하거나 전기전도도를 증가시키기 위해 사용되었다. 일반적으로 은 전기도금할 때 Ag^+ 와 CN^- 을 포함하는 염기성 수용이 사용된다. 도금될 금속은 음극으로 사용되고 금속 표면 위에 은이온이 환원증착된다. 순수한 은이 양극으로 사용되어 산화되면서 녹아 은 이온을 공급하게 된다. Ag^+ 환원증착과 산화 용해되는 반쪽반응과 표준전극전위, E° 는 다음과 같다.



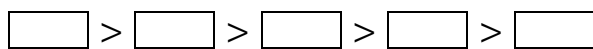
용액에서 Ag^+ 는 CN^- , OH^- 와 다양한 착물을 형성한다. 착물형성반응과 형성상수는 다음과 같다.



여기서 전체 형성상수 β_i 는 $\beta_i = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_i^-]}{([\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^i)}$ 로 정의된다.

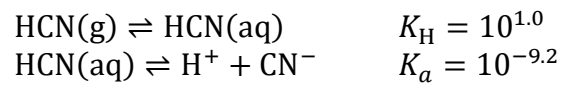
다음 물음에 답하시오. 달리 언급되지 않은 경우, $[\text{CN}^-] = [\text{OH}^-] = 1.00 \text{ M}$ 이고 Ag 관련 종의 총농도는 1.00 mM 이다. (단, $T = 298.2 \text{ K}$ 이다)

- 5 개의 Ag 관련 종을 농도 순서대로 나열하시오. 농도가 가장 높은 화학종의 농도를 계산하시오.



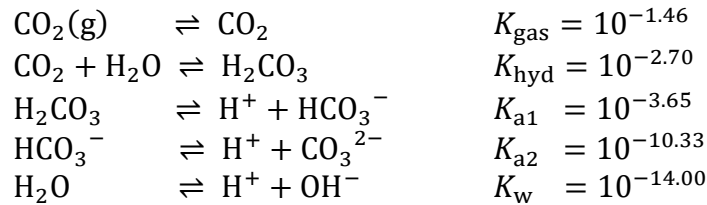
- 문제 1 에서 가장 농도가 높은 Ag 관련 화학종이 $\text{Ag}(s)$ 로 환원되는 반쪽 반응을 작성하고 반쪽반응의 E° 을 계산하시오.
- 만일 $[\text{CN}^-]$ 이 1.00 M 에서 변하는 경우, 문제 1 에서 Ag 관련 종의 농도 순서도 변하게 된다. 문제 1 에 주어진 농도 순서를 유지하는 $[\text{CN}^-]$ 농도 범위를 계산하시오.
- 음극 표면이 $\text{Ag}(s)$ 로 덮여 있는 경우, 음극의 평형 전위를 계산하시오.

5. 은의 환원증착반응은 수소발생반응(HER)과 경쟁한다. HER 이 일어나는 전위는 용액의 pH 에 영향을 받는다. pH 가 증가하면 HER 은 더 음의 전위에서 일어나게 된다. 문제 4 에서 계산한 평형전위를 HER 이 일어나는 전위와 비교하여, 은의 환원증착반응이 HER 보다 열역학적으로 더 유리한 pH 하한값을 계산하시오.
6. HCN(g) 은 매우 독성이 크므로 흡후드를 사용하는 경우에도 이 기체의 발생은 최소화되어야 한다. HCN(g) 평형부분압력을 10 ppm (= $10^{-5.0}$ bar) 미만으로 유지하기 위한 pH 조건을 계산하시오. 다음 평형식을 계산에 활용하시오.



문제 12. 대기 중의 CO₂ 는 바닷물의 pH 에 어떻게 영향을 미칠까?

대기 중의 이산화탄소 농도의 증가에 의한 해양 산성화에서 탄산의 화학평형에 대해 고려해 보자. 다음 평형반응식과 상수를 이용하자.



여기서 (g)는 기체상태를 나타내고, CO₂(g) 와 H₂O 을 제외한 다른 종은 수용액에 녹아있다. 대기에 있는 이산화탄소의 몰분율, x_{CO_2} 은 현재 410 ppm (= 410 × 10⁻⁶ bar) 이다.

- 순수한 물이 대기에 노출되면 대기 중에 있는 이산화탄소를 흡수하게 되고 그 결과 pH 가 변하게 된다. 다음 전하 균형방정식을 이용하여 대기과 평형을 이룰 때 물의 pH 를 구하시오.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

- 문제 1 의 대기과 평형상태의 물에 강염기 또는 강산을 첨가하여 pH 가 ±1 (ΔpH = ±1)가 되도록 한다. 그 후 용액을 대기 중에 다시 노출시킨다. 산/염기 첨가 전과 비교하여 흡수된 이산화탄소의 흡수량의 변화는 어떻게 될까? 각 상황에 대한 pH 변화에 대해 아래 옵션에서 선택하시오. 단, 산/염기 첨가에 따른 용액의 부피 변화는 없다고 가정한다.

- 강염기 (ΔpH = +1)
- 강산 (ΔpH = -1)

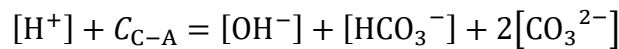
옵션

- 흡수된 이산화탄소의 양이 초기 값의 두배 이상으로 증가한다
 - 흡수된 이산화탄소의 양이 초기 값의 1/2 이하로 감소한다
 - 증가 또는 감소한 양이 옵션 (1), (2)에서 기술한 양보다 작다.
- 현재 x_{CO_2} 는 지속적으로 증가하고 있다. 한 보고서는 x_{CO_2} 이 2070 년까지 800 ppm 을 초과할 것으로 예측했다. (cf. IPCC RCP 8.5). 만일 몰분율, x_{CO_2} 이 현재 값의 2 배($x_{\text{CO}_2} =$

$2 \times 410 = 820$ ppm)가 될 때, pH 를 계산하고, 현재의 x_{CO_2} 를 이용하여 구한 문제 1 의 pH 와 비교하여 pH 변화에 대해 평가하시오.

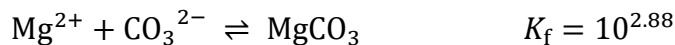
x_{CO_2} 이 증가함에 따라, 순수한 물과 같이 해양도 점점 산성화되고 있다. 현재 해양의 pH 는 지역적으로 시간적으로 변하지만 평균 8.05 이다. 18 세기의 산업화 이전과 비교하여, 현재 해양의 pH 는 0.1 감소하였다. 만일 향후 pH 가 0.2 감소하여 7.85 가 된다면 the decrease in $[\text{CO}_3^{2-}]$ 감소로 인해 산호와 식물성 플랑크톤의 껍데기 성분인 CaCO_3 (aragonite)이 낮은 온도에서 녹아 해양 생물에 심각한 피해를 입힐 것이다. 물론, x_{CO_2} 증가가 얼마나 pH 를 감소시킬지 추정해보자.

4. 먼저, 탄산 이온을 제외한 화학평형은 무시하고 x_{CO_2} 증가에 의한 해양 산성화에 대해 추정해 보자. 해양에는 다양한 이온이 녹아 있다. 전하 균형방정식에서 강전해질, $C_{\text{C-A}}$ 에 기인한 양이온과 음이온 농도의 차이는 상수로 나타난다.



$C_{\text{C-A}} = 0.72$ mM 이고, x_{CO_2} 이 410 에서 820 ppm 증가할 때 , pH 변화를 계산하시오.

5. 실제 바닷물에서, 탄산 이온 이외의 화학평형이 pH 변화에 영향을 미친다. 다음 MgCO_3 (용해종)에 대한 이온쌍 형성 상수를 고려하여 pH 변화를 계산해 보자.

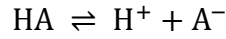


전하균형 방정식은 다음과 같다.



여기서 $C_{\text{C-A}} = -106.0$ mM 이다. Mg 관련 화학종의 총농도, C_{Mg} 는 53.0 mM이다. x_{CO_2} 이 410 에서 820 ppm 으로 증가할 때 pH 를 계산하시오. $x \ll 1$ 일 때, $(1 - x)^{-1} \sim 1 + x$ 으로 근사하여 사용하면 도움이 된다. 산호는 살아 남을 수 있을까?

가상의 약산 HA 를 이용하여 문제 3 과 문제 4 에서 평가한 pH 변화의 의미에 대해 고려해 보자.



약산 HA 의 산해리 상수는 $K_a = 10^{-3.00}$ 이다. (이 산해리상수는 탄산의 값과 다르다.) HA 농도는 C_{HA} , 짝염기 NaA 농도는 C_{NaA} 인 용액을 준비한다. 용액의 pH 는 이들 농도에 영향을 받는다. $pC_{\text{HA}} (= -\log_{10} C_{\text{HA}})$ 와 $pC_{\text{NaA}} (= -\log_{10} C_{\text{NaA}})$ 에 대한 pH 영향은 아래 등고선으로 나타낼 수 있다. C_{HA} 가 2 배가 되면 등고선에서 pC_{HA} 는 왼쪽으로 -0.30 이동한다.

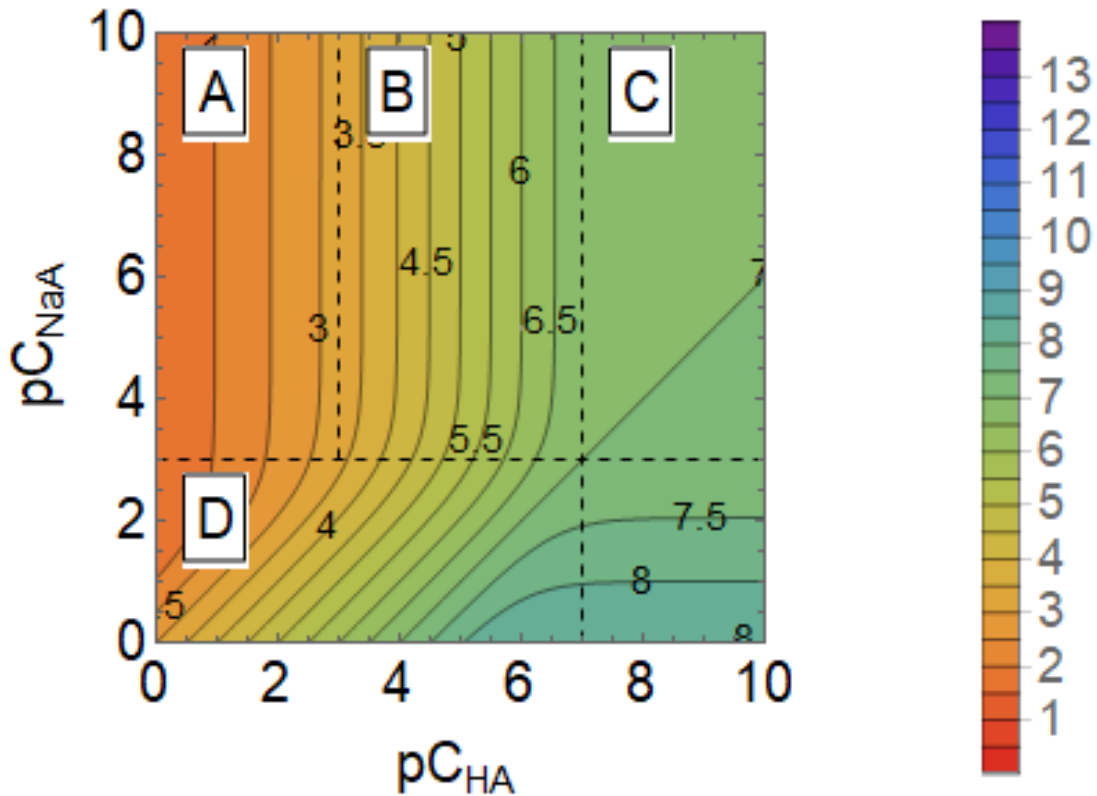


그림 1. HA/NaA 용액에 대한 pH 등고선.

6. 문제 3 에 기술된 상황에서, 즉 순수한 물이 대기와 평형상태에서, C_{NaA} 은 이상적으로 0 으로 무시할 수 있다. 위 등고선에서, 이 상황은 A, B, C 영역 중 하나에 해당한다. 여기서 pC_{NaA} 은 크고, pC_{HA} 에 대해 다음 부등식이 유지된다.

(A 영역) $pC_{\text{HA}} < pK_a$

(B 영역) $pK_a < pC_{\text{HA}} < \frac{pK_w}{2}$

(C 영역) $\frac{pK_w}{2} < pC_{\text{HA}}$

전하균형방정식을 이용하여 각 영역에 대해 위 부등식을 결합하여 pH 를 pC_{HA} 의 함수로 유도해 보자.

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-]$$

C_{HA} 를 2 배로 하면 위에 언급하였듯이 pC_{HA} 는 -0.30 이동한다. pH 변화는 유도한 식으로 결정할 수 있다. C_{HA} 이 2 배가 될 때, 영역 A, B, C 영역에서 pH 변화를 각각 계산하시오. 문제 3 은 영역에 해당한다. 빈 칸을 A, B, C 중 하나를 쓰시오.

7. 탄산 이온을 제외한 다른 화학평형을 무시한 문제 4 에서 pH 가 8.05 인 용액에서, 탄산 관련 용해된 화학종 중에서 HCO_3^- 이 주성분이다. 이 용액은 $NaHCO_3$ 용액으로 간주할 수 있으며, C_{NaA} 이 크므로 (pC_{NaA} 은 작은) 등고선에서 영역 D 에 해당한다. D 영역에서, Henderson-Hasselbalch 식을 적용할 수 있다. 평형상수 $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ 에서 $[HA] = C_{HA}$, $[A^-] = C_{NaA}$ 으로 근사하여 사용할 수 있다. Henderson-Hasselbalch 식을 이용하여 D 영역에서 C_{HA} 이 2 배 될 때 pH 변화를 계산하시오.

문제 13. 폭발없는 황산 생산과 희석 방법

일본은 황 자원이 풍부한 나라이다. 황산은 황화구리, 황화철, 황화납 등과 같은 황화물 기반 광물에서 합성할 수 있다.

1. 용광로에서 산소 존재하에서 황동광(CuFeS_2)과 규사(SiO_2) 혼합물을 높은 온도에서 녹이면 이산화 황이 Cu_2S 와 FeSiO_3 와 함께 생성된다(반응 1). 반응 1에서 얻은 Cu_2S 산소와 높은 온도에서 반응하면 구리와 이산화황이 생성된다(반응 2). 반응 1과 반응 2에 대한 반응식을 작성하시오.
2. 문제 1에 기술한 과정에 따라 100 kg의 순수한 황동광(CuFeS_2)에서 얻을 수 있는 구리의 질량과 이산화 황의 부피 (L)를 계산하시오. (단, 온도는 25°C , 압력은 1.00 bar 이고, 모든 반응은 완전히 진행되고 모든 기체는 이상기체이다.)
3. 이산화 황은 바나듐(V) 산화물을 촉매로 사용하여 공기와 반응시켜 삼산화 황으로 산화시킬 수 있다. 이 산화과정은 발열반응이며 가역반응으로 평형상태에 도달한다. 삼산화 황의 생산 비율을 증가시키기 위해 가장 적당한 조건을 다음 (1) - (4) 조건에서 하나를 고르시오.
 - (1) 낮은 온도 / 낮은 압력
 - (2) 낮은 온도 / 높은 압력
 - (3) 높은 온도 / 낮은 압력
 - (4) 높은 온도 / 높은 압력
4. 이산화 황 (7.00 mol)과 산소 (3.00 mol) 혼합물을 촉매와 함께 50.0 L의 내열, 내압 용기에 넣는다. 용기를 350°C 까지 가열하면, 압력은 8.60 bar로 증가한다. 이 반응에서 생성된 삼산화 황의 몰(mole)을 계산하시오.
5. 진한 황산에 삼산화 황을 흡수시키면, 발연 황산(fuming sulfuric acid)이 생성된다. 발연 황산을 묽은 황산으로 희석하면 원하는 농도의 황산을 얻을 수 있다. 32% 발연황산 (무게비로 32% SO_3 , 68% H_2SO_4) 20.0 kg을 희석하여 98% 황산을 얻을 때, 필요한 60% 황산의 질량 (kg)을 계산하시오. 희석 과정 중 휘발된 양은 무시한다.

6. 98% 황산 8.0 kg 을 물로 희석하여 60% 황산을 만들었다. 희석 과정 중 방출되는 열, 희석열, Q [J]를 계산하십시오. 1 mol 의 H_2SO_4 이 n mol 의 H_2O 로 희석될 때, 희석열은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$Q_0[\text{J}] = \frac{7.47 \times 10^4 \times n}{n + 1.80}$$

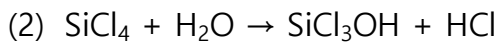
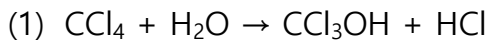
1 g 의 물을 1 °C 올리는 데 때 필요한 열은 4.18 J (1 cal)이다. 방출된 희석열 Q [J]에 의해 10 kg 의 물 (0 °C)은 온도가 얼마나 상승하는 지 계산하십시오.

문제 14. C 와 Si 의 가수분해 및 N 과 Cl 의 전기음성도

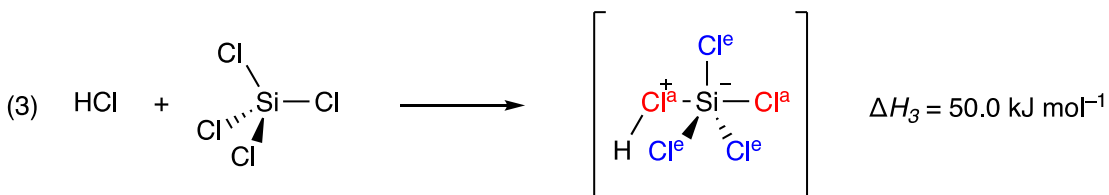
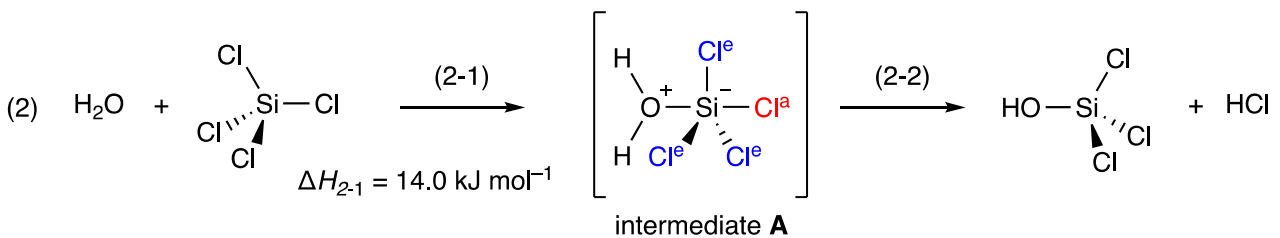
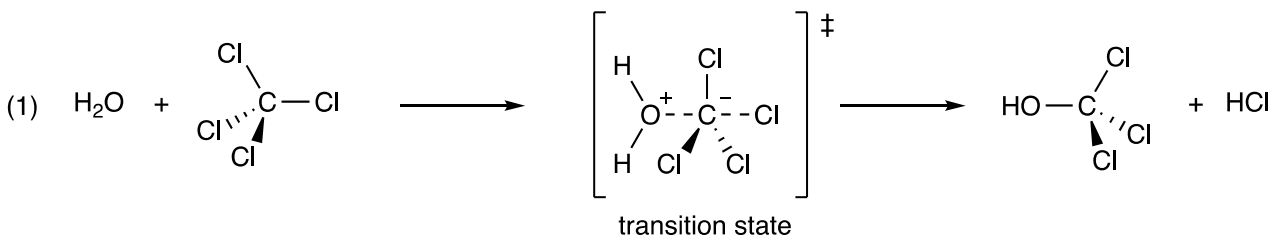
1. 주어진 결합-해리에너지(kJ mol⁻¹)에 기초하여 다음 물음에 답하시오. 반응엔탈피 변화는 반응물과 생성물의 결합-해리에너지를 고려하여 예측할 수 있다.

C-Cl: 335, C-O: 392, O-H: 467, H-Cl: 426, Si-Cl: 451, Si-O: 500, C-H: 413, Si-H: 318.

1-1. 사염화탄소(CCl₄)는 물에서 안정한 물질이나 사염화규소(SiCl₄)는 물에서 쉽게 가수분해된다. 가수분해의 초기 단계인 아래의 반응 (1)과 (2)에서, 결합-해리에너지를 이용하여 ΔH [kJ mol⁻¹]를 계산하시오.



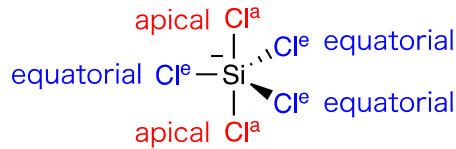
문제 1-1 에서, 반응물과 생성물의 결합-해리에너지를 이용하여 구한 엔탈피 변화만을 이용해서는 반응의 진행이 원활한지 예측하기 힘들다. 사염화탄소와 사염화규소의 반응성 차이는 탄소의 경우는 1 단계 반응이고 규소의 경우 다단계 반응이기 때문이다.



반응식 (1)은 전이상태가 5 배위 탄소 종이므로 매우 큰 활성화에너지를 필요로 하는 1-단계

반응이다. 반응식(2)는 5 배위 실리콘 종을 중간체로 가지는 2 단계 반응이다.

예를 들어, 사염화규소와 염화수소의 반응에서 반응식 (3) 나타낸 바와 같이 규산염으로 알려진 5 배위 실리콘 화합물이 생성된다. 5 배위 실리콘 화합물의 분자구조는 실리콘이 중심에 있고 삼각쌍뿔 구조의 각 꼭지점에 결합 원자들이 있는 삼각쌍뿔(trigonal bipyramidal) 구조이다.



geometry of pentachlorosilicate SiCl_5^- ,
penta-coordinated silicon species

이 중간체에서 실리콘의 위 아래 꼭지점(apical positions)에 있는 원자의 결합해리에너지는 실리콘을 중심으로 삼각형 꼭지점(equatorial positions)에 있는 원자의 결합해리에너지와 다르다. 적도(equatorial) 위치의 3 개의 Si-Cl 결합($\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^e)$)의 결합에너지는 모두 같고, 정점(apical) 위치의 2 개의 Si-Cl bonds ($\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^a)$)의 결합에너지는 같다고 가정하자. 5 배위 실리콘과 정점위치의 물분자의 산소 결합해리에너지는 400 kJ mol^{-1} 이다. 물(H_2O)와 염화수소(HCl)이 실리콘과 배위하는 경우, O-H 와 Cl-H 결합의 결합해리에너지의 변화는 무시할 수 있다.

1-2. 반응식 (2-1)에서 ΔH_{2-1} 는 14.0 kJ mol^{-1} 이고, 반응식 (3)에서 ΔH_3 는 50.0 kJ mol^{-1} 이다. 적도 위치와 정점 위치에 있는 Cl 과 Si 원자 사이의 결합해리에너지 $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^a)$ 와 $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^e)$ 를 각각 계산하십시오.

1-3. 문제 1-2 에서 언급한 바와 같이, 탄소와 달리 실리콘은 준안정 중간체에서 5 배위 구조를 가질 수 있다. 이는 탄소에 비해 실리콘의 결합길이가 길기 때문이다. 따라서 중심의 실리콘 원자 주위에 공간 여유가 있게 되고 5 배위 리간드 사이의 반발력이 작게 된다. 문제 1-2 에서 알 수 있듯이, 비록 5 배위 실리콘 화합물에서 각 결합의 결합에너지는 4 배위 실리콘 화합물의 결합에너지보다 작지만, 5 배위결합 실리콘화합물에서 5 개의 약한 결합은 종합적으로 충분히 안정한 에너지를 가진다. 따라서 따라서 5 배위 결합 화합물은 4 배위화합물에 상응하는 안정성을 가진다. 앞서 언급한 고려사항을 바탕으로 (1)과 (2) 반응의 진행과정에서 에너지 변화를 가장 적절하게 나타낸 그래프를 선택하십시오.

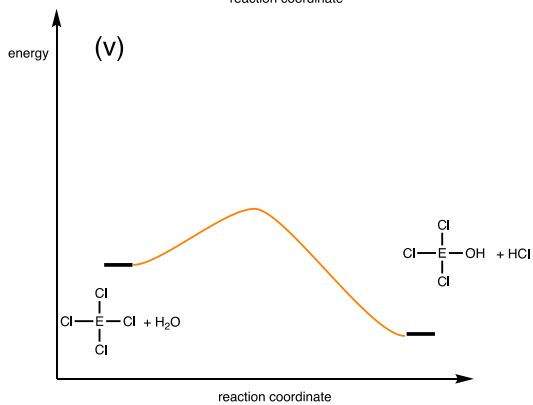
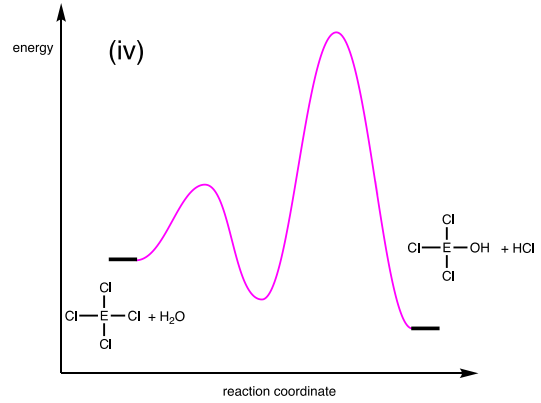
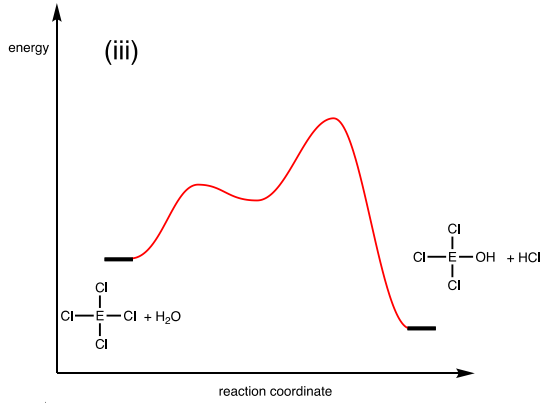
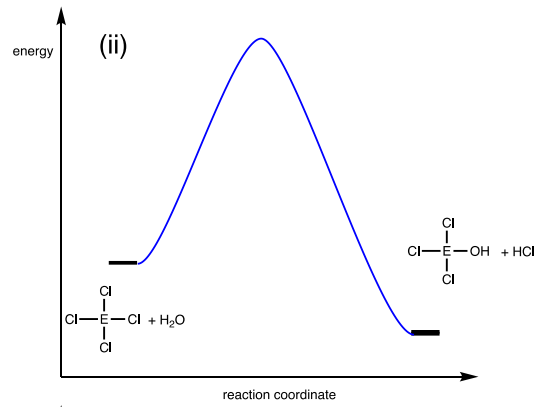
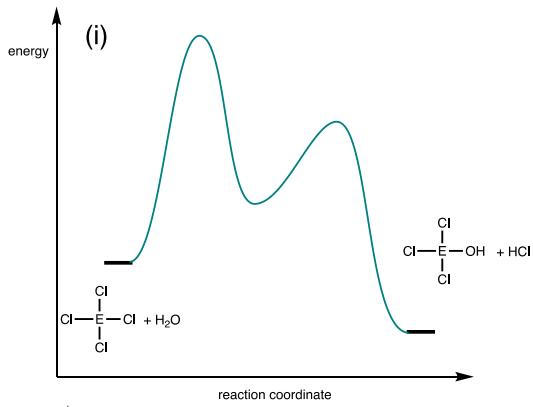


그림 (i)-(v)에서 y 축은 모두 같은 에너지 크기이다.

특정 원소 A 와 B 에서 폴링 전기음성도 χ_A 와 χ_B 는 다음 식과 같이 정의된다.

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB}) / 2$$

D_{AB} : A-B 결합의 결합해리에너지[eV]

D_{AA} : A-A 결합의 결합해리에너지 [eV]

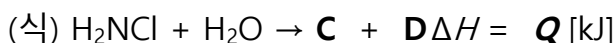
D_{BB} : B-B 결합의 결합해리에너지 [eV]

수소, 질소, 염소의 폴링 전기음성도는 $\chi_H = 2.10$, $\chi_N = 3.04$, $\chi_{Cl} = 3.16$ 이다. 결합해리에너지는 다음과 같다. N≡N: 945, O=O: 498, N-N: 158, H-H: 436, H-Cl: 426, Cl-O: 206, O-H: 467. 단위 : [kJ mol⁻¹]

2-1. 이 수치들을 이용하여, N-H, N-Cl, Cl-Cl 결합의 결합에너지 D_{NH} , D_{NCl} , D_{ClCl} 를 각각 계산하시오.

2-2. 다음 문장에서 빈 칸 **A** 에서 **D** 의 분자식을 쓰고, 빈칸 **Q** 의 값을 계산하시오.

질소와 염소의 폴링 전기음성도는 각각 $\chi_N = 3.04$ 과 $\chi_{Cl} = 3.16$ 이므로 N-Cl 결합의 극성은 N⁺-Cl⁻로 간주할 수 있다. 예를 들어, 모노클로로아민(H₂NCl)의 가수분해반응에서, N⁺-Cl⁻ 극성에 기반하여 질소 함유 생성물 **A** 와 염소 함유 생성물 **B** 이 생성될 것으로 예측할 수 있다. 그러나 실제 반응에서 아래 반응식과 같이 질소 함유 생성물 **C** 와 염소 함유 생성물 **D** 가 생성된다. 이 결과는 폴링 전기음성도로 해석할 수 없다. 모노클로로아민(H₂NCl)과 물의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있고 이 반응에 대한 반응 엔탈피 변화는 결합 해리에너지 값을 이용하면 $\Delta H = Q$ [kJ]로 계산된다. 반응은 흡열반응이다



Allred 와 Rochow 는 아래식을 이용하여 전기음성도를 정의하였다. Allred-Rochow 전기음성도 (χ_{AR})는 원자 표면의 전기장의 세기에 의해 전기음성도가 결정된다는 점에 기초하여, 원자가전자의 유효핵전하 (Z_{eff}^{VE})와 원자의 공유반지름 (r_{eff}^{VE})에 의존하게 된다.

$$\chi_{AR} = 3590 \left(\frac{Z_{eff}^{VE} - 0.35}{r^2} \right) + 0.744$$

유효 핵전하(Z_{eff})는 다음과 같이 Slater 의 규칙에 의해 추정할 수 있다.

- (i) 다음 규칙을 이용하여 원자의 전자 배치를 쓴다. s 오비탈과 p 오비탈 전자는 같은 그룹으로 묶고, d 오비탈 전자는 따로 분류한다. 예를 들어, [1s], [2s, 2p], [3s, 3p], [3d].
- (ii) 관심있는 전자를 확인하고 상위 그룹 ([ns,np] 그룹에서 n 보다 큰 값을 가지는 경우)의 모든 전자는 무시한다. 이들은 하위 그룹의 전자를 차폐하지 않는다.
- (iii) s-전자와 p- 전자가 느끼는 차폐는, 0.3 차폐하는 1s 전자를 제외하고 같은 그룹 내에 있는 전자는 차폐에 **0.35** 기여한다.

- (iv) [ns, np] 그룹에 있는 전자에 대해, n-1 그룹에 있는 전자는 차폐에 **0.85** 기여한다.
- (v) [ns, np] 그룹에 있는 전자에 대해, n-2 또는 더 낮은 그룹에 있는 전자는 차폐에 **1.00** 기여한다.
- (vi) [nd], [nf] 그룹에 있는 전자에 대해, 같은 그룹에 있는 전자들은 차폐에 **0.35** 기여한다. 상위그룹에 있는 전자는 무시한다.
- (vii) [nd], [nf] 그룹의 전자에 대해, 낮은 그룹에 있는 전자는 차폐에 1.00 을 기여한다.

예를 들어, Slater 규칙에 따라, 실리콘($_{14}\text{Si}$)의 경우, 전자배치는 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ 이다. 원자가 전자에 대한 유효핵전하, $Z_{\text{eff}}^{\text{E}}(\text{Si})$ 는 $4.15 [= 14 - (0.35 \times 3) - (0.85 \times 8) - (1.00 \times 2)]$ 이다.

2-3. 질소와 염소의 공유 반지름은 각각 $r(\text{N}) = 70.0$ [pm], $r(\text{Cl}) = 99.0$ [pm]이다. Slater 규칙에 의해 추정된 유효 핵전하 $Z_{\text{eff}}^{\text{E}}$ 를 이용하여 질소와 염소의 Allred-Rochow 전기음성도 $\chi_{\text{AR}}(\text{N})$ 와 $\chi_{\text{AR}}(\text{Cl})$ 를 계산하시오.

Allred-Rochow 정의에 기초한 전기음성도 값은 모노클로로아민의 가수분해반응의 생성물을 설명할 수 있다. 따라서 '전기음성도'는 정성적인 개념이며 정의에 따라 값이 달라진다.

문제 15. 온천과 화산에 있는 황

일본은 화산 국가로 전국에 분포하는 온천은 깊은 사랑을 받는다. 온천은 온도, 산도(pH), 색, 냄새 등이 서로 다르며 화학 조성에 따라 분류된다. 많은 온천이 황을 가지고 있다.

1. 특정 온천물(밀도: 1.00 g cm^{-3})은 티오황산염과 황화수소 성분을 가지고 있다. 과량의 cadmium acetate 를 온천물 100 mL 에 넣는다. 생성된 침전물(9.50 mg) 을 필터를 이용하여 분리한다. 지시약으로 소량의 녹말을 여과물에 첨가하고, I_2/KI 수용액 (유효 I_2 농도: $2.50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)를 천천히 방울방울 첨가한다. I_2/KI 수용액 7.30 mL 를 분석물에 첨가한 뒤, 색 변화가 나타난다. 초기 온천물에 있는 총 황(S) 함량 [mg kg^{-1}]을 **계산하시오**. 황은 티오황산염과 황화수소에서만 유래하고 다른 종은 이 반응에 관여하지 않는다고 가정한다.
2. 1.00 kg 의 온천물 중 H_2S , HS^- , S^{2-} , and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 에서 유래한 황의 함량이 2 mg 이상인 온천을 '유황 온천'이라고 한다. 시료 밀도가 1.00 g cm^{-3} , pH 가 8.000, $[\text{S}^{2-}]$ 농도가 $1.00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, 티오황산염이 $5.26 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ 인 온천물의 총 황 함유량 [mg kg^{-1}]을 **계산하시오**.
황화수소의 제 1, 2 산해리상수는 각각 $K_1 = 9.50 \times 10^{-8}$, $K_2 = 1.30 \times 10^{-14}$ 이다.
3. 화산 기체에 포함된 황화수소와 이산화황의 함량을 조사하기 위해, 10.0 L 의 화산 기체를 채취하였다. 염기성 조건에서 I_2/KI 수용액(유효 I_2 농도: $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) 500 mL 에 화산 기체를 흡수한다. 생성된 황 원소는 필터로 제거하고, 여과액의 부피는 물로 조정하여 총 부피를 1 L 를 만든다. 이 용액에서 100 mL 씩 덜어내어 2 개 비커에 넣고 각각 A 비커, B 비커라고 한다. 염화바륨을 A 비커 용액에 침전이 더 이상 나타나지 않을 때까지 넣어, 41.5 mg 의 하얀 침전물을 여과하여 분리한다. B 비커의 용액은 녹말을 지시약으로 사용하여 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 티오황산소듐으로 적정한다. 73.0 mL 의 티오황산소듐을 넣었을 때 요오드 색이 없어진다. 화산 기체에 있는 황화수소와 이산화황의 농도 [mol L^{-1}]를 **계산하시오**. 이 화산 기체에서 황 함유 화합물은 황화수소와 이산화황만 존재하고, 실험 과정 중 황화수소는 희석된 조건에 있으므로 이산화황과 직접 반응하지 않는다고 가정한다. 또한 실험 과정 중 반응하는 물질은 황화수소와 이산화황 및 이로부터 생성된 물질뿐이라고 가정한다.

문제 16. 미지 화합물과 동소체 확인

Part 1. 무기화합물 확인

A 는 이성분 화합물로 결정질 고체이며, X^{n+} 금속 이온을 가지고 있고 회백색이다. A 는 물과 상온에서 천천히 반응하여 물에 거의 녹지 않는 B 를 생성한다. 이 반응 동안 기체가 생성된다. $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 B 를 가열하여 탈수반응시키면, 하얀 C 가 생성된다. 이 물질의 산소 함유비율은 39.7% 이다. A 를 가열하면 A , 대비 7.6% 의 기체가 발생하고 금속 X 가 생성된다.

- (i) 질소하에서 금속 X 를 $M\text{[g]}$ 가열하면 황녹색의 금속질화물이 생성된다.
- (ii) 이 금속 질화물을 많은 양의 물과 반응시키면 D 가 생성된다. 생성된 D 의 양은 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 bar 에서 기체 부피 120 mL 에 해당한다.

1-1. 화합물 A , B , C , D 의 화학식을 쓰시오.

1-2. 밑줄 친 parts (i)과 (ii)에 해당하는 화학반응식을 쓰시오.

1-3. 질량 $M\text{[g]}$ 을 계산하시오.

Part 2. 동소체

'동소체'는 같은 물리적 상태에서 한 개 이상의 물리적 형태가 존재하는 원소이다. 동소체는 물리적 특성이 다르고 화학 반응성이 다르다. 예를 들어, 흑연과 다이몬드는 탄소의 잘 알려진 동소체이다. 최근에 풀러렌과 카본나노튜브가 탄소 동소체로 추가로 발견되었다. 인의 동소체 중 하나는 백린이라 불리는 P_4 분자로 고체화합물이다. 이 물질은 녹는점이 $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이고, 매우 독성이 높으며 보관시 주의해야 한다.

2-1. 풀러렌 C_{60} 구조는 그림 1 과 같으며 용액의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 E 개의 피크가 존재한다. X-레이 회절 실험을 통해 풀러렌 C_{60} 결정구조에서 F 개의 서로 다른 공유 C-C 결합 길이를 가진다고 밝혀졌다. E 와 F 에 해당하는 적당한 정수를 쓰시오.

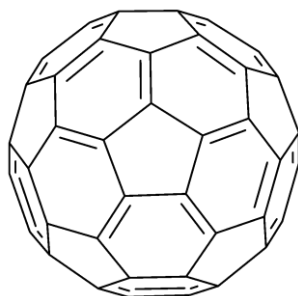


Figure 1. 풀러렌 C₆₀의 구조.

2-2. 풀러렌 C₆₀ van der Waals 힘으로 결정을 형성한다. 상온에서 풀러렌 C₆₀의 결정구조는 각 모서리 길이가 1.41 nm 인 입방구조를 가진다. 분자들은 입방구조에서 각 면의 중심과 꼭지점에 존재한다. 풀러렌 C₆₀ 결정의 밀도를 구하시오.

2-3. P₄ 분자는 구조적 대칭성이 높으며, 모든 P-P-P 결합각은 60°이다. P₄의 입체구조를 그리시오.

산소와 오존은 산소의 동소체이다. 오존은 강산화제이다. 예를 들어, (iii) 수용액에서 오존에 의한 요오드화 포타슘의 산화반응에 의해 산소가 발생하고 반응은 오존의 정량에 사용된다. 오존은 성층권에도 존재하며 유해한 자외선을 차단하는 역할을 한다. 성층권에 있는 산소에 240 nm 미만의 자외선을 쬐여주면, 산소분자는 2개의 산소원자가 되고 다른 산소분자와 반응하여 오존이 생성된다. 반면에, 오존은 240-315 nm의 자외선에 노출되면 산소분자와 산소 원자로 분해된다. 오존의 생성과 분해 반응이 평형에 도달하면 성층권에 있는 오존의 농도는 일정하게 유지되고 우리에게 유해한 짧은 파장의 자외선을 차단하게 된다. 반면에, (iv) 대기 중 산화질소가 오존과 반응하고, (v) 이산화질소가 산소 원자와 반응하면, (vi) 오존을 산소분자로 전환하는 반응이 일어나게 된다. 이 반응에 의해 오존 구멍이 생기게 되고 태양에서 오는 유해한 자외선이 지구 표면에 도달하게 된다.

2-4. 밑줄 친 (iii)의 반응식을 쓰시오.

2-5. 1.0 mol L⁻¹ 요오드화 포타슘 수용액 15 mL에 N [mol]의 오존을 버블링한다. (모든 오존이 반응한다고 가정한다) 이 용액을 0.20 mol L⁻¹ 티오황산 소듐 용액으로 적정한다. 적정에 3.5 mL의 티오황산 소듐이 사용되었을 때 N [mol]을 구하시오.

2-6. 밑줄 친 (iv)-(vi)의 반응식을 쓰시오.

문제 17. 금속 산화물

1. 대부분의 금속 산화물의 결정 구조에서 산화 이온 (O^{2-})은 조밀 쌓임 구조를 형성하며, 여기서 금속 이온은 O^{2-} 에 의해 생성된 구멍을 차지한다. 그림 1(a)는 O^{2-} 에 의해 생성된 입방 조밀 쌓임 (ccp) 구조를 나타낸 것이다. O^{2-} 의 이온 반지름은 0.140 nm 이다. 다음 물음에 답하여라.

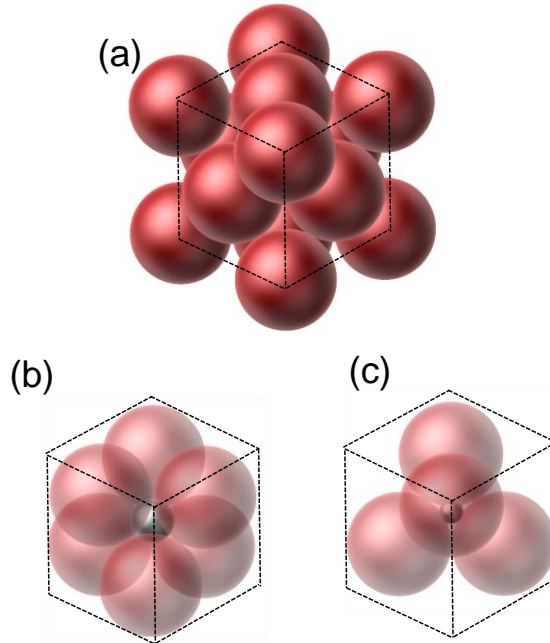


그림 1. (a) 금속 산화물에서 O^{2-} 에 의해 생성된 ccp 구조, (b) 팔면체 구멍, (c) 사면체 구멍. ● O^{2-} 이온, ● 구멍.

- 1-1. O^{2-} 를 서로 접촉하는 고체의 구로 간주하여 육방 조밀 쌓임 (ccp) 구조에서 구멍의 부피 백분율을 구하라.
- 1-2. 그림 1(b)와 1(c)를 참조하여 O^{2-} 로 구성된 ccp 구조의 팔면체 구멍과 사면체 구멍에 각각 배치할 수 있는 구의 최대 반지름을 구하라.
- 1-3. 삼원 금속 산화물 $A_xB_yO_z$ 의 화학식을 써라. 여기서 하나의 금속 이온 (A)는 O^{2-} 로 구성된 ccp 구조에서 사면체 구멍의 1/8 을 차지하며, 두번째 금속 (B)는 팔면체 구멍의 1/2 을 차지한다.
- 1-4. 고체에서 원자, 이온 또는 분자의 규칙적인 배열은 단위 세포로 알려진 반복되는 단위로 표시된다. 페로브스카이트 구조를 가진 $SrTiO_3$ 에서 Sr^{2+} 와 O^{2-} 의 이온 반지름은 비슷하며, Sr^{2+} 와 O^{2-} 에 의해 ccp 구조를 형성한다. Ti^{4+} 이온은 O^{2-} 에 의해 생성된 모든 팔면체 구멍을 차지한다. 이 정보를 바탕으로 Ti^{4+} (●)가 큐브의 중앙에 위치한다고 가정한 그림 2 를 참조하여 $SrTiO_3$ 의 단위 세포를 그려라. Sr^{2+} 를 ●로 O^{2-} 를 ×로 그려라.

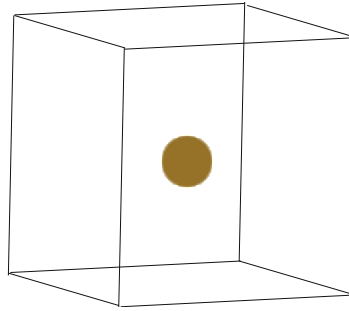


그림 2. 중심에 Ti^{4+} 만을 나타낸 SrTiO_3 의 단위 세포.

대부분의 2가 금속 산화물 (MO)은 암염 (rock salt) 구조로 결정화하며, 여기서 M^{2+} 는 O^{2-} 에 의해 생성된 팔면체 구멍을 차지한다 (그림 3).

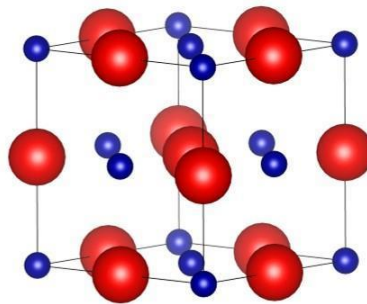
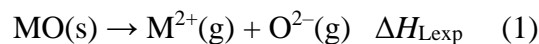


그림 3. CaO의 단위 세포. 파란색과 빨간색 구는 각각 Ca^{2+} 와 O^{2-} 이다. (● Ca^{2+} , ● O^{2-})

금속 산화물의 열역학적 특성은 이온성 고체에서 기체 이온의 형성과 연관된 표준 몰 엔탈피 변화 (ΔH_{Lexp})로 설명할 수 있다:



ΔH_{Lexp} 는 격자 엔탈피로 알려져 있으며, 직접 측정할 수는 없지만, 격자 형성을 본-하버 순환을 사용하여 나타낸 엔탈피 자료 (표 1)로부터 결정할 수 있다.

표 1. 본-하버 순환과 관련된 반응의 엔탈피 변화

Steps	Enthalpy change [kJ mol^{-1}]
Sublimation of Ca(s): $\text{Ca}(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}(\text{g})$	+193
Ionization of Ca(g) to $\text{Ca}^+(\text{g})$: $\text{Ca}(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	+590
Ionization of $\text{Ca}^+(\text{g})$ to $\text{Ca}^{2+}(\text{g})$: $\text{Ca}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	+1010
Dissociation of O_2 : $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{O}(\text{g})$	+498
Electron gain by O(g): $\text{O}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{O}^-(\text{g})$	-141
Electron gain by $\text{O}^-(\text{g})$: $\text{O}^-(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$	+878
Formation of CaO(s): $\text{Ca}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s})$	-635

2-1. 표 1에 제시된 엔탈피 자료와 본-하버 순환을 이용하여 CaO의 ΔH_{Lexp} [kJ mol^{-1}]를 구하라.

이온 결정의 격자 엔탈피 (ΔH_{Lcalc})는 점 전하로 구성된 이온 사이의 쿨롱 에너지의 합으로부터 이론적으로 계산할 수 있다. 이온 사이의 쿨롱 에너지 E 는 아래의 식으로 표현된다:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (2)$$

여기서 ϵ_0 는 진공의 유전율, e 는 전자의 기본 전하량, Z_1 과 Z_2 는 이온의 전하 수, 그리고 r 은 이온 사이의 거리이다. E 는 음이온과 양이온 사이에는 인력 (음의 값)이고, 두 음이온 또는 두 양이온 사이에는 반발력 (양의 값)이다.

Ca^{2+} 는 팔면체 배열로 6개의 O^{2-} 에 의해 둘러싸여 있다 (그림 4)..

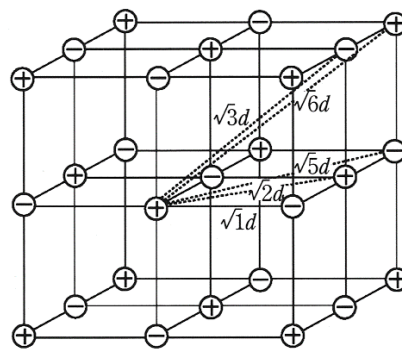


그림 4. 마델룽 상수를 구하기 위한 암염 구조의 단위 세포.

그림 4에 나타난 암염 구조에서 Ca^{2+} 와 O^{2-} 사이의 거리 d 에 대해 Ca^{2+} 와 6개의 O^{2-} 사이의 쿨롱 에너지 (E_1)는 다음과 같은 식으로 표현된다:

$$E_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2 \cdot 2 \cdot (-2)^2}{d} + \frac{2 \cdot (-2) \cdot (-2)}{\sqrt{2}d} + \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{\sqrt{3}d} + \frac{2 \cdot (-2) \cdot 2}{\sqrt{4}d} + \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{\sqrt{5}d} + \frac{2 \cdot (-2) \cdot 2}{\sqrt{6}d} \right) \quad (3)$$

그림 4에 나타난 구조에서, 12개의 Ca^{2+} 은 주어진 하나의 Ca^{2+} 으로부터 $\sqrt{2}$ 의 거리에 있다. Ca^{2+} 과 주변 12개의 Ca^{2+} 사이의 쿨롱 에너지 (E_2)는 다음과 같은 식으로 표현된다:

$$E_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{\sqrt{2}d} \quad (4)$$

마찬가지로 주어진 Ca^{2+} 에 대해 각각 $\sqrt{3}d$, $\sqrt{4}d$, $\sqrt{5}d$ 및 $\sqrt{6}d$ 의 거리에 8개의 O^{2-} , 6개의 Ca^{2+} , 24개의 O^{2-} 및 24개의 Ca^{2+} 가 있다. E_n 의 합으로 얻은 전체 쿨롱 에너지 E_{all} 는 다음의 식으로 수렴한다:

$$E_{all} = \frac{N_A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d} M \quad (5)$$

여기서, Z^+ 와 Z^- 는 각각 양이온과 음이온의 전하 수이다; N_A 는 아보가드로 수, M 은 암염 구조의 경우에 1.748 인 마델룽 상수이다. 이론적 격자 엔탈피 ΔH_{Lcalc} 는 인접한 이온의 전자-전자 및 핵-핵 반발을 고려하는 아래의 본-마이어 식을 이용하여 구한다:

$$\Delta H_{Lcalc} = \frac{N_A |Z^+ Z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) M \quad (6)$$

여기서 d^* 는 상수 (일반적으로 0.0345 nm).

2-2. 빈칸 (3)과 (4)를 적절한 식으로 **채워라**.

2-3. (6)식을 사용하여 CaO의 ΔH_{Lcalc} [kJ mol^{-1}]를 **구하라**; $d = 0.240$ nm 을 이용하라.

문제 18. 배위 화학과 고체상 촉매로의 적용

전이 금속 착물은 전이 금속 또는 그 이온으로 리간드 (예: H_2O 및 NH_3)의 배위에 의해 형성된다. 대부분의 전이 금속 착물은 고전적인 화학 결합의 이론으로는 설명할 수 없는 아름다운 색을 띤다. 따라서 결정장 이론 (crystal-field theory)이 개발되었다; 음의 점 전하로서 d-전자와 리간드의 비공유 전자쌍 간의 반발은 축퇴된 5 개의 d-오비탈의 에너지를 갈라지게 한다. 이러한 에너지의 갈라짐과 이에 해당하는 전이가 가시광선의 에너지와 일치하기 때문에 전이 금속 착물은 색깔을 띤다.

3 차원 좌표계의 중심에 금속 이온이 존재하고, x, y, z 축의 중심으로부터 같은 거리에 있는 음의 점 전하를 띤 6 개의 리간드를 가진 팔면체 착물을 고려하라 (그림 1a). 5 개의 축퇴된 d-오비탈의 에너지는 각각 축을 따라 그리고 축 사이에 있는 e_g 와 t_{2g} 오비탈의 두 개의 그룹으로 나뉘게 된다.

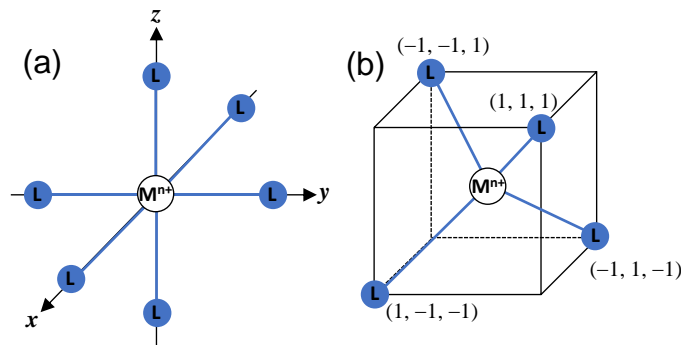


그림 1. (a) 팔면체 착물과 (b) 사면체 착물의 금속 이온 (M^{n+})과 리간드 (L)의 배열. 파란색 실선은 배위 결합을 나타낸다. 금속 이온은 3 차원 좌표계의 원점 $(0, 0, 0)$ 에 있다. 명확성을 위해 사면체 착물에서 4 개의 리간드의 좌표를 표시하였다.

1. 5 개의 d-오비탈을 e_g 와 t_{2g} 오비탈로 분류하라.

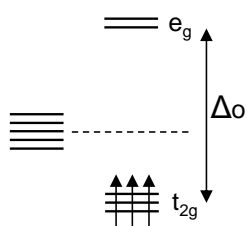
e_g 와 t_{2g} 오비탈 사이에 에너지 갈라짐 (즉, 결정장 갈라짐 매개 변수)을 Δ_o 로 하고, 여기서 아래 첨자 o 는 팔면체 배열을 나타낸다. e_g 와 t_{2g} 오비탈 에너지의 무게 중심은 5 개의 축퇴된 d-오비탈의 에너지와 같다.

2. 무게 중심에 대한 e_g 와 t_{2g} 오비탈의 에너지를 Δ_o 단위로 써라.

전이 금속 이온과 리간드 사이의 반발에 의해 에너지가 갈라진 d-오비탈은 훈트의 규칙에 따라 전자를 채운다. 예를들어, 하나의 d-전자 (d^1)를 갖는 Ti^{3+} 는 팔면체 착물인 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 를 형성한다; 이 착물은 리간드가 없는 Ti^{3+} 보다 에너지적으로 안정하다. 무게 중심에 대한 이러한 추가적인 안정성을 ‘결정장 안정화 에너지’ (CFSE)라 한다. 첫 번째 전자부터 세 번째 전자 (d^1 -

d^3)까지는 t_{2g} 오비탈에 채워진다. 그러나 d^4 - d^7 까지는 두 가지의 가능한 전자 배치가 존재한다. 즉, CFSE가 작으면 훈트 규칙이 적용되어 많은 수의 짝을 이루지 않은 전자를 가진 '고스핀' 바닥 상태 전자 배치가 된다. 반면에, CFSE가 크면 훈트 규칙이 적용되지 않으며, 짝을 이루지 않은 전자 수가 적은 '저스핀' 바닥 상태가 된다. 보통 CFSE는 리간드의 형태에 따라 다르다 (분광화학적 계열 참조).

3. 아래에 나타낸 d^3 전자 배치를 참고하여 d^4 - d^7 에 대한 팔면체 착물의 고스핀 전자 배치를 그리고 각 CFSE를 Δ_o 단위로 구하라.



6-배위 팔면체 착물은 전이 금속 착물 중에서 가장 흔하지만, 4-배위 착물도 매우 자주 접하게 된다. 4-배위 착물에는 사면체와 사각 평면 착물의 두 가지 형태가 있다. 이 두 착물 중 사면체 착물은 리간드 사이의 입체적인 반발이 적으며, 팔면체 착물과 유사하게 결정장 이론을 사용하여 d-오비탈의 에너지 갈라짐을 설명할 수 있다. 사면체 결정장 (그림 1b)에서 축퇴된 5개의 d-오비탈의 에너지는 e 와 t_2 오비탈의 두 그룹으로 나뉘게 된다.

4. Δ_T 를 결정장 갈라짐 변수로 사용하여 e 와 t_2 오비탈 사이의 에너지 갈라짐을 그려라. 여기서 아래 첨자 T는 사면체 배열을 나타낸다. 5개의 d-오비탈을 e 와 t_2 오비탈로 분류하라. 무게 중심에 대한 e 와 t_2 오비탈의 에너지를 Δ_T 단위로 써라.

팔면체 착물 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 를 포함하는 수용액에 가시광선을 조사하면, 초록색 ($\lambda=500\text{ nm}$) 영역의 빛을 흡수하면서 하나의 d-전자가 t_{2g} 에서 e_g 오비탈로 들뜨게 된다. 따라서 수용액은 초록색의 보색인 적자색을 띤다.

5. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 에서 e_g 와 t_2 오비탈 사이의 에너지 갈라짐 Δ_o (kJ mol^{-1})를 구하라.

일산화 탄소 (CO)리간드를 가지는 전이 금속 착물은 금속 카보닐 착물이라 한다. 대표적인 예로 팔면체 착물 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 와 사면체 착물 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 가 있다. 전이 금속 착물에서 금속과 리간드에 의해 제공된 총 전자 수를 유효 원자 번호 (EAN)라 하고, 18-전자 규칙은 EAN이 비활성 기체의 원자 번호와 같을 때 착물이 안정하다. 예를 들어, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 에서 Cr과 CO 리간드는 각각 6개와 12 (2×6)개의 전자를 공급한다; 마찬가지로 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 에서 Ni과 CO 리간드는 각각 10개와 8 (2×6)개의 전자를 공급하여 각 금속 카보닐 착물에 대해 18-전자 규칙을 만족한다. 하나의 금속

원자를 가진 단핵 금속 카보닐 외에도 여러 개의 금속 원자와 금속-금속 결합을 가진 다핵 금속 카보닐 착물도 존재한다.

6. $Mn_2(CO)_{10}$ 과 $Ir_4(CO)_{12}$ 의 분자 구조를 그리고, 금속 원자당 EAN 이 18 임을 보여라.

일산화 탄소 (CO)와 금속 사이에 형성된 배위 결합은 Al_2O_3 와 같은 촉매 담지체에 입혀진 금속 나노입자의 크기를 추정하는데 이용될 수 있다. 그림 2a 는 자동차 촉매로 사용되는 알루미나에 담지된 Pt 촉매 (Pt/Al_2O_3)의 모식도를 나타낸다.

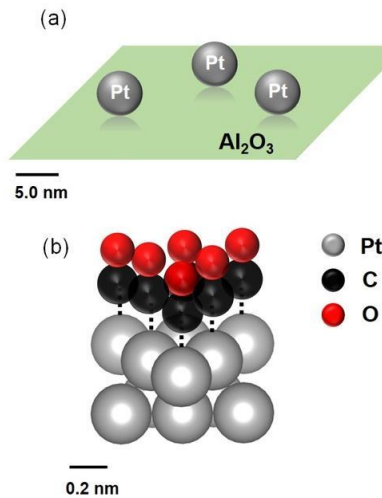


그림 2. (a) Pt/Al_2O_3 촉매와 (b) Pt 표면에 흡착된 CO 분자의 모식도. (a)의 Pt 금속 입자는 같은 크기이다.

0.010 g 의 Pt 금속을 함유하는 Pt/Al_2O_3 촉매 1.0 g 을 제조했다. 273 K 1.0 bar 의 CO 기체에 노출시켜 촉매 1.0 g 당 0.55 mL (1.0 bar, 273 K)의 CO 가 흡착되었다. Al_2O_3 위의 Pt 금속 입자는 구형이며, 그 표면은 빈 공간 없이 Pt 원자로 덮여있는 것으로 간주할 수 있다. 그림 2b 에서 볼 수 있듯이, 하나의 CO 분자는 표면에 노출된 하나의 Pt 원자에 배위한다. Pt 금속의 밀도는 21.45 g cm^{-3} 이고, 각 Pt 원자가 차지하는 면적은 $8.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ 이다.

7. 다음 물음에 답하여라.

7-1. 구형 Pt 금속 입자에 있는 총 Pt 원자 수에 대한 표면에 노출된 Pt 원자의 비율 [%]을 구하라.

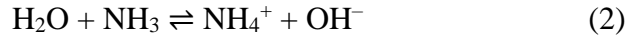
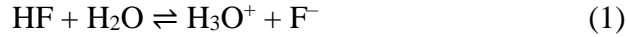
7-2. Al_2O_3 담지체에 분산된 Pt 금속의 1.0 g 당 흡착된 CO 분자의 수를 구하라.

7-3. Pt 금속 1.0 g 당 표면적 [m^2]을 구하라.

7-4. Pt 금속 입자의 지름을 구하라.

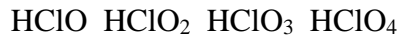
문제 19. 산과 염기

1923 년에 Brønsted 와 Lowry 는 양성자 (H^+)가 양성자 주개 (산)에서 양성자 받개 (염기)로 이동하는 것을 산-염기 반응으로 정의했다.



플루오린화 수소 (HF)는 Brønsted 산의 예이고, 암모니아 (NH_3)는 Brønsted 염기의 예이며, 물 (H_2O)은 양쪽성이다. 즉, 물은 Brønsted 산과 Brønsted 염기로 모두 작용할 수 있다. 산-염기 반응이 화학적 평형에 있을 때, 반응 (1)과 (2)에서처럼 두 개의 한쪽 화살표로 나타낸다. HF 가 H_2O 에 양성자를 주면 F^- 와 H_3O^+ 는 각각 짝 염기와 짝산으로 형성된다. Brønsted 산도 (acidity)는 산 해리 상수를 사용하여 정량적으로 측정되거나 (a) 짝염기의 안정성을 사용하여 정성적으로 평가될 수 있다.

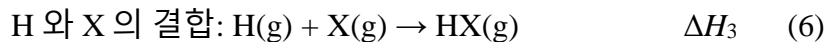
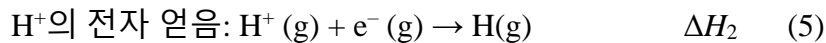
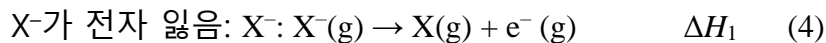
1. 밑줄친 (a)를 참조하여 다음의 Brønsted 산을 산도가 증가하는 순서로 나열하라.



할로젠화 수소 (HX , $X = F, Cl, Br, I$)의 Brønsted 산도는 그 짝염기 (X^-)의 양성자화 반응의 표준 엔탈피 변화 (ΔH_{HX})로 측정할 수 있다:



이 반응은 세 단계로 나눌 수 있다:



따라서 ΔH_{HX} 는 $\Delta H_{HX} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ 이다.

2. F^- 의 양성자 반응에 대한 열역학적 사이클을 그려서 ΔH_{HF} ($|\Delta H_{HF}|$ in kJ mol^{-1})의 절대값을 구하라. 필요한 경우 다음의 값을 이용하라:

H-F 결합 해리 엔탈피: 567 kJ mol^{-1} ; 수소 이온화 엔탈피: 1312 kJ mol^{-1} ; 플루오린의 전자 얻음 엔탈피: -328 kJ mol^{-1} .

3. I^- 의 양성자 반응에 대한 열역학적 사이클을 그려서 ΔH_{HI} ($|\Delta H_{HI}|$ in kJ mol^{-1})의 절대값을 구하라. 필요한 경우 다음의 값을 이용하라:

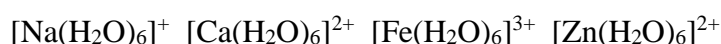
H-I 결합 해리 엔탈피: 298 kJ mol^{-1} ; 아이오딘의 전자 얻음 엔탈피: -295 kJ mol^{-1} .

4. 문 2 와 문 3 에 따르면, $|\Delta H_{\text{HI}}|$ (a) $_$ $|\Delta H_{\text{HF}}|$; 따라서 할로젠화 수소의 Brønsted 산도는 HF (b) HCl (b) $_$ HBr (b) $_$ HI 이다. 빈칸 (a)와 (b)에 들어갈 부등호 '>' 또는 '<'를 선택하라.

금속 이온은 수용액에서 수화되며, 일반적으로 금속 이온의 첫 번째 수화 껍질은 6 개의 물분자로 구성된다. 물 분자의 산소 원자가 금속 이온에 강하게 배위될 때, 배위된 물은 (7)과 같이 양성자 주개 역할을 한다.



5. 다음 아쿠아 산 (aqua acids)을 산도가 증가하는 순서로 나열하라.



Lewis 는 양성자가 관여하지 않은 반응을 포함하는 산과 염기의 보다 일반적인 개념을 소개했다. Lewis 는 전자 쌍이 전자 쌍 주개 (Lewis 염기)에서 전자쌍 받개 (Lewis 산)로 이동하는 것을 산-염기 반응으로 정의했다. Brønsted 산 HA 는 Lewis 산 H^+ 와 Lewis 염기 A^- 에 의해 형성된 복합체이다. 모든 Brønsted 산과 Brønsted 염기는 각각 Lewis 산도와 Lewis 염기도를 나타낸다.

6. 다음 각 반응에서 Lewis 산과 Lewis 염기를 확인하라.

- (i) $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{BF}_3\text{NH}_3$
- (ii) $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightarrow [\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- (iii) $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$
- (iv) $\text{SiF}_4 + 2 \text{F}^- \rightarrow \text{SiF}_6^{2-}$

7. 인산 (H_3PO_4)과 붕산 (H_3BO_3)은 모두 세 개의 수소를 가진 산이다. 인산은 삼양성자 Brønsted 산으로 반응하는 반면, 붕산은 일양성자 산으로 반응한다. 물과의 반응을 고려하여 붕산의 짝염기의 Lewis 구조를 그려라.

문제 20. 반도체

액체 또는 기체로 존재하는 분자에서 분자 오비탈은 각 원자들의 원자 오비탈 사이의 겹침에 의해 형성된다. 한편, 무한한 수의 원자로 구성된 고체의 전자 상태에서는 많은 원자 오비탈이 겹친다. 따라서 조밀한 에너지 레벨을 가진 많은 분자 오비탈이 형성된다. 그 에너지 레벨 사이의 간격이 매우 좁기 때문에 이러한 오비탈은 실제로 에너지 띠로 나타난다. 절연체는 전자가 완전히 채워진 원자가 띠 (VB)와 전자를 포함하지 않는 전도 띠 (CB) 사이에 넓은 에너지 갭이 존재한다 (그림 1).

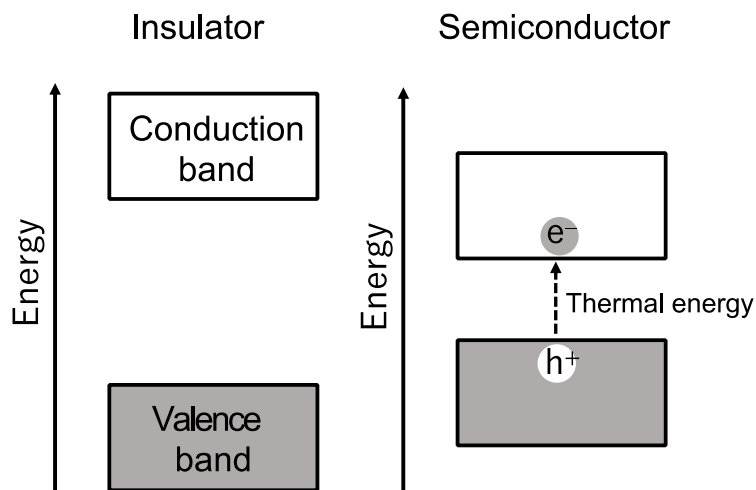


그림 1. 고체 물질에서의 전자 띠 구조의 모식도.

절연체에서 전자는 VB 내에서 결합한다. 반면에 반도체에서는 VB와 CB 사이의 에너지 갭이 상대적으로 작기 때문에 VB의 일부의 전자 (e^-)가 열 에너지에 의해 CB로 이동할 수 있다. 반도체에서의 전자 전이는 VB에 정공을 생성하는데 이 정공은 양전하를 띤 입자처럼 행동한다. 정공은 일반적으로 h^+ 라 한다. 반도체에 생성된 전자와 정공은 이동할 수 있으며, 그 결과 전기 전도성을 발생시킨다.

1. 그림 1을 참조하여 온도가 낮아졌을 때에도 전기 전도성을 나타내는 금속 전도체의 띠 구조를 나타내라.

반도체는 고유 반도체와 비고유 반도체로 분류된다. 고유 반도체는 순수한 물질로 이루어져 있으며, 열 에너지와 기타 요인에 의해 동일한 수의 전자와 정공이 생성된다. 전기 전도성은 그리 높지 않다. 반면에 비고유 반도체는 n-형과 p-형의 두 가지 유형이 있으며, 일반적으로 고유 반도체보다 전기 전도성이 높다. n-형 반도체는 순물질에 소량의 전자가 추가 (전자 도핑)되지만, p-형 반도체는 순물질에 소량의 정공이 추가 (정공 도핑)된다. 예를 들어, 전형적인 고유 반도체인 순수한 Si에 소량의 P를 추가하면 여분의 전자가 도핑된다 (그림 2). 따라서 P-도핑된 Si은 n-형 반도체 특성을 나타낸다.

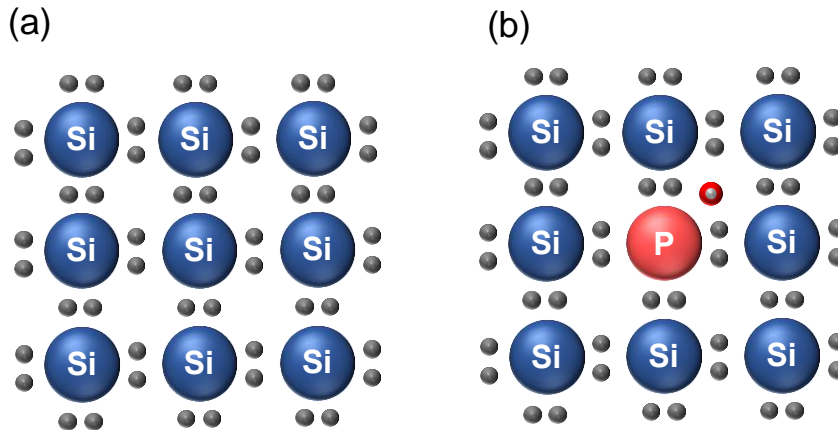


그림 2. (a) Si 과 (b) P-도핑된 Si의 전자 상태에 대한 모식도.

2. 다음 중 어떤 원소가 Si로부터 p-형 반도체 특성을 나타내는데 사용할 수 있는지 나타내라.
Ga, Ge, As, B

대표적인 산화물 반도체인 TiO_2 는 빛 에너지를 원동력으로 하여 상온에서 물 분해 반응을 유도할 수 있다. 물에서 수소 (H_2)를 생성하는 물 분해 반응은 가까운 미래에 재생 에너지의 중요한 원천이 될 것으로 예상된다. 다음과 같은 현상의 발견은 TiO_2 와 같은 광촉매 개발의 한 가지 이유이기도 하다. (1) 전압을 걸어주면 물의 전기분해가 일어난다. 반면에 (2) 그림 3과 같이 TiO_2 와 Pt 전극을 배치하고 TiO_2 전극을 빛에 노출시키면 각 전극에서 산소와 수소가 발생한다. 이 현상을 Honda-Fujishima 효과라고 하며, 1972년에 발견되었다. TiO_2 에 빛을 조사하여 생성된 전자와 정공은 각각 물의 환원과 산화를 일으킨다.

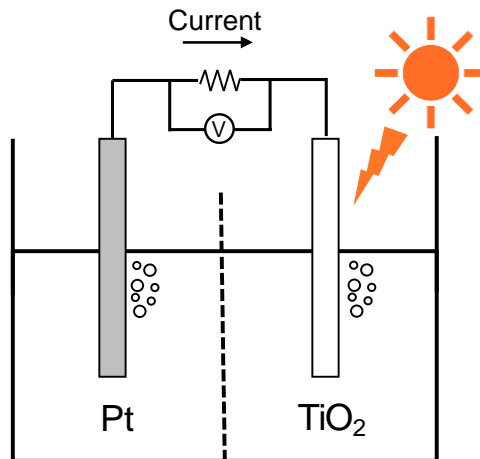


그림 3. 광전기화학적 물 분해 반응의 모식도.

- 3-1. TiO_2 가 H_2 가 흐르는 조건 하에서 열 처리되면 n-형 반도체 특성을 나타낸다. 이러한 현상의 이유를 설명하라.
- 3-2. (1)의 밑줄진 부분에 대해 물을 열역학적으로 전기분해 할 수 있는 전압을 구하라. 물 분해 반응에 대한 표준 깃스 에너지 변화는 237 kJ mol^{-1} 이다.

3-3. (2)의 밑줄친 부분에 기술된 TiO_2 에서의 기체-발생 반응에 대해 정공 (h^+)을 포함하여 반쪽 반응식을 써라. TiO_2 가 빛에 노출되면 그림 3 과 같은 방향으로 전류가 관찰된다.

3-4. 다음 중 TiO_2 의 물 분해 반응에 이용할 수 있는 빛의 광자 수의 최대 백분율을 가장 잘 나타낸 것을 선택하라. VB 의 최대값과 CB 의 최솟값 사이의 TiO_2 의 밴드 갭은 3.0 eV 이다. 그림 4 는 태양의 스펙트럼을 나타낸 것이고, 여기서 광자 수를 구할 때, 300 nm 미만 및 800 nm 이상의 빛은 고려하지 않는다.

- (a) <1.0 % (b) 1-10 % (c) 10-20 % (d) 20-30 %

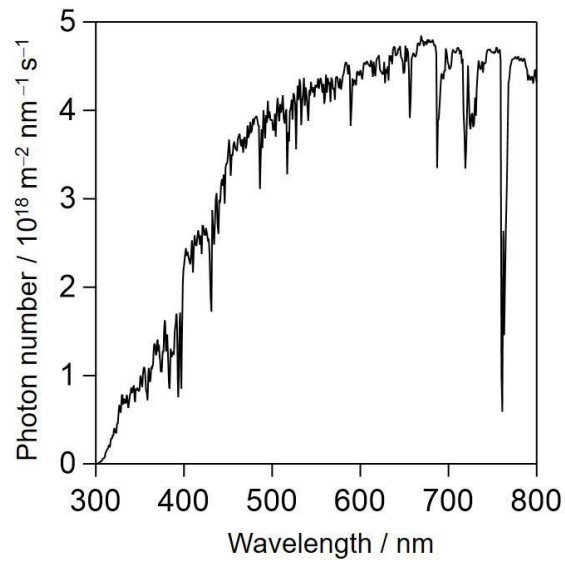
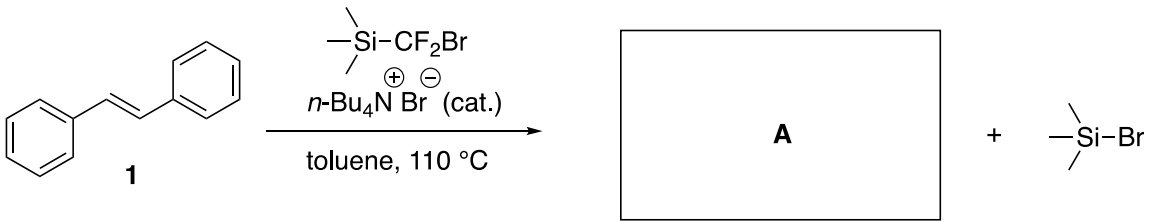


그림 4. 광자 수 대 빛의 파장.

3-5. 조사된 광자 수에 대한 물 분해 반응에 소비된 운반체 (전자 또는 정공) 수의 비율을 양자 효율이라고 한다. 350 nm 파장의 빛 1.00 W 를 TiO_2 에 조사하면 100 초 만에 5.00 μmol 의 수소가 생성된다. 양자 효율 [%]을 계산하라.

문제 21. 카벤과 비벤젠계 방향족 화합물

다음 문제들은 카벤(carbene)의 매우 독특하고 재미있는 반응성을 보여준다.



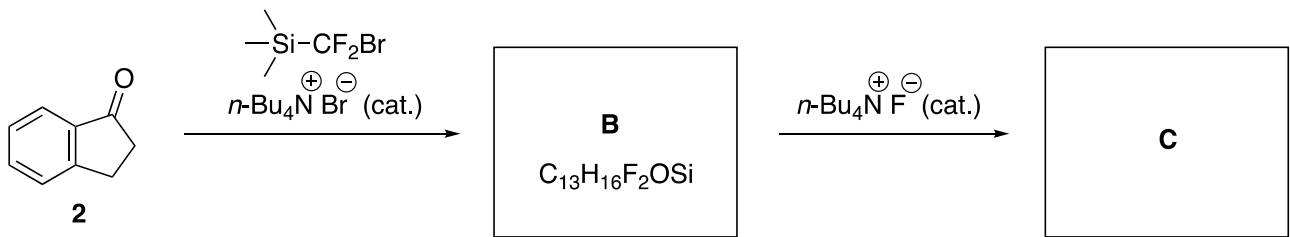
$^1\text{H NMR}$ 7.23 ppm (10H), 2.95 ppm (2H)

$^{19}\text{F NMR}$ -134.5 ppm (triplet, $J = 8.5 \text{ Hz}$)

위의 반응 조건에서 올레핀 1 은 A 로 바뀌며 A 에는 이중 결합이 없다.

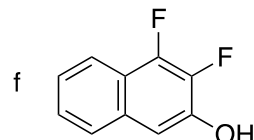
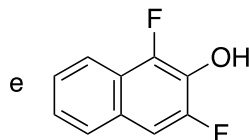
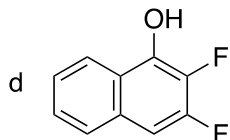
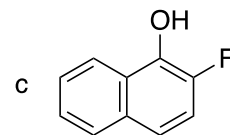
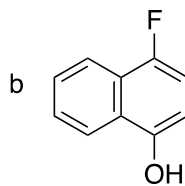
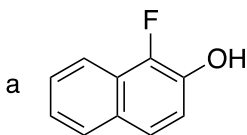
1. A 의 구조를 그려라.

비슷한 반응 조건에서 케톤 2 의 토토머는 B 로 바뀌며, 이는 플루오라이드 이온의 존재 하에서 C 로 전환된다.



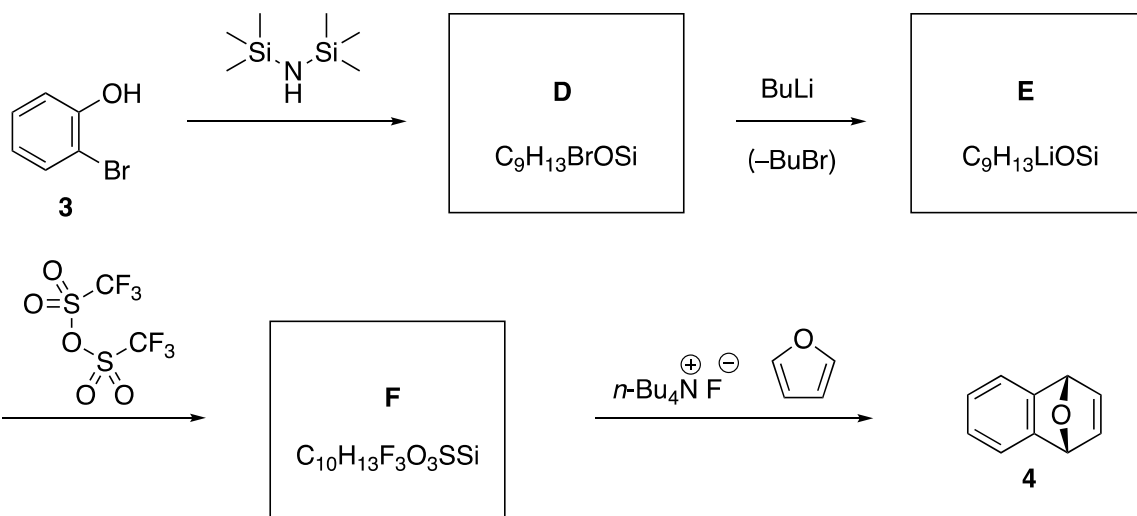
2. B 의 구조를 그려라.

3. C 로 가능한 구조를 골라라.



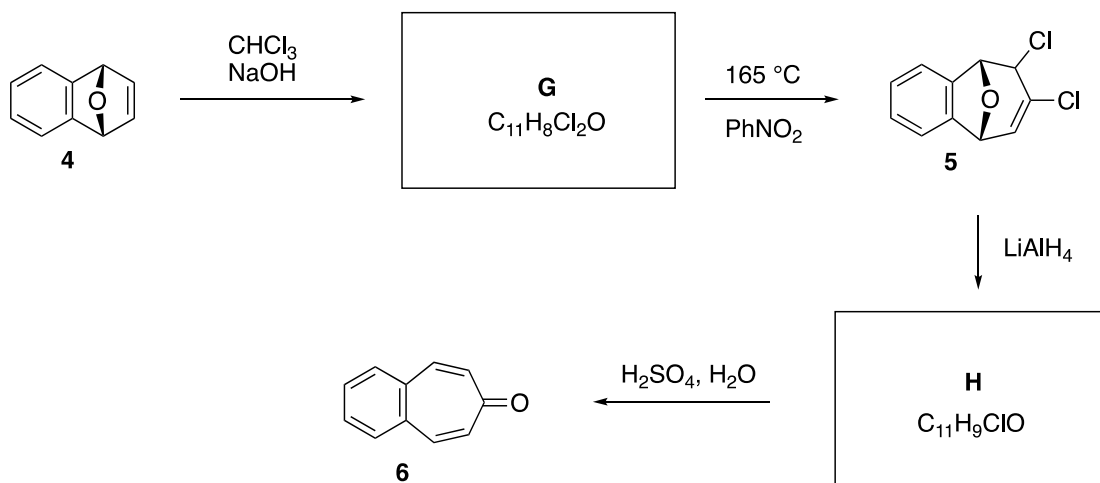
실리콘은 산소와 특히 플루오린에 대해 아주 강한 친화성을 가진다. 이런 반응성을 활용하여 벤자인(benzyne) 종을 생성하는데 쓰인다.

4. **3** 에서 네 단계를 거쳐 **4** 로 변환된다. **D-F** 의 구조를 그려라.



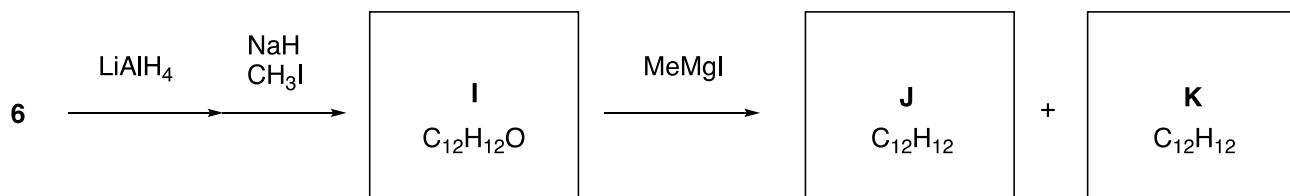
또 다른 과정에서는 **4** 가 사이클로헵타트라이엔온(cycloheptatrienone)을 가진 **6** 으로 전환된다. **G** 는 **4** 보다 고리를 하나 더 가지고 있다.

5. **G** 의 구조를 그려라 (이 반응에서 입체화학이 중요하긴 하지만, 이 질문의 초점은 아니다).



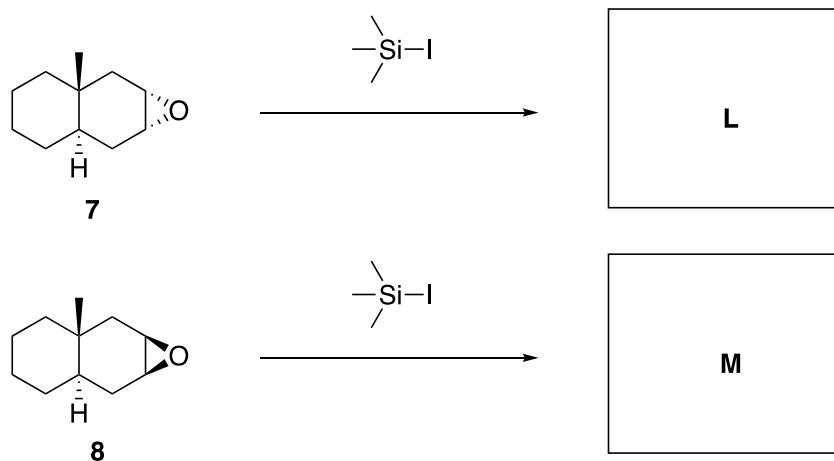
6. **H** 의 구조를 그려라.

다음으로, 6은 사이클로헵타트라이엔 양이온의 독특한 방향족성을 통해 I로 전환된다. I를 그리냐르 시약 MeMgI로 처리했더니 J와 K의 혼합물이 얻어졌다. I를 CCl₄에서 촉매량의 HCl로 처리하면 이성질체 I'가 얻어지고, 이를 루이스-산 성질을 지닌 그리냐르 시약으로 처리하면 J와 K의 혼합물로 바뀐다.



7. I, J, K의 구조를 그려라.

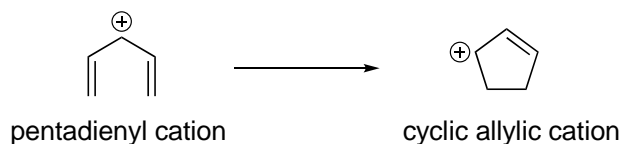
육각고리 화합물의 에폭사이드 고리 열림은 도입되는 작용기와 이탈기인 수산화기가 축방향을 가지면서 진행된다. 에폭사이드 7과 8은 둘 다 트라이메틸실릴 아이오다이드 (trimethylsilyl iodide)와 반응하지만 다른 생성물들을 만든다.



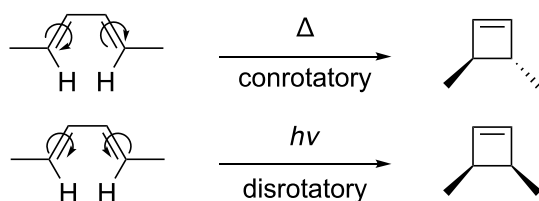
8. L과 M의 구조를 그려라.

문제 22. 나자로프 고리화반응

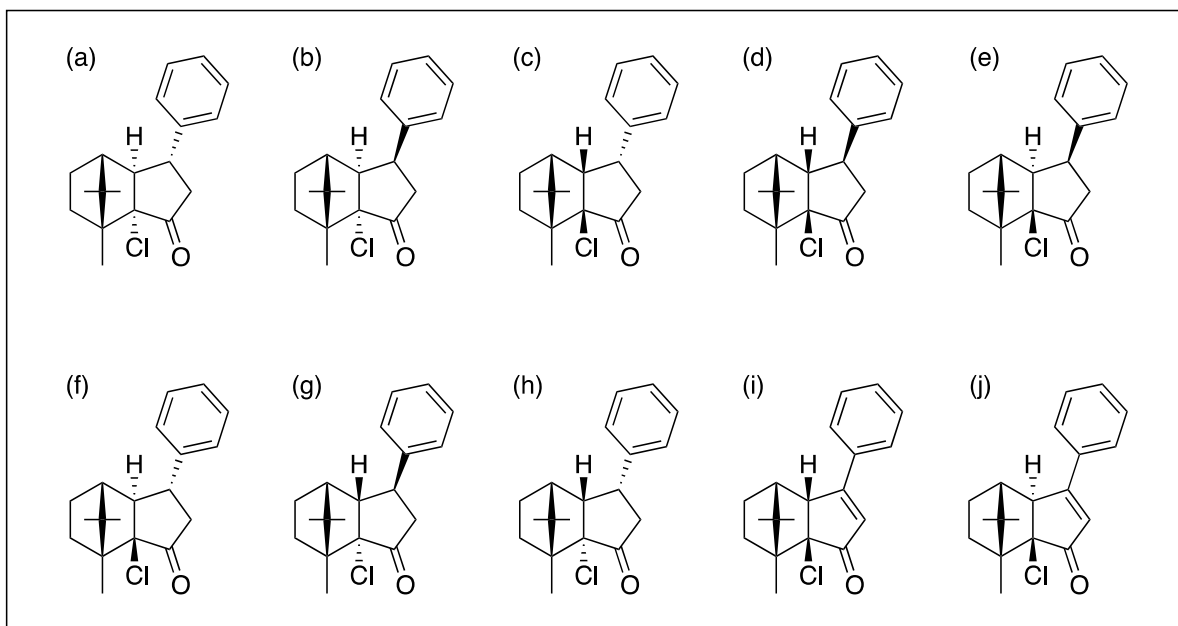
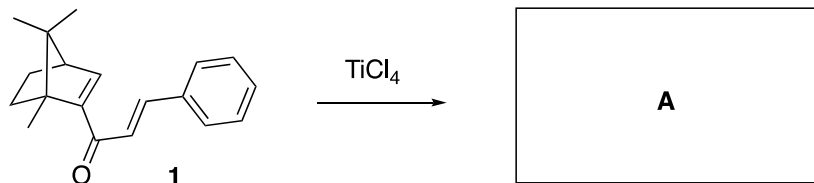
오각형 고리를 형성하는 반응은 유기반응에서 매우 중요한 부분이다. 이런 흥미로운 반응 중 하나인 '나자로프 고리화반응'에 대한 아래 질문에 답하라.



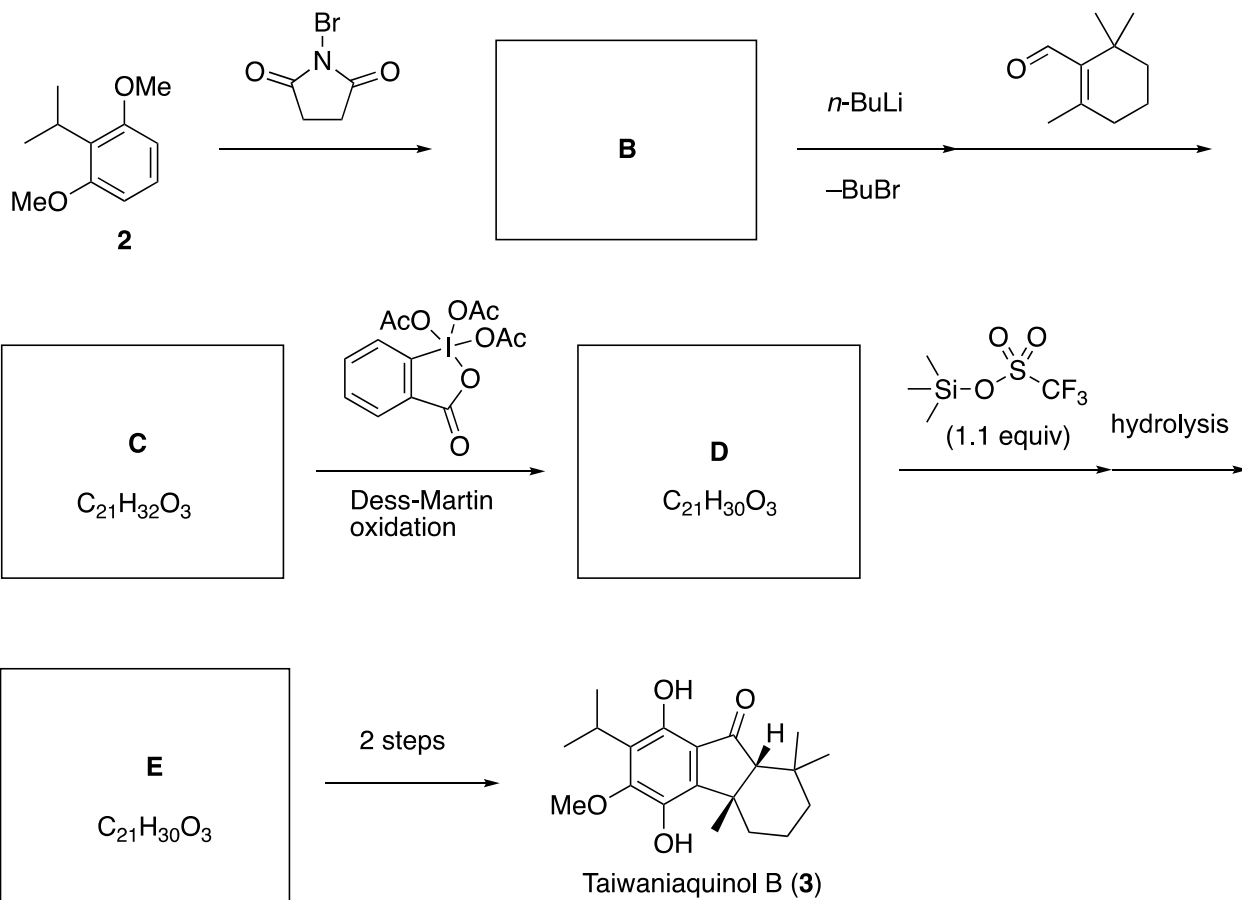
일반적으로 4π -전자고리화반응은 두 가지 고리화 모드 중 하나로 진행된다. 열변환 조건에서는 동일방향회전(conrotatory) 고리화가 일어나고 광조사 조건에서는 반대방향회전(disrotatory) 고리화가 일어난다.



1. 사염화 타이타늄(TiCl_4)은 1 에 있는 카보닐기를 활성화시키는 루이스 산이다. 이로 인해 생기는 펜타다이에닐 탄소양이온 중간체는 동일방향회전 나자로프 고리화 반응을 한다. 이때 생성된 탄소양이온 중간체를 염화 이온이 포획하여 A 가 된다. A 로 가능한 모든 구조들을 고르시오.

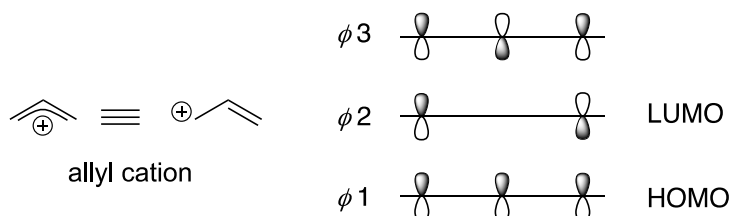


2. 화합물 2 는 나자로프 고리화반응을 핵심 반응으로 사용하여 타이와니아퀴놀(Taiwaniaquinol, 3)으로 변환된다. 화합물 B, C, D, E 의 구조들을 그려라.



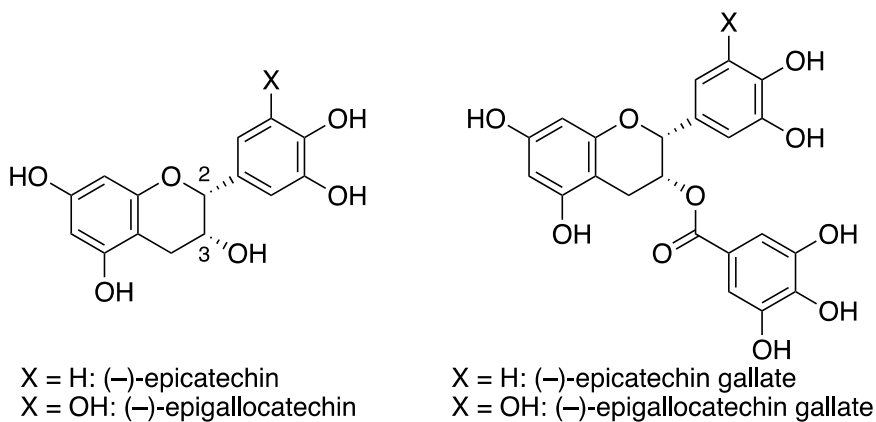
선택 문제:

알릴 탄소양이온의 프론티어 분자 오비탈들은 아래와 같이 세 개의 탄소와 한 개의 π 오비탈로 이루어져 있다. 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO)와 최고 점유 분자 오비탈(HOMO)는 아래 그림에 표시되어 있다. 이와 같은 방식으로 펜타다이엔일 양이온의 분자 오비탈들을 그린 후에 LUMO와 HOMO 오비탈을 표시하라.



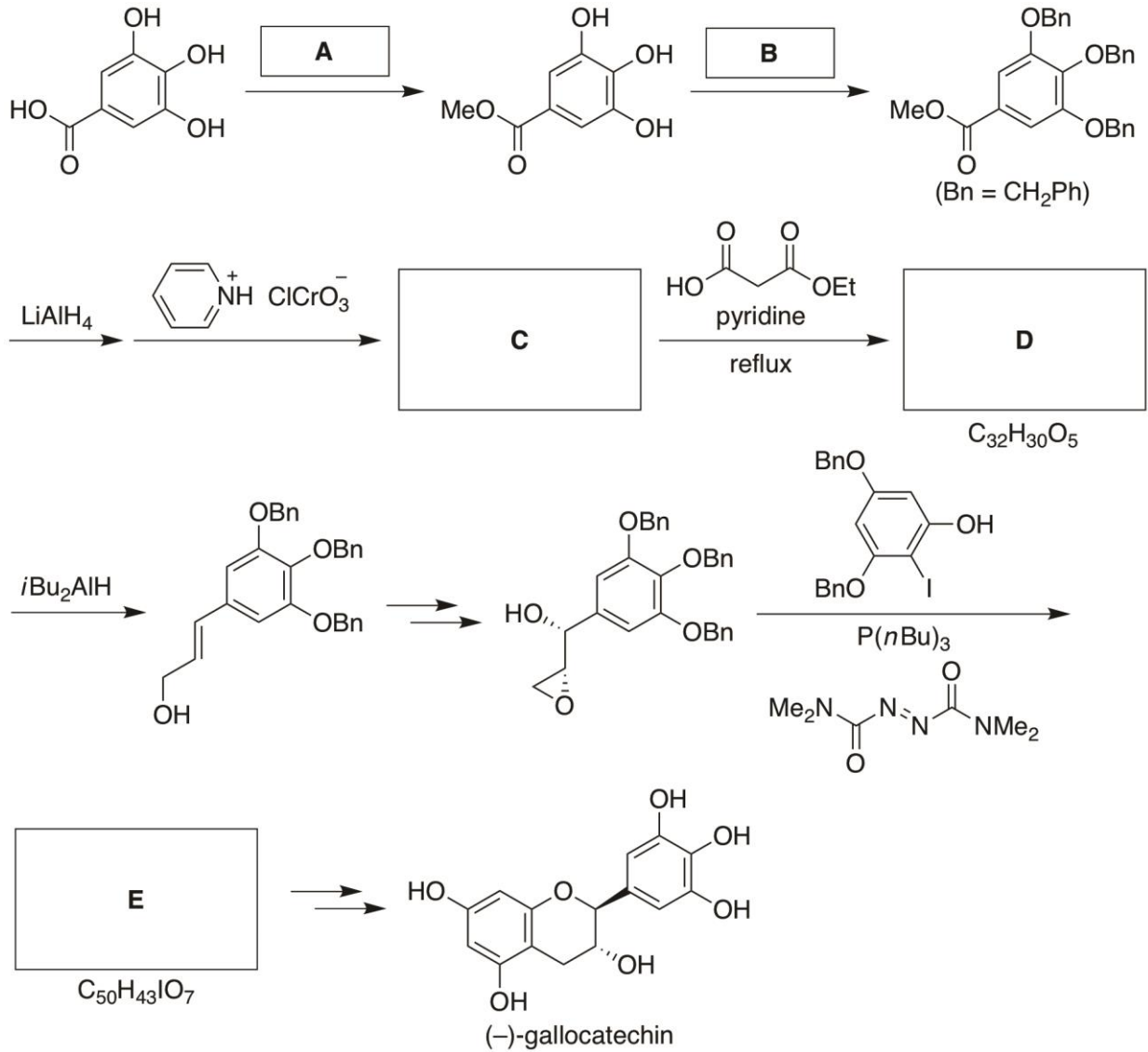
문제 23. 다도회

일본에서 차잎 재배와 녹차 문화는 1200년대 초반에 시작되었다. 그 이후로 이 문화는 꾸준히 성장하여 지금처럼 맛차를 준비하고 마시는 전통적인 '다도회'로 발전하였다. 더욱이 매일 섭취하는 일반 녹차는 일본 식단의 필수 요소가 되었다. 녹차 특유의 맛을 내는 카테친(catechin)은 건강에 여러모로 도움이 된다. 차잎은 에피카테친(epicatechin), 에피갈로카테친(epigallocatechin), 갈산 에피카테친(epicatechin gallate), 갈산 에피갈로카테친(epigallocatechin gallate) 등의 여러 가지 카테친을 함유하고 있다. 녹차에는 쓴맛을 내는 카페인과 고소한(감칠맛) 풍미를 더하는 테아닌(theanine)도 포함되어 있다.



1. (-)-에피카테친의 2-, 3-번 위치의 입체 절대 배열을 *R/S* 명명법으로 나타내라.

다음은 (-)-에피갈로카테친의 에피머인 (-)-갈로카테친의 합성 스킴이다.



2. A 에 가장 적합한 조건을 아래 중에서 고르시오.

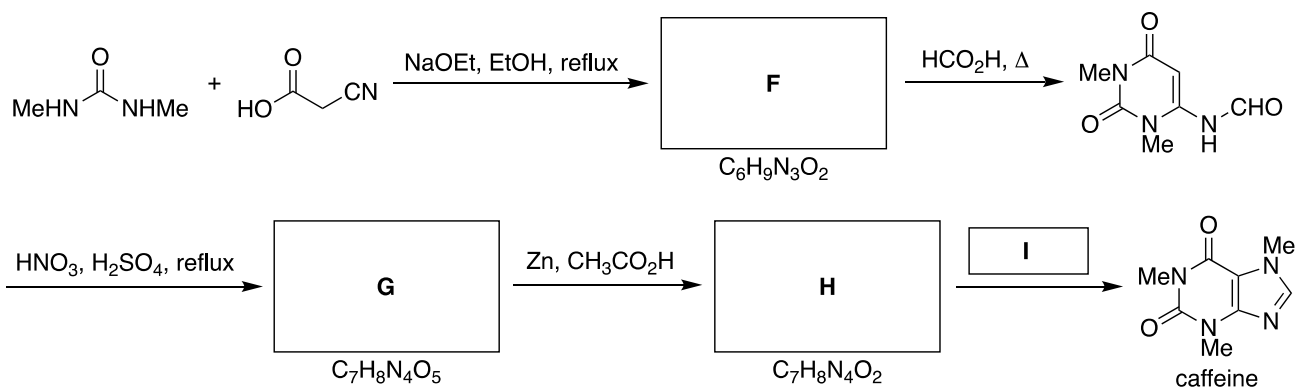
- MeMgBr, THF
- NaOMe, THF
- NaBH₄, MeOH
- HCl, MeOH

3. B에 가장 적합한 조건을 아래 중에서 고르시오.

- PhCH₂OH, NaH
- PhCH₂Cl, NaH
- PhCHO, HCl
- PhCO₂H, HCl

4. C-E의 구조를 그리고 필요한 경우 입체화학을 명확히 나타내라.

녹차의 쓴맛을 나타내는 카페인은 아래와 같이 합성할 수 있다.

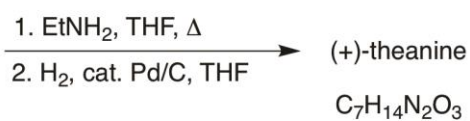
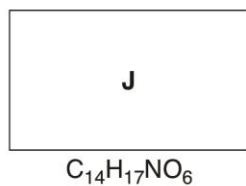
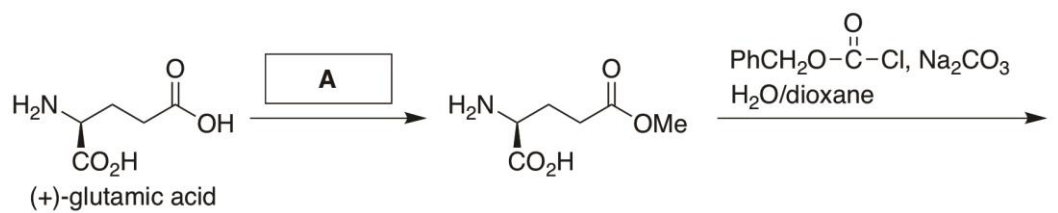


5. F-H의 구조를 그려라.

6. I에 가장 적합한 조건을 아래 중에서 고르시오.

- 1) NaH, 2) MeI
- 1) MeMgBr, 2) H₂O
- NaOMe, MeOH
- NMe₃, H₂O

녹차의 감칠맛을 내는 (+)-테아닌(theanine)은, (+)-글루탐산으로부터 아래와 같이 합성할 수 있다.

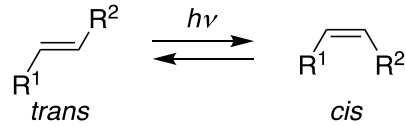


(A is the same as in question 2)

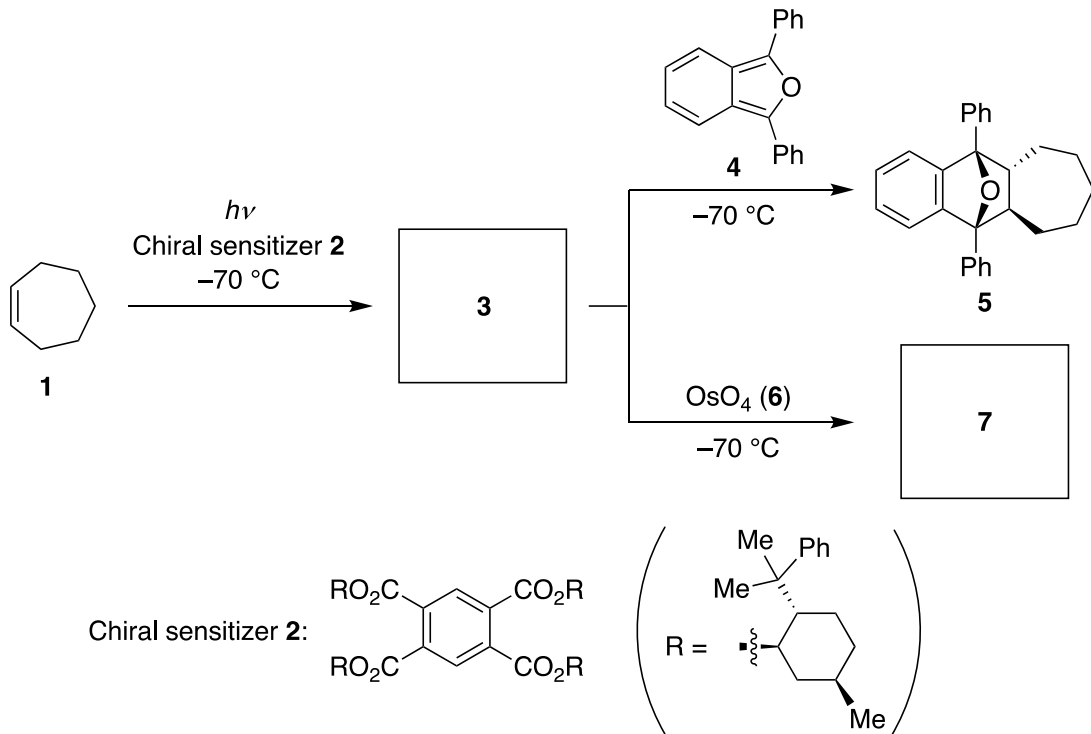
7. J의 구조와 (+)-테아닌의 구조를 그리고 필요한 경우 입체화학을 명확히 나타내라.

문제 24. E-Z 화학

아래와 같이 알켄은 광조사를 통해 *트랜스*/*시스* 이성질체화 반응을 할 수 있는데, 빛을 흡수하여 들뜬 상태가 되었다가 그 에너지를 알켄에 전달할 수 있는 감광제(photosensitizer)가 있으면 이 과정이 가속화될 수 있다.

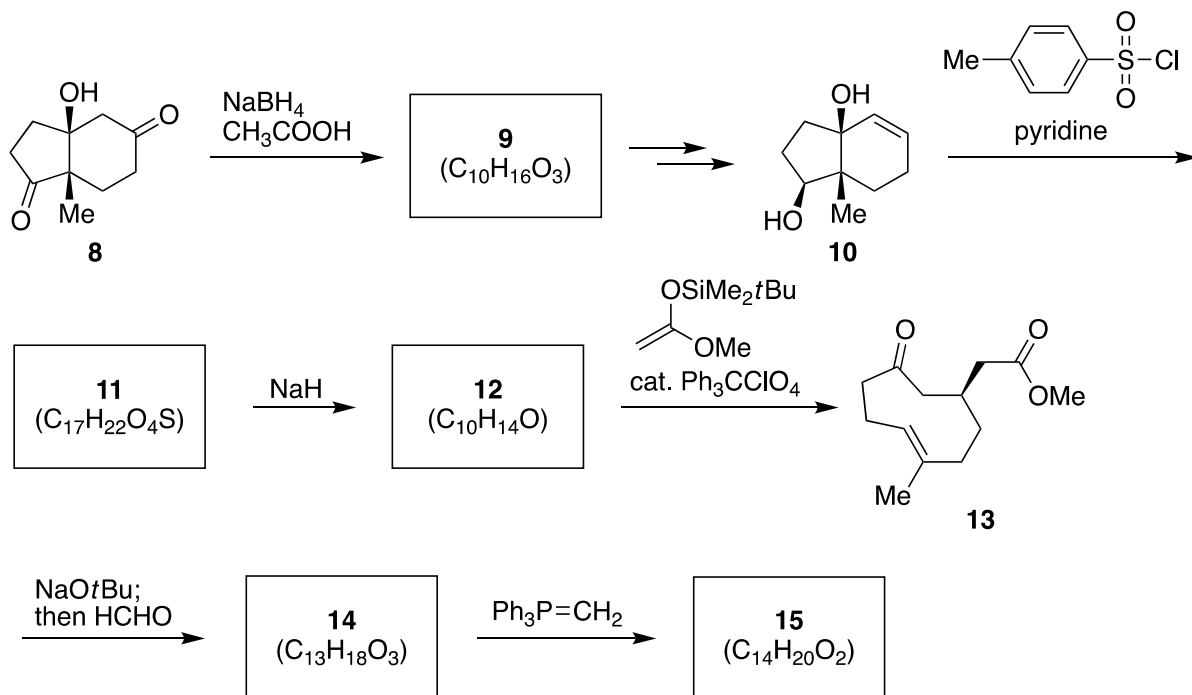


이러한 광-유도 *트랜스*/*시스* 이성질체화 반응은 R¹, R² 치환기를 가진 특정 사이클로알켄에서도 일어날 수 있다. 일반적으로 7- 또는 9- 각 고리를 가지는 *트랜스*-사이클로알켄은 고유의 고리무리 때문에 매우 반응성이 높다. 이 화합물의 두 π-평면은 반응성으로 구별될 수 있는데, 한 면은 고리 안의 탄소 사슬로 가려져 있는 반면, 가려져 있지 않은 다른 면은 선택적으로 화학 반응에 참여할 수 있다. 더구나, 이러한 사이클로알켄에 카이랄한 광감제를 사용하여 빛을 쬐이면 비대칭 합성도 할 수 있다. 예를 들어 아래 그림과 같이, 카이랄 감광제 **2** 존재 하에 사이클로헵텐(**1**)을 낮은 온도에서 빛을 쬐이면 **3** 이 얻어지는데, 이 화합물은 1,3-다이페닐아이소벤조퓨란(**4**)과 거울상 이성질 선택적으로 딜스-알더 반응을 하여 광학 활성을 가진 **5** 를 생성한다. 같은 광조사 조건에서 **3** 을 OsO₄ (**6**)과 반응시키면 광학 활성이 있는 화합물 **7** 이 생성되었다.

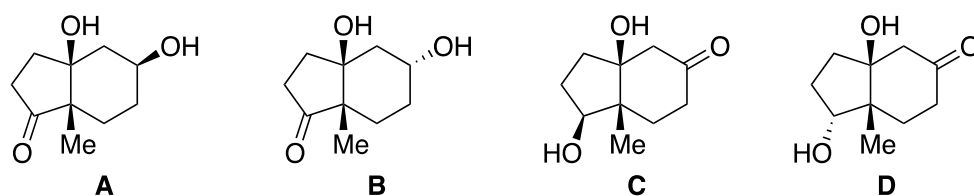


1. 필요한 경우 입체화학을 명확히 나타내면서 **3** 과 **7** 의 구조를 그려라.

천연물 코락제니올라이드(coraxeniolide)는 9- 와 6-각 접합 고리를 포함하는 두고리 화합물이다. 화합물 **8** 에서 시작하여 사이클로알켄 **13** 을 경유하여 코락제니올라이드의 전구체 **15** 를 합성하는 경로가 아래와 같다.



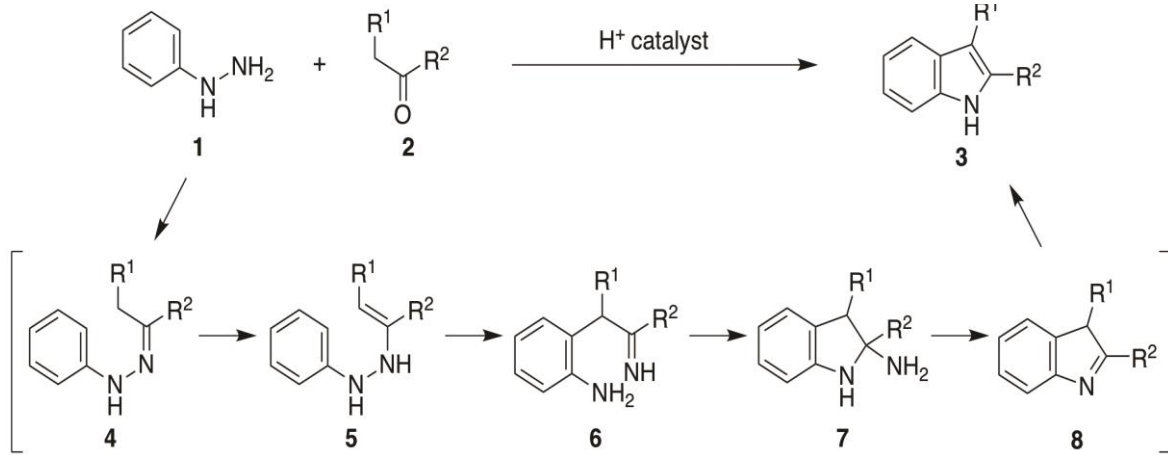
2. 카보닐기가 입체장애가 큰 치환기와 연결되어 있으면 친핵성 첨가 반응이 쉽게 일어나지 않는다. 그리고 **8** 과 같은 두고리 구조에서 카보닐기의 두 면이 구분될 수 있는 경우라면 친핵체의 첨가 반응은 일반적으로 핵심구조의 바깥쪽 면에서 선택적으로 일어난다. 이러한 일반적 사항을 고려하여 아래 **A-D** 중에서 **9** 로 가장 적합한 구조를 골라라.



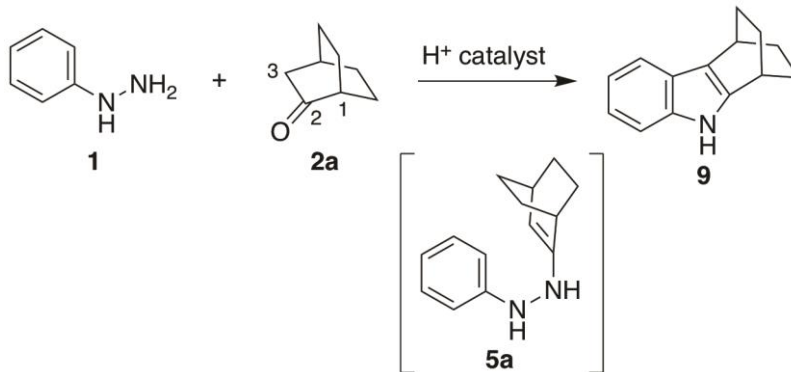
3. 일반적으로 하이드록시기의 친핵성은 거기에 연결된 알킬기의 크기가 작아질수록 증가한다. **11** 의 구조를 필요하다면 입체화학을 명확히 표시하면서 그려라.
4. 화합물 **12** 에는 입체발생 탄소(carbon stereocenter)가 없지만 카이랄한 화합물이다. 필요하다면 입체화학을 명확히 표시하면서 **12** 의 구조를 그려라.
5. 필요한 경우 입체화학을 명확히 표시하면서 화합물 **14** 와 **15** 의 구조를 그려라.

문제 25. 피셔 인돌 합성

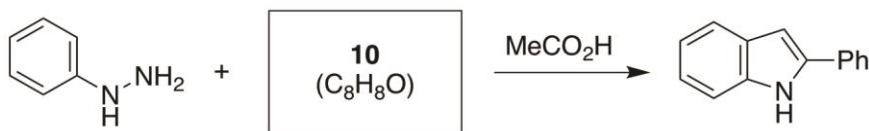
페닐하이드라존 1 과 카보닐 화합물 2 를 산 촉매 하에서 반응시키면 4-8 을 경유하여 인돌 3 을 형성하는데 이를 피셔 인돌 합성이라 한다.



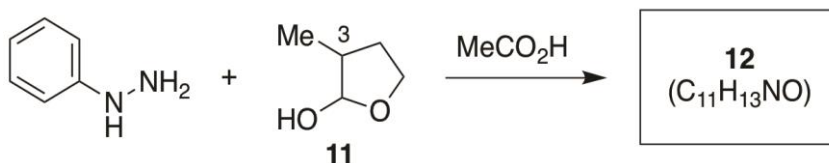
두 고리 케톤 2a 를 카보닐 화합물로 사용한 경우에는 중간체 5a 를 거쳐 인돌 9 가 선택적으로 얻어지는데, 여기서는 다리목 위치 C1 과 C2 사이에 무리가 매우 큰 이중 결합이 생기는 것을 피하여 C2-C3 사이에 이중 결합이 생기면서 인돌 9 가 생긴다.



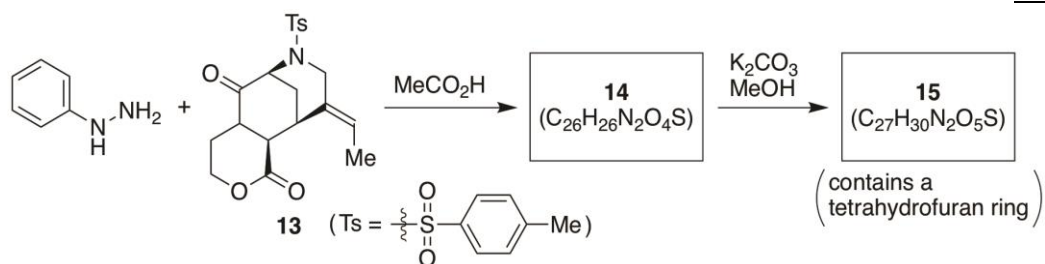
1. 다음 반응에서 화합물 10 의 구조를 그려라.



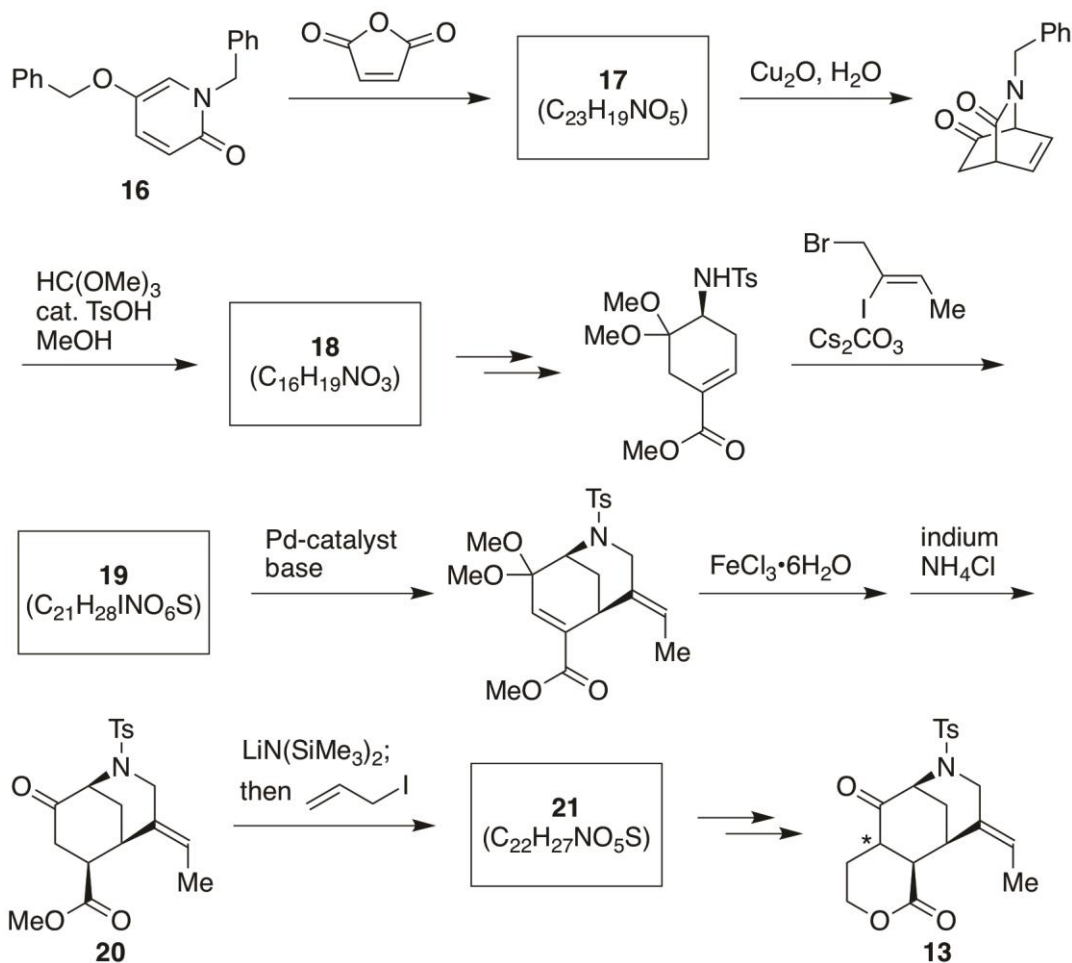
2. 다음 반응에서는 11 의 3 번 위치에 치환기가 있기 때문에 인돌이 생기지 않고 대신 세고리 화합물 대신 12 가 생성된다. 12 의 구조를 그려라.



3. 다음 그림에서 필요하다면 입체화학을 명확히 표시하면서 14 와 15 의 구조를 그려라.



위에서 기술된 화합물 15 는 천연에서 얻어지는 아스피도필린 A (aspidophylline A)의 전구체인데, 화합물 13 은 아래와 같이 화합물 16 에서 출발하여 얻을 수도 있다.



4. 필요한 경우 상대적인 입체화학을 명확히 표시하면서 17 과 18 의 구조를 그려라.

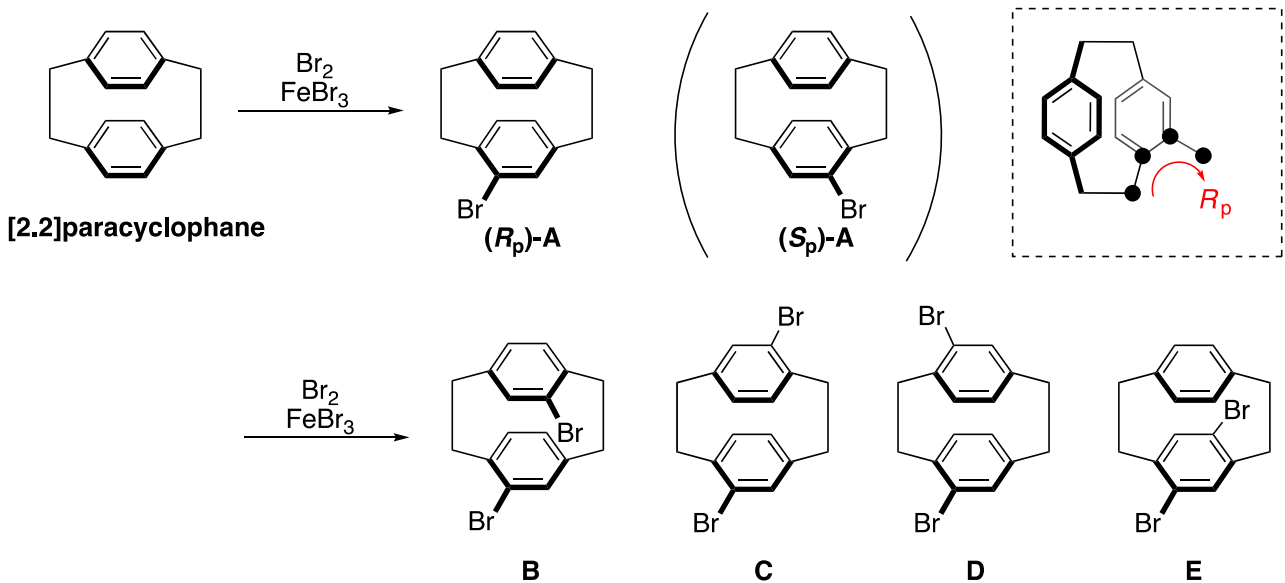
5. 필요하다면 입체화학을 명확히 표시하면서 19 의 구조를 그려라.

6. 20 이 21 로 전환되는 반응은 입체장애가 작은 쪽으로 선택적으로 일어나는데, 13 의 * 표시가 된 부분의 입체화학은 이때 결정된다. 입체화학을 명확히 표시하면서 21 의 구조를 그려라.

문제 26. 면 입체화학

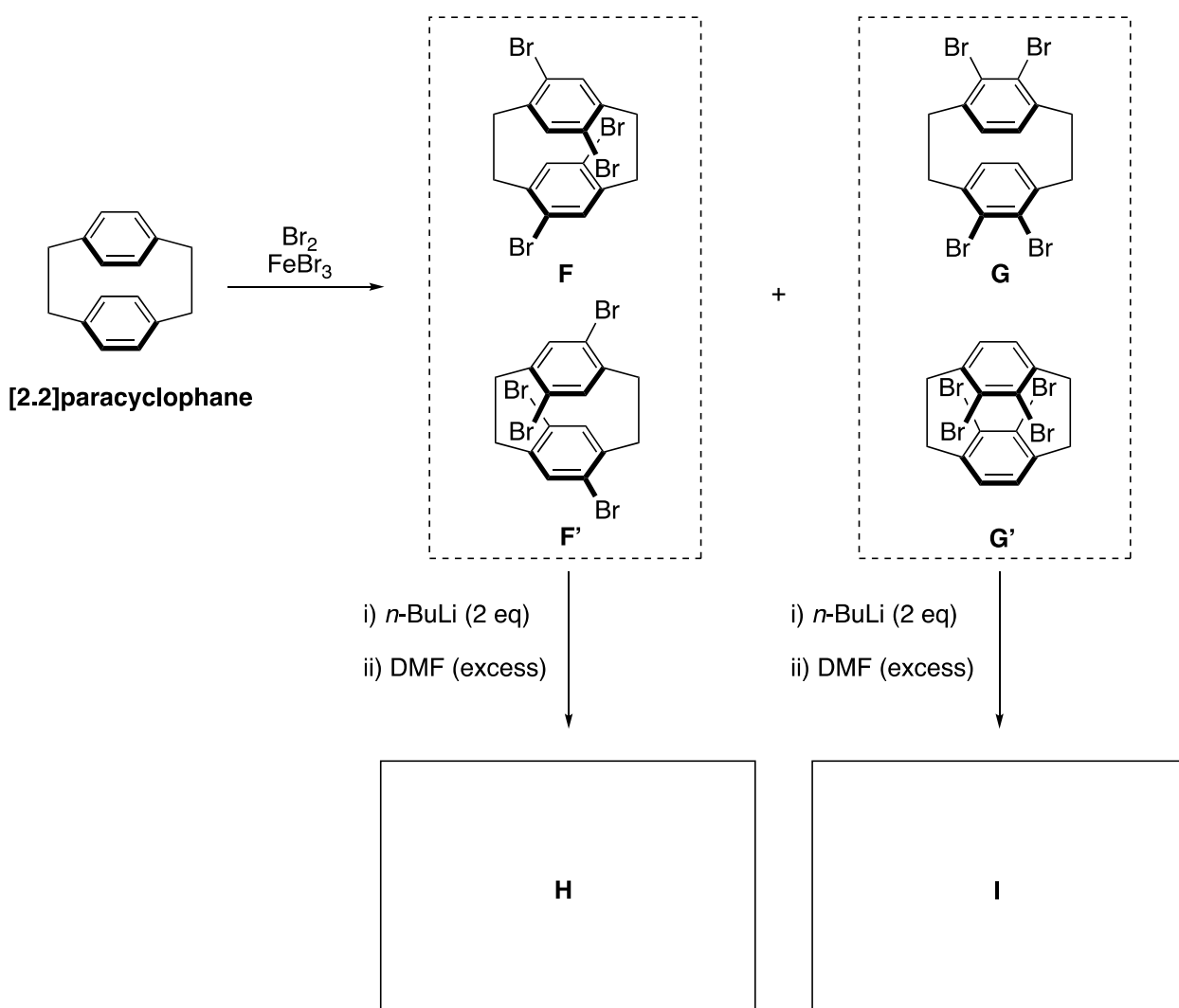
사이클로페인(cyclophane)은 방향족 단위(주로 벤젠고리)와 지방족 사슬로 구성되어 있는데, 방향족 고리의 인접하지 않는 두 위치 사이를 지방족 사슬이 다리처럼 연결하고 있다. 아래 그림처럼, 연결하는 다리가 에틸렌(-CH₂-CH₂-)이고 치환된 위치가 *para* 위치이면 [2.2]파라사이클로페인이라고 부른다. 어떤 [2.2]파라사이클로페인의 경우에는 방향족 고리에 있는 치환기 배열로 인해 이들이 회전을 못하게 되고 그에 따라 생기는 두 개의 거울상 이성질체를 분리할 수 있다.

[2.2]파라사이클로페인을 브로민화시키면 브로민이 하나 치환된 **A**가 얻어지는데, 이 화합물은 예를 들어 (*R_p*)-와 (*S_p*)-이성질체와 같은 평면 카이랄성(planar chirality)을 가진다. 아래 점선 상자 안에 보이는 것처럼, 또다른 방향족 단위에서부터 에틸렌 다리를 따라갔을 때 오쏘-치환기가 시계 방향에 놓여있으면 (*R_p*)라고 정의한다. **A**에 추가로 브로민화 반응을 시키면 이브롬화 생성물 **B-E**가 생성된다.



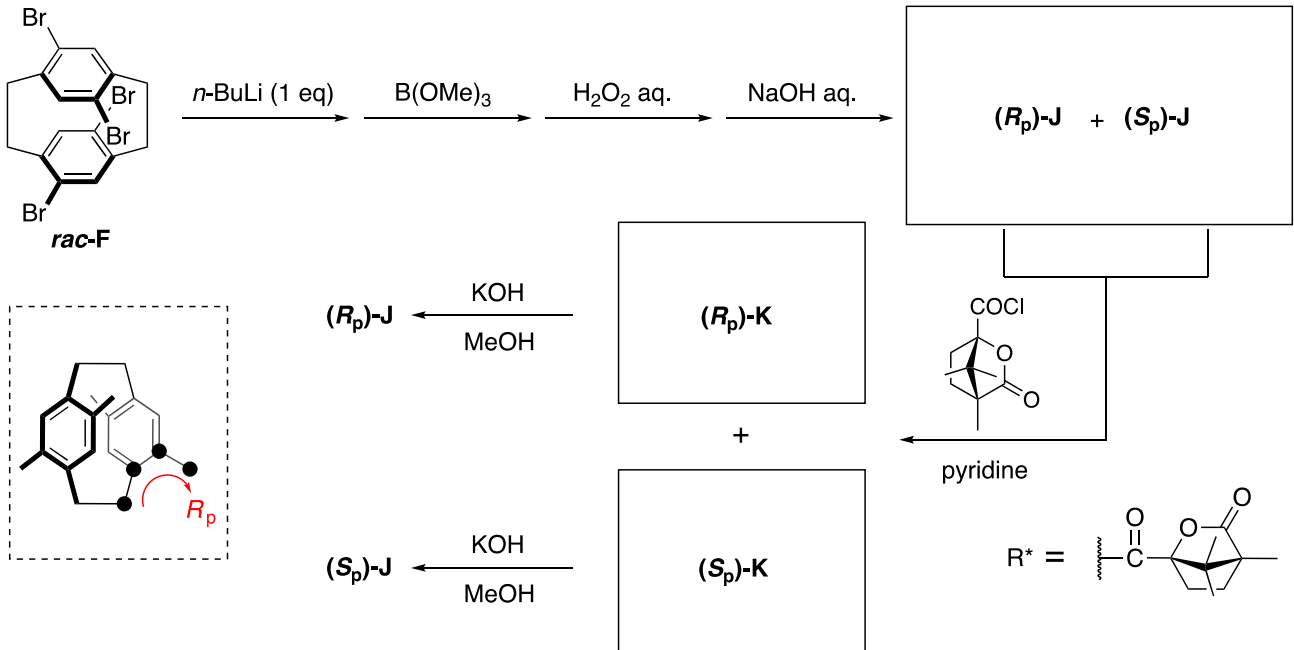
1. **B-E** 중 광학활성을 가지는 것을 모두 골라라.

[2.2]파라사이클로페인을 FeBr_3 를 촉매로 사용하고 과량의 브로민과 반응시키면 각 벤젠고리에 두 개의 브로민이 치환된 사브로민화 생성물 **F** (**F'**)와 **G** (**G'**)이 얻어진다. **F**와 **F'**는 서로 거울상 이성질체인데 반해, **G**와 **G'**은 동일한 화합물임에 주목하라. 낮은 온도에서 **F** 또는 **G** 용액에 2 당량의 $n\text{-BuLi}$ 을 넣어주면 각 벤젠 고리의 두 브로민 치환기 중 하나가 리튬으로 치환되고 거기에 과량의 DMF 를 넣어주면 여러 가지 생성물이 생긴다.



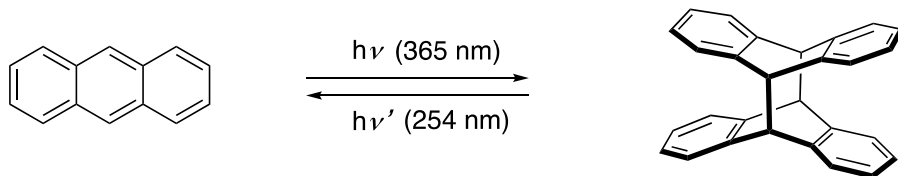
2. 반응이 완전히 진행되었다고 가정하고, **H**와 **I**로 가능한 모든 입체이성질체를 그려라.

아래와 같은 반응 조건을 적용하면 사브로민화된 F (*rac*-F) 라세 혼합물이 J 로 변환된다. 여기서 J는 (*R_p*)-J와 (*S_p*)-J의 라세 혼합물이다. 이 라세 혼합물이 광학활성이 있는 (-)-염화 캄판산(camphanic chloride)과 반응하여 (*R_p*)-K와 (*S_p*)-K로 이루어진 부분 입체 이성질체 혼합물을 생성하는데, 이 두 가지 부분 입체 이성질체는 칼럼 크로마토그래피로 분리할 수 있다. (*R_p*)-K와 (*S_p*)-K는 가수분해하면 각각 광학적으로 순수한 (*R_p*)-J와 (*S_p*)-J를 형성한다. 여기서 (*R_p*)는 문항 1에서 정의한 바와 같다. 벤젠 고리에 여러 종류의 치환기가 있을 때, 그 정의는 칸-인골드-프렐로그 규칙을 따른다.

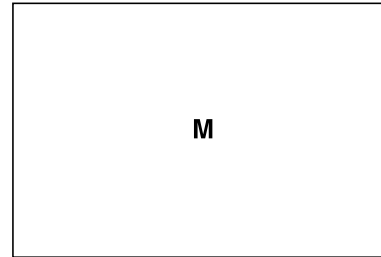
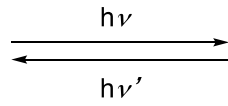
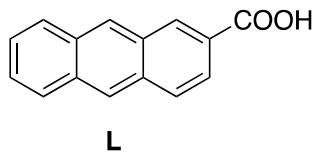


3. (*R_p*)-J, (*S_p*)-J, (*R_p*)-K, (*S_p*)-K의 구조를 그려라. (-)-염화 캄판산에서 유래된 아실기 부분은 R*으로 표시해도 된다.

안트라센의 광이합체화 반응은 사이클로페인과 유사한 면 카이랄성을 갖는 화합물을 생성한다. 아래 그림에서처럼 안트라센에 자외선을 쬐이면 광이합체화 반응이 일어난다.

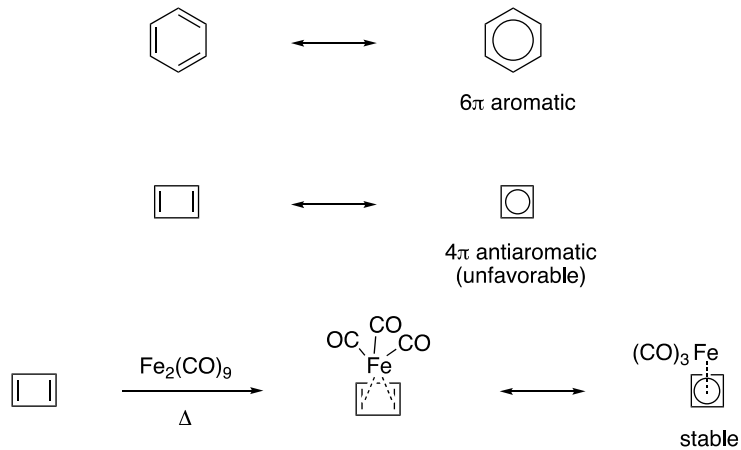


4. 2-치환된 안트라센 **L** 을 광이합체 반응 시켰을 때 생기는 입체이성질체를 모두 그려라 .
이중에 거울상 이성질체 짝은 그 사이에 선을 그어 표시하라.

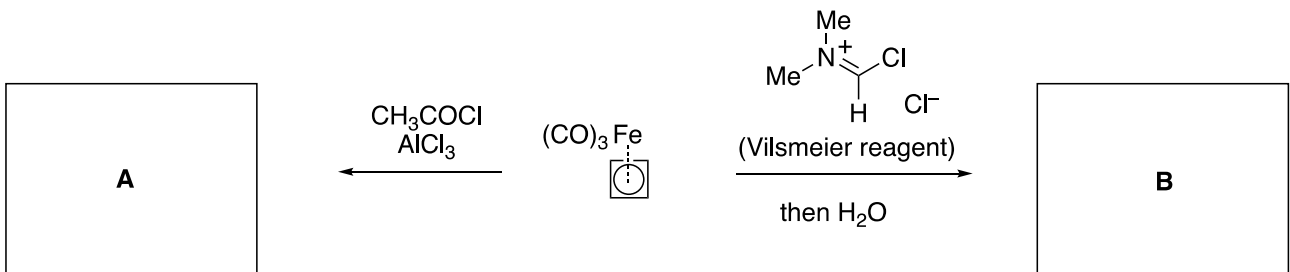


문제 27. 사이클로뷰타다이엔

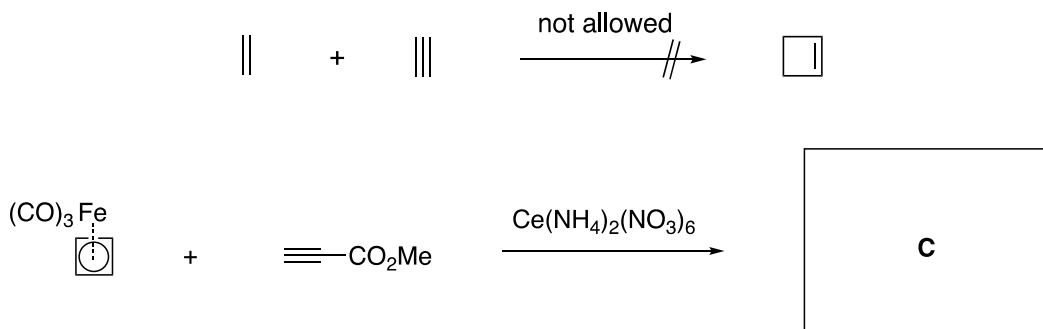
벤젠과 달리 사이클로뷰타다이엔은 4π 반방향족성(antiaromaticity)을 피하기 위해 결합의 종류를 번갈아 가며 직사각형 모양을 갖는다. 일상 조건에서 순수한 사이클로뷰타다이엔을 얻는 것은 힘들지만, 그것의 트라이카보닐철 착물은 분리할 수도 있고 산과 염기에도 비교적 안정하다. 더구나, 이 착물은 친전자성 치환반응에도 참여하여 벤젠과 유사한 반응성을 보인다.



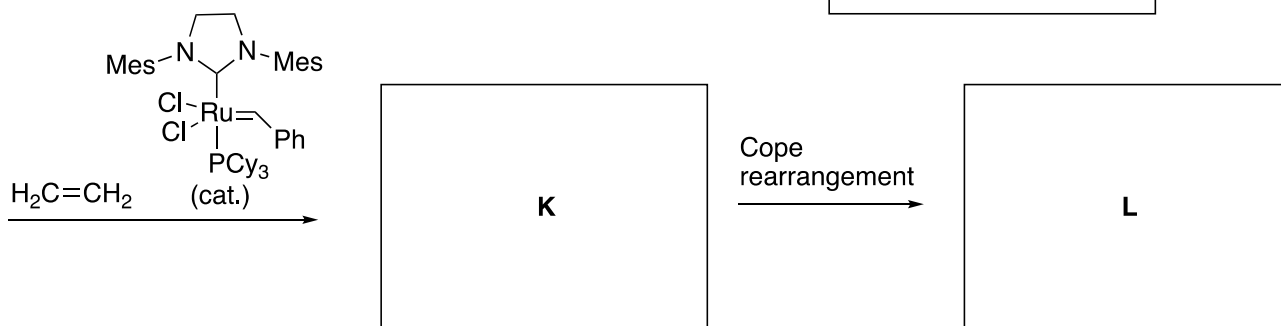
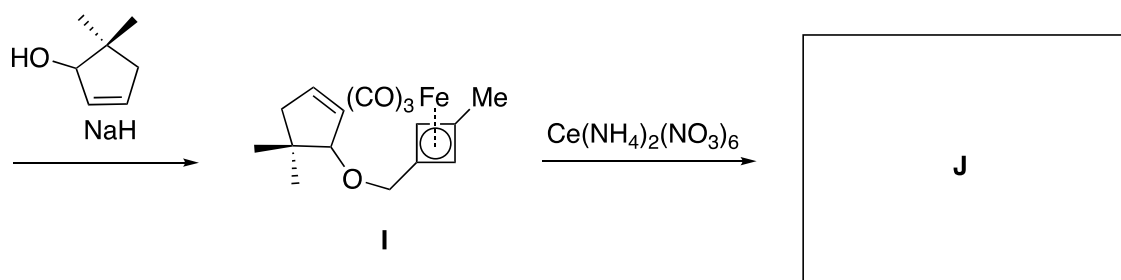
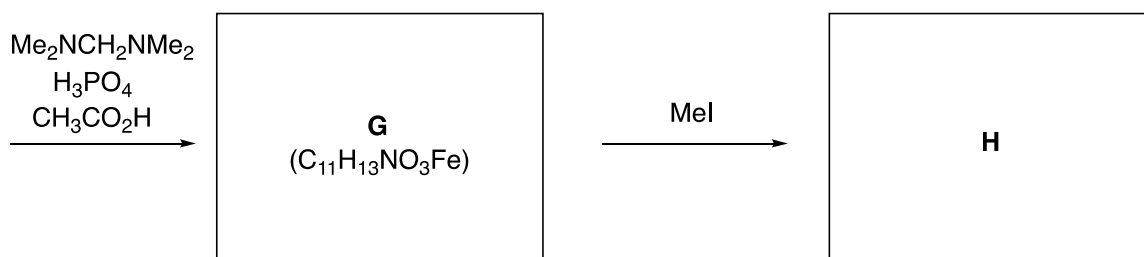
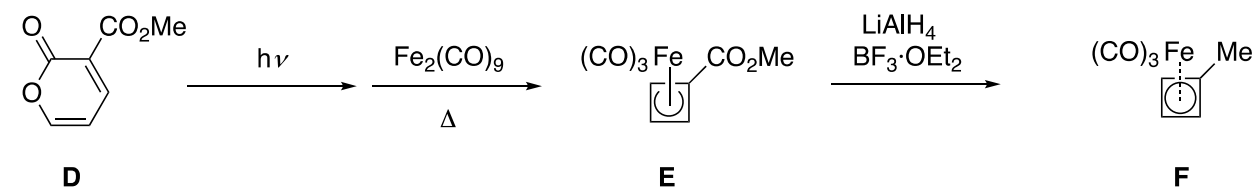
1. 아래 조건에서 사이클로뷰타다이엔에서 얻어지는 **A** 와 **B** 의 구조를 그려라. 철 착물은 반응물에서와 같은 방식으로 표기하여도 좋다.



2. 철 부분은 질산 세륨 암모늄 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 으로 처리하여 제거할 수 있다. 비록 [2+2]-고리첨가 반응은 일반적으로 허용되지 않지만, 여기서 생성되는 사이클로뷰타다이엔은 너무 반응성이 좋아서 알켄이나 알카인과 [2+2]-고리첨가 반응을 일으킨다. 아래 그림에서 **C**의 구조를 그려라. 여기서 입체화학을 표시할 필요는 없다.



3. 아래는 천연물 아스터리스크놀라이드(asteriscanolide) 합성의 일부분을 나타낸다.



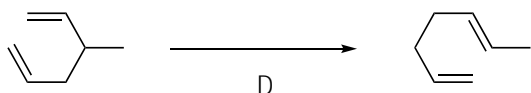
3-1. 화합물 D 와 다이메틸 아세틸렌다이카복실산(dimethyl acetylenedicarboxylate) 혼합물을 가열하여 얻어지는 방향족 화합물의 구조를 그려라.

3-2. G 와 염화합물 H 의 구조를 그려라. H 는 G 에서 I 를 만드는 과정의 중간체이다.

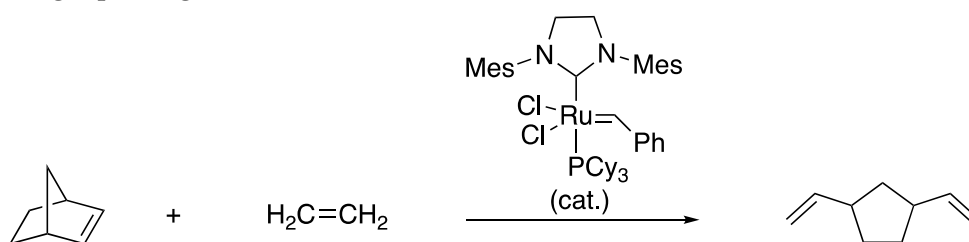
3-3. 네고리 화합물 J 의 구조를 그려라(입체화학은 표시하지 않아도 된다).

3-4. J 의 고리 열림 상호 교환 반응(metathesis)를 통해 K 가 형성되고, 연이은 코프 자리옮김반응으로 L 이 형성된다. 세고리 화합물 K 와 L 의 구조를 그려라(입체화학은 표시하지 않아도 된다). 코프 자리옮김 반응과 고리 열림 상호 교환 반응의 예는 아래 주어져 있다.

Cope rearrangement:

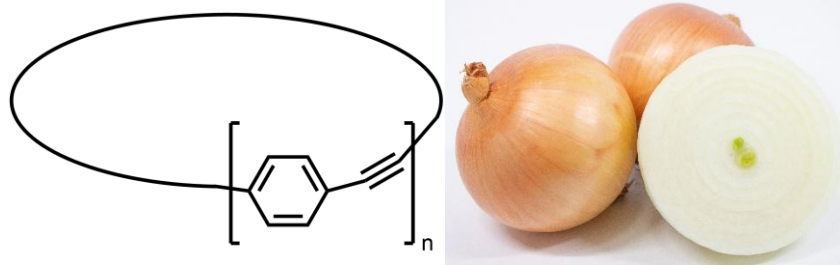


Ring-opening metathesis :

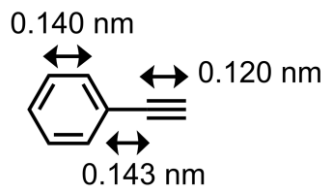


문제 28. 양파모양 복합체

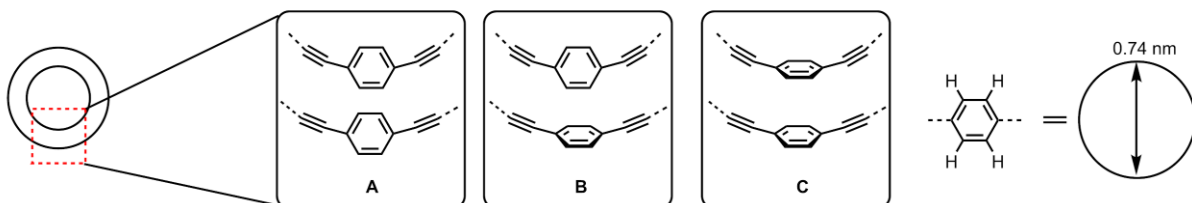
아래 보이는 것처럼 벤젠과 알카인이 번갈아 가며 연결되어 생기는 고리 화합물은 적절한 고리 크기로 짝을 맞추면 양파와 같이 동심형 복합체를 형성할 수 있다.



1. $n = 6$ 인 경우, 고리-모양 분자의 바깥 둘레 길이를 **계산하라**. 이에 필요한 결합 길이 값이 아래 주어져 있다. 벤젠 고리는 보통의 육각형으로 간주하라. 또한, 고리가 완전한 원이라고 가정하고 지름을 **계산하라**.

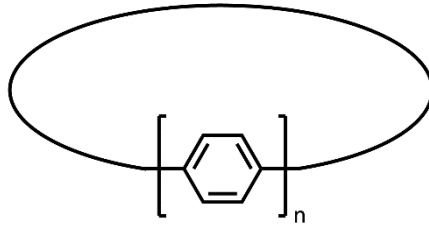


2. $n = 9$ 인 경우, 문항 1 에서와 같은 가정 하에 고리 둘레의 길이와 지름을 **계산하라**.
3. 고리 **1** ($n = 6$)과 고리 **2** ($n = 9$)는 클로로폼(chloroform) 용액에서 양파모양의 복합체를 형성할 수 있다. 이때 두 고리 사이의 폭을 **계산하라** (원자의 부피는 무시한다).
4. 아래 보여지는 A-C 중에서, 고리 평면의 수직 방향에서 보았을 때 벤젠 고리들이 가질 수 있는 가능한 모든 배열을 **골라라**. 여기서 벤젠 고리는 0.74 nm 의 지름을 갖는 원이라고 간주한다.

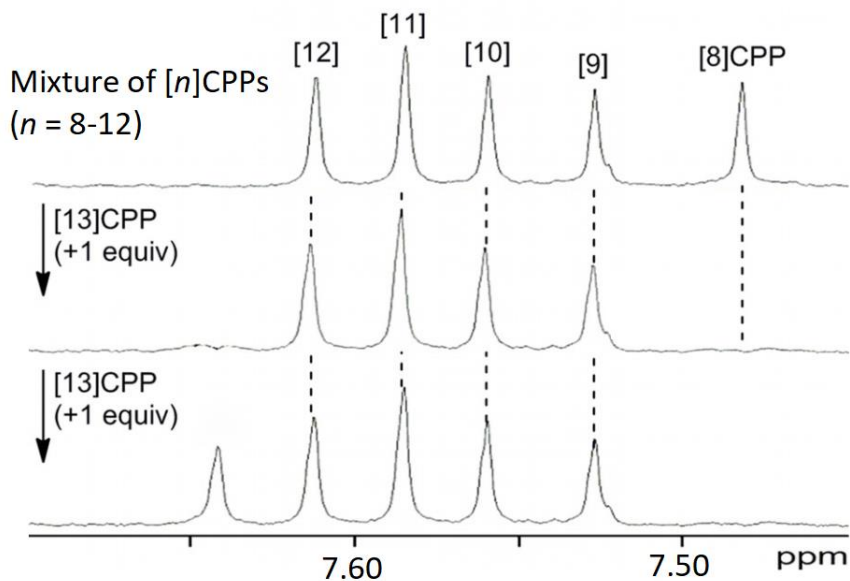


5. 1 이 2 안에 가뒤흐는 것처럼, C_{60} 도 고리 1 안에 가뒤흐질 수 있다. 1 과 2 의 경우와 비슷한 간격을 갖는다는 가정 하에 C_{60} 의 지름을 **가늠해 보시오**.

사이클로파라페닐렌(CPP)은 벤젠이 *para*-위치로 연결되면서 벤젠으로만 이루어진 고리 모양의 분자이다. 구성하는 벤젠의 수(n)에 따라 CPP 는 $[n]$ CPP 라고 명명한다. 양파 모양의 동심형 복합체를 형성하는 $[n]$ CPP 들의 조합이 있다.



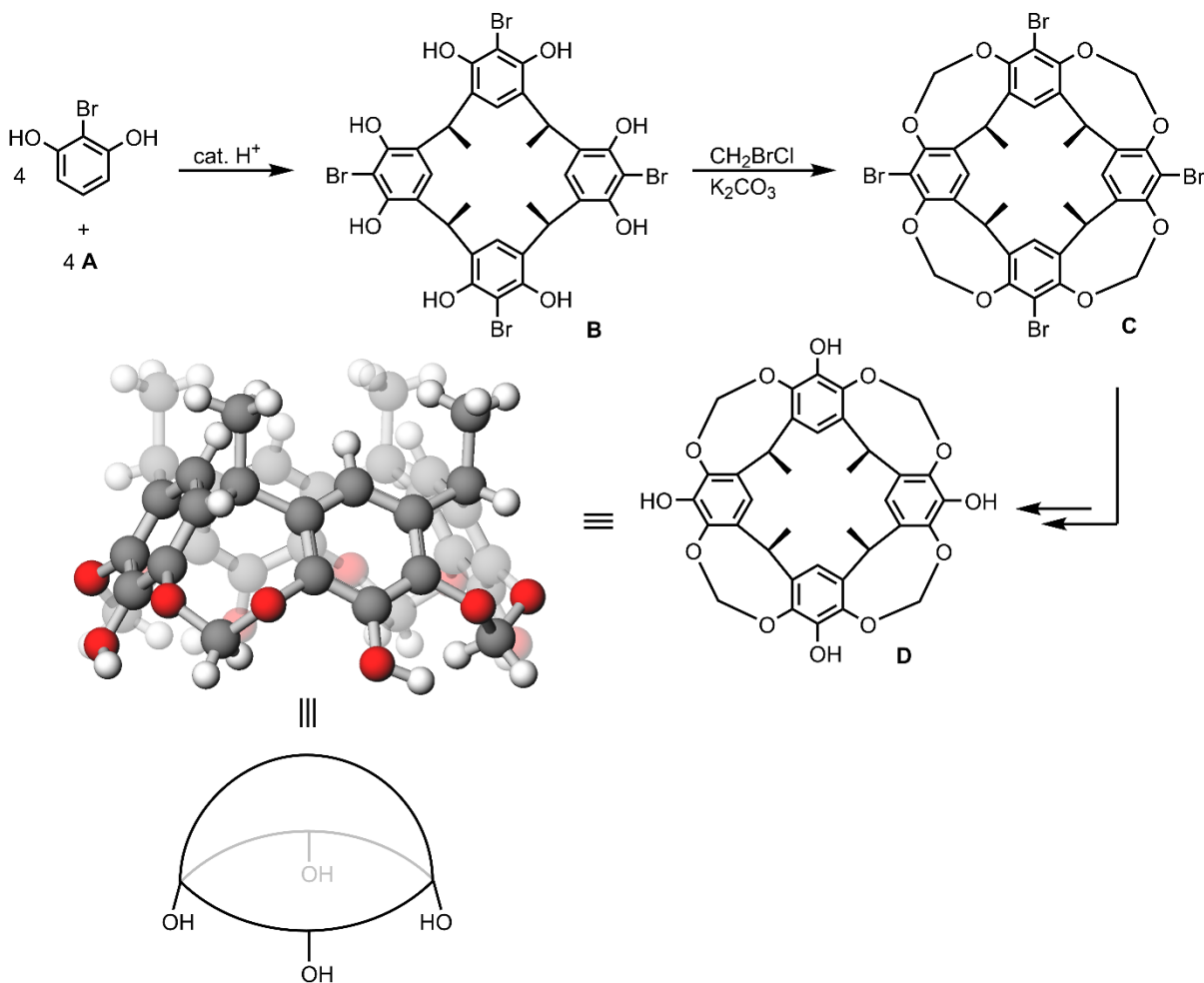
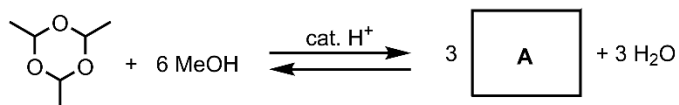
6. 323.15 K 의 중수소화 다이클로로에테인(deuterated dichloroethane)에서 $[6]$ CPP 가 $[11]$ CPP 에 가두어지는 과정의 자유 에너지는 $-18.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ 인 것으로 측정되었다. 중수소화 다이클로로에테인에 녹아 있는 $[6]$ CPP 용액과 $[11]$ CPP 용액 (각 용액의 농도는 $0.800 \text{ mmol L}^{-1}$)을 323.15 K 에서 같은 부피만큼 섞었을 때, 복합체를 이루지 않은 상태로 있는 $[6]$ CPP 의 농도를 계산하라. 이 경우 섞인 후의 혼합물은 균일 상태(homogeneous)였다.
7. 5 종류의 $[n]$ CPP ($n=8-12$)를 각각 같은 몰수 만큼 녹인 용액에 2 당량의 $[13]$ CPP 용액을 두 번에 나누어 첨가하였다. 아래는 이 과정의 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼 변화를 보여준다. 아래 구간 외에서 CPP 로부터 얻어지는 신호는 없었다. 처음 당량의 $[13]$ CPP 를 첨가했을 때 침전이 생기는 것을 관찰하였다. 여기 주어진 정보에 근거하여 (a)-(e) 중에 옳은 것을 모두 골라라.



- (a) $[^{13}\text{C}]\text{CPP}$ 가 $[^8\text{C}]\text{CPP}$ 를 포획하여 침전을 형성한다.
- (b) $[^{13}\text{C}]\text{CPP}$ 는 모든 $[n]\text{CPP}(n = 8-12)$ 와 정량적으로 복합체를 형성하여 침전을 만든다.
- (c) 약 7.64 ppm 에 새로 나타나는 피크는 $[^{13}\text{C}]\text{CPP}$ 와 $[^8\text{C}]\text{CPP}$ 가 형성하는 복합체의 피크이다.
- (d) 약 7.64 ppm 에 새로 나타나는 피크는 $[^{13}\text{C}]\text{CPP}$ 의 피크이다.
- (e) $[^{13}\text{C}]\text{CPP}$ 가 존재할 때, $[^8\text{C}]\text{CPP}$ 의 피크는 확연히 낮은 장(downfield)으로 이동하였다.

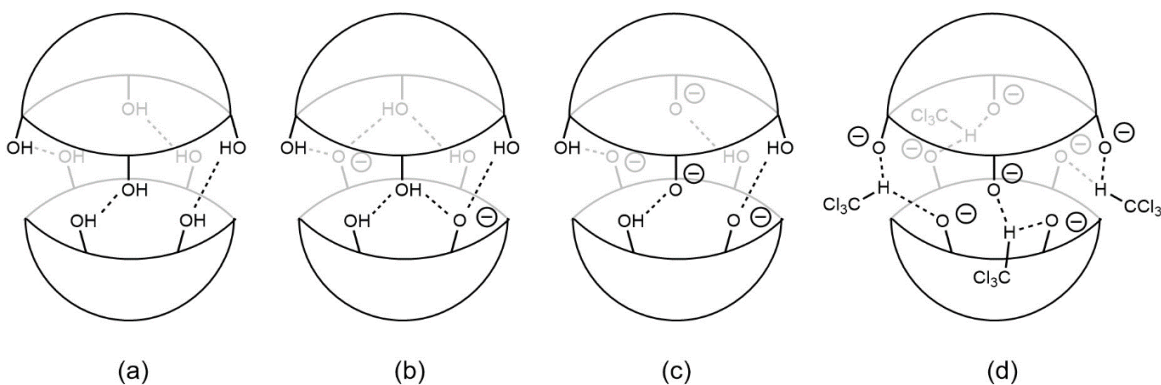
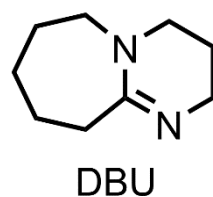
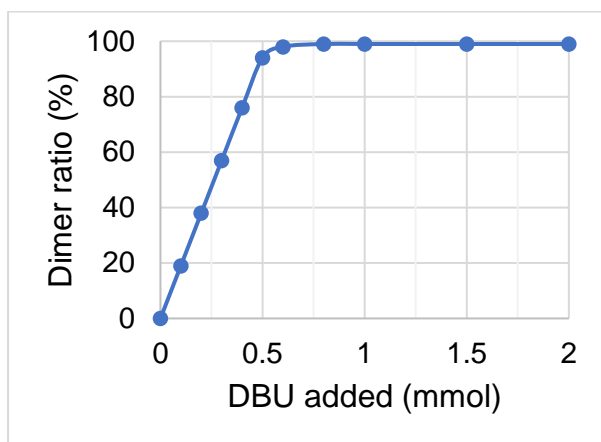
문제 29. 수소결합 캡슐

칼릭스[4]아렌은 아래와 같이 합성되는 사발 모양의 분자이다.



1. 중간체 **A** 의 구조를 그려라.
2. **C** 에서 **D** 로 변환하기 위한 가장 적합한 조건을 아래 중에서 골라라.
 - (a) *t*BuLi, then B(OMe)₃, then AcOH
 - (b) *t*BuLi, then B(OMe)₃, then H₂O₂/NaOH aq.
 - (c) BBr₃, then H₂O₂/NaOH aq.
 - (d) PMe₃, then H₂SO₄
 - (e) PMe₃, then H₂O₂ aq.
3. 클로로폼에 녹아있는 **D** 용액에 DBU(친핵성은 약하지만 강한 유기 염기; 구조는 아래

주어져 있다)를 넣어 주면 두 분자의 **D**가 수소 결합을 통해 응집체를 형성한다. 이합체 **D**에 가장 우세하게 있을 법한 수소 결합 네트워크를 (a) – (d) 중에서 골라라. 클로로폼에서 **D** 용액(0.25 mmol)에 DBU를 넣어주면서 생기는 이합체의 비율(%)을 보여주는 그래프를 참조하라.



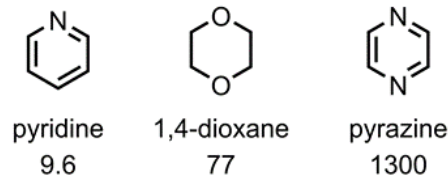
문항 3에 기술된 이합체 캡슐 **D** (주인)는 다른 분자(손님)를 포획할 수 있다. 용액 상에서 손님 분자의 포획과 방출은 가역적이다. 이 과정의 회합 상수 K 는 아래와 같이 주어진다.

$$K = \frac{[\text{용매}][\text{손님@주인}]}{[\text{용매@주인}][\text{손님}]}$$

여기서, 주인 **B**에 의해 손님 **A**가 포획된 것을 **A@B**로 표기하기로 한다. 상대적 회합 상수 K_{rel} 는 손님분자들이 공존하는 상태에서 자유롭게 있는 손님 분자와 포획된 손님 분자의 비율을 측정하여 구할 수 있다. 즉, K_{rel} 는 아래와 같이 주어진다.

$$K_{\text{rel}} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{용매}][\text{손님2@주인}]}{[\text{용매@주인}][\text{손님2}]} \bigg/ \frac{[\text{용매}][\text{손님1@주인}]}{[\text{용매@주인}][\text{손님1}]} = \frac{[\text{손님2@주인}][\text{손님1}]}{[\text{손님1@주인}][\text{손님2}]}$$

클로로폼에서 벤젠(손님 1)에 대한 몇 가지 손님 분자들의 K_{rel} 가 아래와 같이 주어져 있다.



충분한 양의 DBU가 있을 때, **D**는 정량적으로 이합체를 이룬다. 아래 질문들에서 자유 상태의 **D**는 무시한다.

4. 과량의 DBU가 있는 상태에서 **D**의 클로로폼 용액에 같은 몰수의 피라진(pyrazine)과 1,4-다이옥세인(dioxane)을 넣어주었다. 이 시스템이 평형상태에 도달했을 때, 자유롭게 있는 상태와 포획된 상태의 1,4-다이옥세인 비는 75:25인 것으로 밝혀졌다. **D**에 의해 포획된 피라진의 비율을 추정하라.

5. 벤젠을 포획한 **D**의 이합체 클로로폼 용액을 아래 조건 (a)와 (b)에 노출시켰다. 각 조건에서 캡슐의 구조와 벤젠 분자에 무슨 일이 일어나는지 (1)-(3) 중에 골라라.

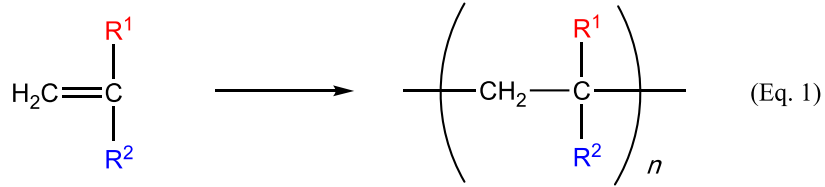
- (a) 염화 아세틸(acetyl chloride)과 피리딘 첨가
- (b) 클로로폼으로 희석

- (1) 캡슐이 분해되며 벤젠이 방출된다.
- (2) 캡슐과 벤젠이 모두 그대로 있다.
- (3) 캡슐은 그대로 있지만 벤젠이 방출된다.

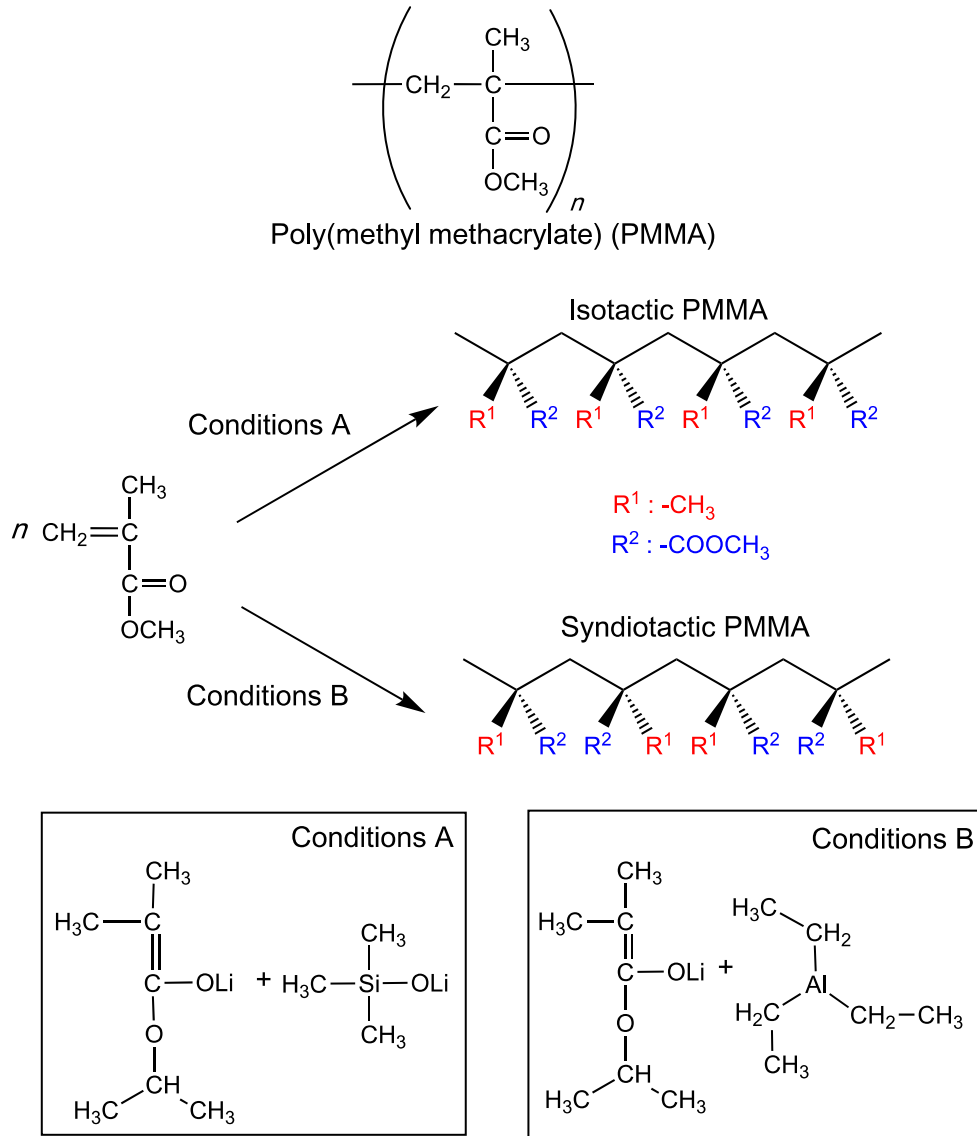
6. 문항 5에 사용된 것과 같은 용액을 K_2CO_3 와 CH_2BrCl 로 처리하였다 (*cf.* 이 문제 첫장에 있는 스킴에서 **B**→**C** 전환에 쓰인 것과 같은 조건이다). 여기에 벤젠보다 더 포획이 잘 되는 피라진을 넣어주었다. 그러나 포획된 벤젠과 피라진 사이의 교환은 관찰되지 않았다. 이 관찰을 설명하라.

문제 30. 고분자의 합성과 구조 분석

탄소-탄소 결합을 주사슬로 하는 고분자는 주로 바이닐 단량체를 사슬 중합시켜 합성한다. (Eq. 1).



고분자의 주사슬을 지그재그 형태로 놓았을 때, 모든 치환기 R¹ (또는 R²)가 같은 쪽에 있으면 '동일 배열(isotactic)'이라 하고, 주 사슬의 양쪽 방향에 번갈아 가며 있으면 '교대 배열(syndiotactic)'이라 한다. R¹ = -CH₃ 이고 R² = -COOCH₃ 인 고분자를 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)라고 한다. 동일 배열 PMMA 는 아래 스킴에서 조건 A 에서 얻어지고, 교대 배열 PMMA 는 조건 B 에서 얻어진다.



동일 배열과 교대 배열 PMMA 의 ^1H NMR 스펙트럼이 그림 1 에 있다.

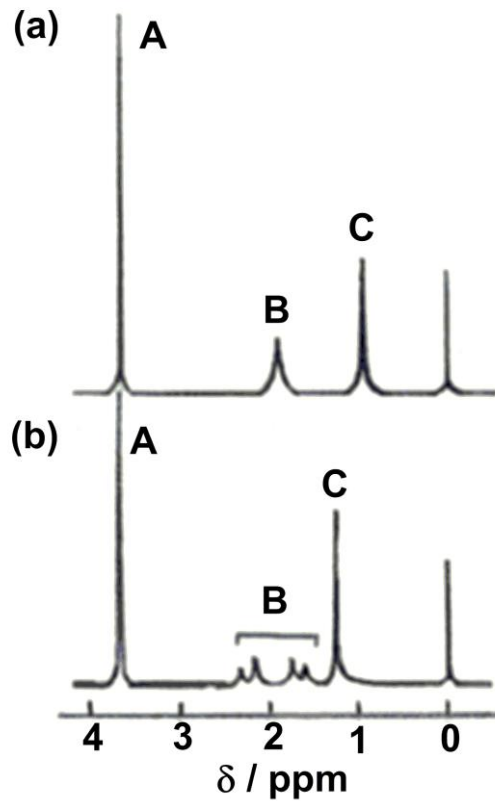
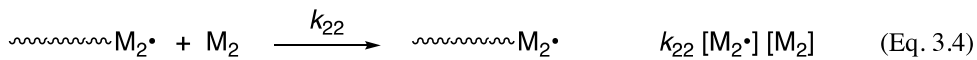


그림 1. 100°C CD_3NO_2 에서 얻어진 두 종류 PMMA 의 100 MHz ^1H NMR 스펙트럼.

1. 그림 1 에서, 피크 A, B, C 의 크기 비율은 3:2:3 이다. 각 피크에 해당하는 PMMA 의 수소들을 지정하라.
2. 그림 1 에서, 어느 ^1H NMR 스펙트럼이 동일 배열 PMMA 에 해당하는가? (a) 또는 (b) 중에서 골라라.

두 가지의 단량체 (M_1 과 M_2)로 이루어진 공중합체 중에서 M_1 과 M_2 가 무작위 순서로 되어 있는 것을 '랜덤 공중합체'라 하고, 두 가지 단량체가 교대로 배열되어 있는 것을 '교대 공중합체'라고 한다. 단량체 M_1 과 M_2 가 공중합될 때, 그 고분자의 조성은 M_1 과 M_2 의 (상대적인) 반응성에 의해 결정된다. 고분자 중합이 라디칼 반응으로 진행될 때, 고분자 사슬의 성장점에는 두 가지 활성종과 두 가지 단량체가 반응하는 것을 생각할 수 있다. 고분자의 성장점에 단량체가 첨가되는 반응으로 식 3.1-3.4 와 같은 네 가지 단량체-첨가 반응을 고려할 수 있다. 여기서 고분자의 성장점과 단량체 M_1 및 M_2 간의 반응은 고분자의 성장점에 있는 라디칼 종 ($M_1\cdot$ 과 $M_2\cdot$)에 따라 다르다고 가정한다. 고분자 성장점에서 라디칼 활성이 있는 종들과 단량체 M_1 및 M_2 의 농도들을 각각 $[M_1\cdot]$, $[M_2\cdot]$, $[M_1]$, $[M_2]$ 로 나타낼 때, 반응 3.1-3.4 의 반응 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다:



이 반응들은 반응성 사슬 끝이 한가지 단량체($M_1\cdot$ 또는 $M_2\cdot$)와 만나 반응 속도 상수 k 로 일어난다. M_1 과 M_2 가 소모되는 속도는 식 4.1 및 4.2 로 표현된다:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1\cdot] [M_2] + k_{22} [M_2\cdot] [M_2] \quad (\text{Eq. 4.2})$$

중합이 되는 동안 라디칼의 농도가 일정하게 유지되는 일정 상태(steady state)에서, 고분자 성장점의 활성종 $M_1\cdot$ 가 $M_2\cdot$ 로 바뀌는 속도와 $M_2\cdot$ 가 $M_1\cdot$ 으로 바뀌는 속도가 같다. 이런 조건에서 M_1 과 M_2 가 소모되는 속도의 비가 식 5 에 나타나 있다. 이때 $k_{11} / k_{12} = r_1$ 이고 $k_{22} / k_{21} = r_2$ 이다. 전파되는 각 사슬 말단의 반응성비(r_1 또는 r_2)는 그 전파되는 사슬 말단에 있는 단량체와 같은 종이 첨가되는 속도 상수와 다른 종이 첨가되는 속도 상수의 비로 정의된다. 이 비는 두 가지 단량체 중의 하나가 자라나는 고분자 사슬에서 서로 다른 단량체보다 같은 종의 단량체가 얼마나 더 잘 삽입될 수 있는가 하는 경향성을 나타내는 지표이다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \quad (\text{Eq. 5})$$

3. r_1 과 r_2 가 (1), (2), (3)과 같은 값을 갖는다면 각각 어떤 종류의 고분자가 얻어지겠는가? 두 가지 다른 단량체를 1:1 의 비율로 섞어서 고분자를 합성한다고 할 때, 그 고분자의 서열과 단량체-단위 비를 가장 잘 나타낸 것을 (a-g) 중에서 고르시오. 고분자에서 M_1 이 차지하는 분율(0 - 1.0)과 M_2 에 대한 M_1 의 초기 농도비 ($[M_1] / ([M_1] + [M_2])$; 0 - 1.0)를 각각 수직과 수평축에 표시하였을 때, 각 시스템에서 얻어지는 고분자의 특성을 가장 잘 반영한 것을 (A-F) 중에서 고르시오.

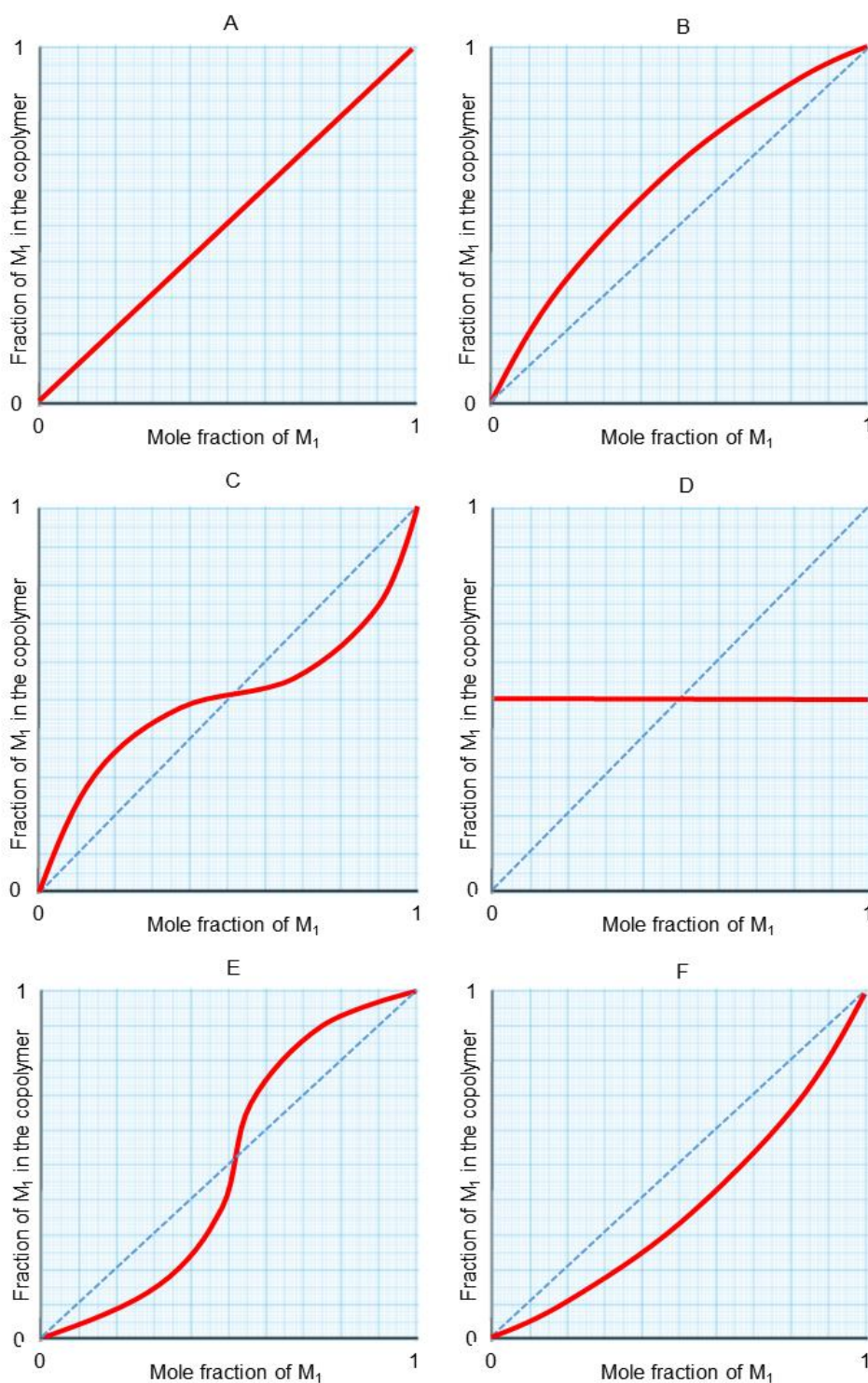
- (1) $r_1 = 1.0, \quad r_2 = 1.0$
 (2) $r_1 = 2.0, \quad r_2 = 0.50$
 (3) $r_1 = 0, \quad r_2 = 0$

고분자의 서열과 단량체-단위의 비율:

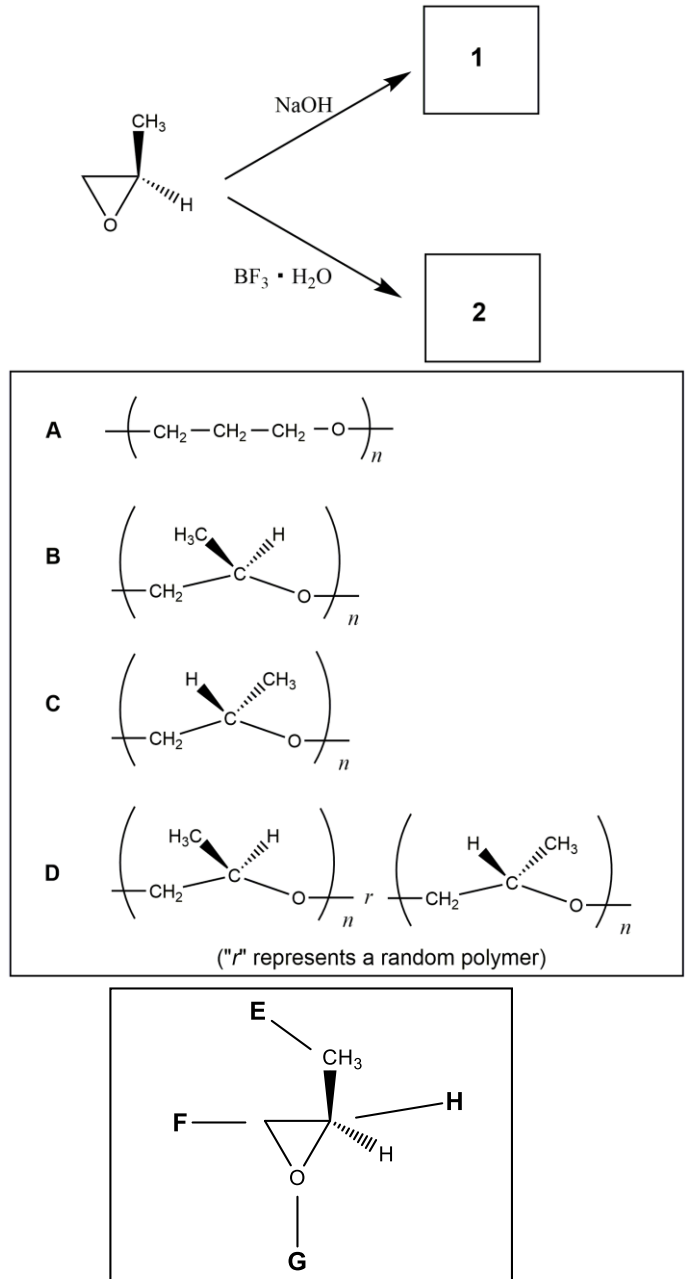
- a -----M₁-M₂-M₁-M₂-M₁-M₂-M₁-M₂-M₁-M₂-----
 b -----M₁-M₁-M₁-M₁-M₁-M₁-M₁-M₁-M₁-M₁-----
 c -----M₂-M₂-M₂-M₂-M₂-M₂-M₂-M₂-M₂-M₂-----
 d -----M₁-M₁-M₂-M₁-M₂-M₁-M₁-M₁-M₂-M₁-----
 e -----M₂-M₂-M₁-M₂-M₁-M₂-M₂-M₂-M₁-M₁-----
 f -----M₁-M₁-M₁-M₁-M₁-M₂-M₂-M₂-M₂-M₂-----
 g -----M₁-M₂-M₂-M₁-M₁-M₂-M₁-M₂-M₂-M₁-----

4. $r_1 = 0.50$ 이고 $r_2 = 0.50$ 일 때, 어떤 종류의 고분자가 얻어지겠는가? 수직축이 고분자의 M_1 분율(0 에서 1)이고 수평축이 M_2 에 대한 M_1 의 농도비(0 에서 1)일 때, 얻어지는 고분자의 특성을 나타내는 그래프를 고르시오.

문항 3 과 4 를 위한 그래프들



5. 단량체 반응성비 $r_1 = 0.40$ 과 $r_2 = 0.10$ 를 가진 두 가지 단량체 (M_1 과 M_2)를 라디칼 중합 개시제를 사용하여 중합시켜 공중합체를 합성하였다. 중합 초기 단계에서 50 mol%의 M_1 을 함유한 공중합체를 합성하기 위해서 M_2 와 함께 얼마나 많은 M_1 을 혼합해주어야 하는가? 두 단량체의 상대적인 M_1 mol%로 답을 하여야 한다.
6. 광학 활성을 가진 프로필렌 옥사이드에 a) NaOH(음이온 중합) 또는 b) 소량의 물과 BF_3 (양이온 중합)을 개시제로 넣느냐에 따라 얻어지는 고분자의 배열(configuration)은 달라진다. **1** 과 **2** 의 고분자 구조로 적합한 것을 (A – D) 중에서 골라라. 그리고 **1** 과 **2** 가 합성될 때 개시제가 반응하는 위치를 (E – H) 중에서 골라라.

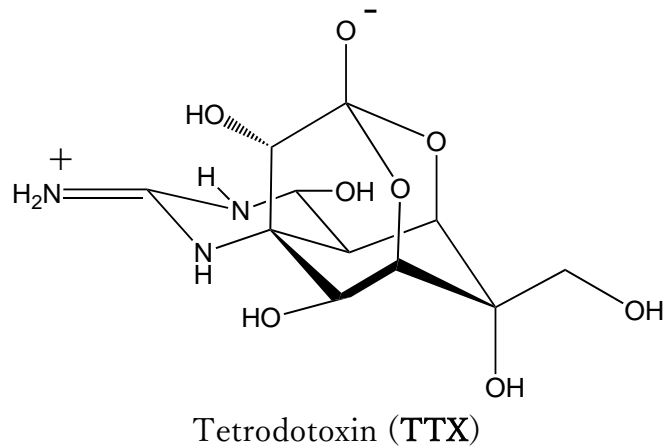


문제 31. 테트로도톡신의 전합성

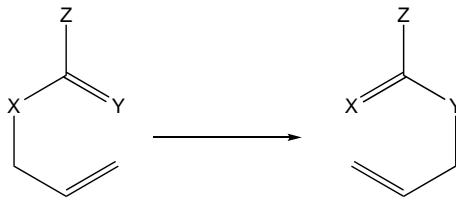
복어는 위협을 받았을 때 몸을 부풀리면서 상대를 위협하는 물고기인데, 매우 맛이 좋아 일본에서는 고급 음식으로 유통된다.



하지만, 복어는 매우 독성이 강한 물질인 테트로도톡신(TTX)을 함유하고 있어 매우 위험하다. TTX의 구조는 밝혀졌고, 이의 비대칭 합성도 이루어졌다.

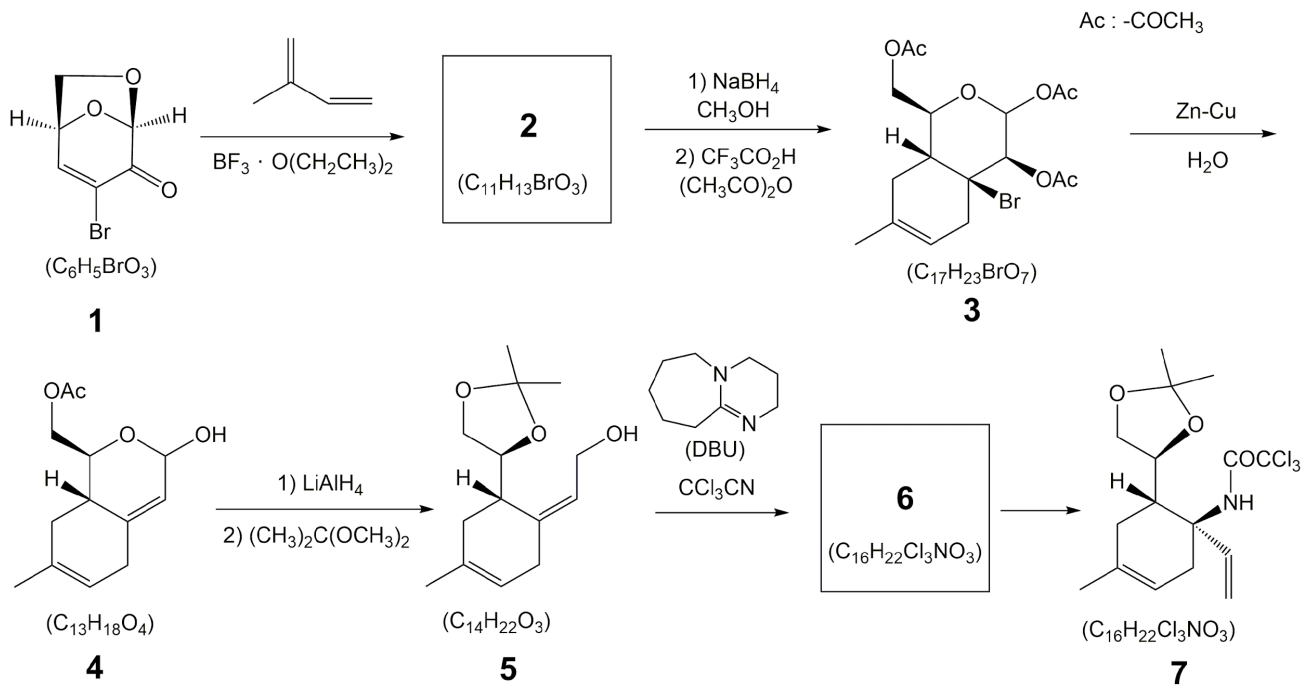


1. 화합물 **7** 은 아래와 같은 합성 경로를 통해 **1** 에서부터 합성되었다. 필요한 경우 입체화학을 명확히 표시하면서 **2** 와 **6** 의 구조를 그려라. 화합물 **7** 은 아래 스킴에서처럼 3-헤테로원자-1,5-다이엔 구조를 가진 화합물의 [3,3]-시그마 결합 자리 옮김 반응 생성물이다.

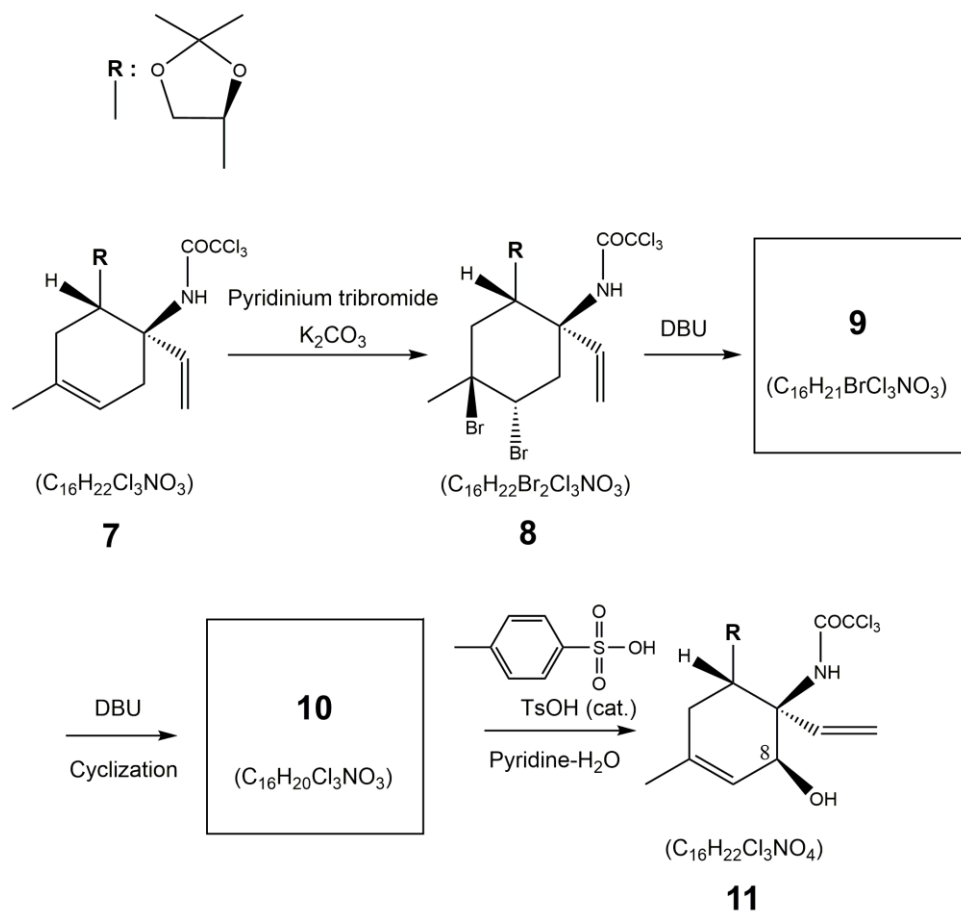


X = O, Y = NH

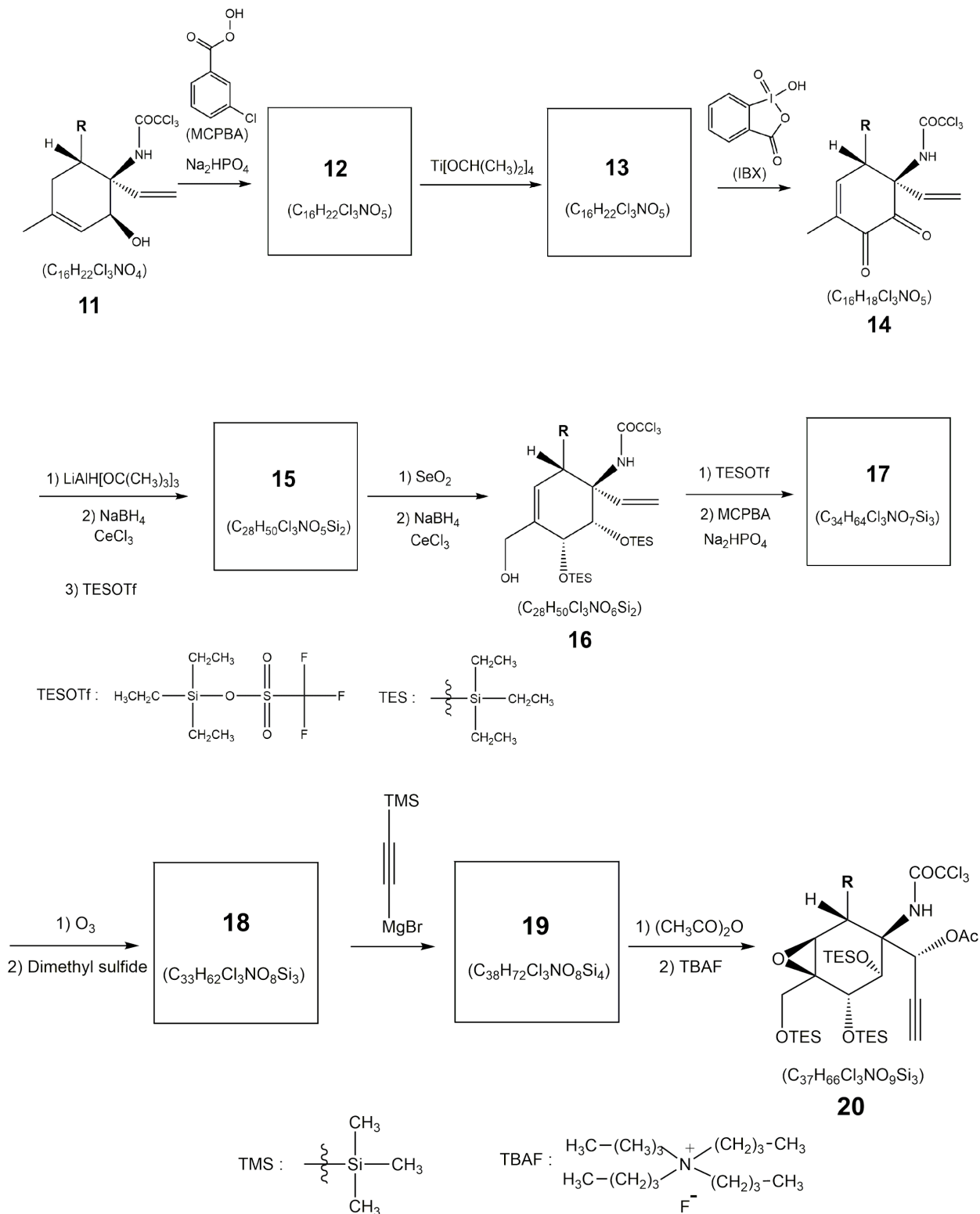
Scheme. [3,3]-시그마 결합 자리 옮김 반응



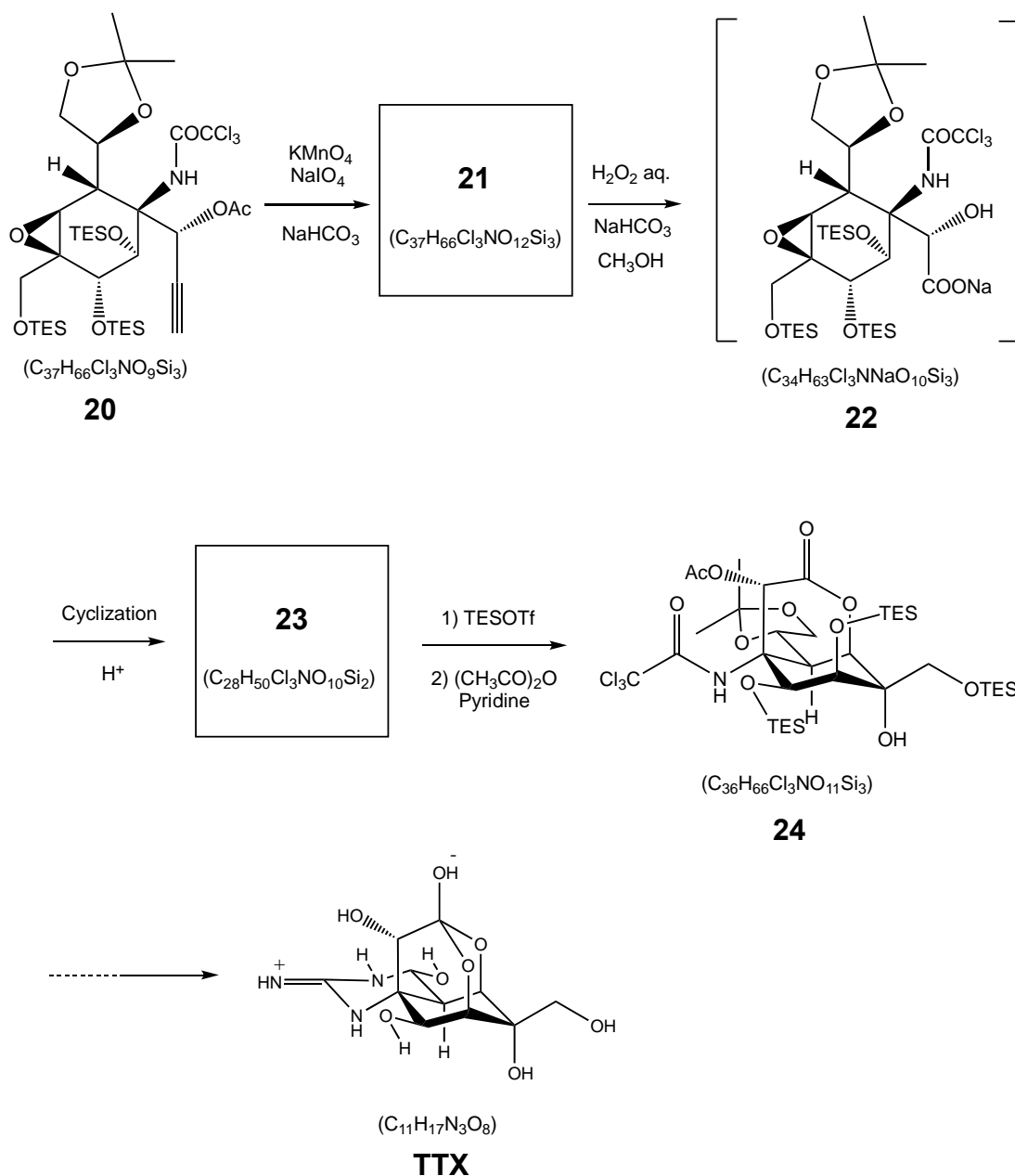
2. **11** 을 합성하기 위해 위치 선택적이면서 입체선택적인 방법으로 **7** 에 하이드록시기를 도입하였다. 필요하다면 입체화학을 명확히 표시하면서 **9** 와 **10** 의 구조를 그려라.



3. **TTX** 합성에 추가로 필요한 하이드록시기와 산소-기반의 작용기들은 고리 올레핀의 에폭시 반응, 알릴 알코올로의 이성질체화, SeO_2 를 이용한 알릴 위치 산화 반응, 그리고 또 한번의 에폭시화 반응을 이용하여 도입하였다. 아래 반응 스킴에서 필요하다면 입체화학을 명확히 표시하면서 12, 13, 15, 17-19 의 구조를 그려라.



4. **20** 에서 **24** 를 합성하는 과정에서, **22** 를 **23** 으로 바꿀 때 에폭사이드의 위치선택적 고리열림 반응이 일어난다. **TTX** 의 전합성은 구아니딘을 도입한 후 모든 보호기를 산성 조건에서 수화 반응으로 제거하면서 완성되었다. 알파-케토 산 유도체 **21** 과 고리화 반응 생성물 **23** 의 구조를 입체화학을 명확히 나타내면서 그려라.



**파트 II:
실험 과제**

실험 1. pH 미터를 이용한 비누화 속도 분석

목적

Esters 의 가수분해 반응은 매우 느리지만 촉매로 작용하는 산과 염기하에서는 매우 빠르게 된다. 전형적인 esters 의 가수분해반응은 비누를 만드는 지방과 오일의 비누화반응이다. 수산화소듐을 이용한 비누화반응에서 생성된 유기산이 수산화이온과 반응하므로 수산화이온이 소모된다. 수산화소듐을 이용한 Ethyl acetate 의 비누화 반응에서, 반응속도 v , 는 ethyl acetate 의 농도 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ 와 수산화이온의 농도 $[\text{OH}^-]$ 의 곱에 비례한다.

$$v = k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-]$$

여기서 k_2 는 2 차 반응의 속도상수이다.

만일 ethyl acetate 농도가 수산화소듐과 비교해 과량으로 존재할 때, ethyl acetate 농도는 반응 중 일정하다고 가정할 수 있다. 이 같은 조건에서 반응은 유사 1 차 반응이 되고 반응속도상수 k'_1 은 다음과 같이 된다.

$$k'_1 = k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5],$$

반응속도 v 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v = k'_1[\text{OH}^-]$$

따라서 반응속도상수 k'_1 과 k_2 는 시간에 따른 수산화 이온의 농도변화를 측정하여 구할 수 있다. 이 실험에서는 ethyl acetate 의 비누화과정에 수산화이온의 농도를 pH 미터를 이용하여 모니터링하고 결과를 분석하여 반응속도상수를 결정할 것이다.

시약

화합물	이름	상태	GHS 코드
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Ethyl acetate	액체	H225, H320, H332, H335, H336
NaOH	Sodium hydroxide 수용액	액체	H315, H318, H371
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$	Potassium hydrogen phthalate 수용액 (pH = 4 표준용액)	액체	해당사항 없음
KH_2PO_4	Potassium dihydrogen phosphate 수용액 (pH = 7 표준용액)	액체	H320
Na_2HPO_4	Disodium hydrogen phosphate 수용액 (pH = 7 표준용액)	액체	H320

Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O*	Sodium tetraborate 수용액 (pH = 9 표준용액)	액체	H360
NaHCO ₃	Sodium hydrogen carbonate 수용액 (pH = 10 표준용액)	액체	Not applicable
Na ₂ CO ₃	Sodium carbonate 수용액 (pH = 10 표준용액)	액체	H318, H332, H335, H336

* 만일 학생이 pH = 9 인 표준용액을 사용하는 경우 멘토가 준비한다. 그렇지 않은 경우 pH = 10 표준용액을 사용해야 한다.

유리기구 및 장치

부피플라스크 (2 개; 100 mL),
 마개가 있는 삼각플라스크 (2 개),
 부피피펫 (2 개; 25 mL),
 부피피펫 (1 개; 2 mL),
 피펫 (1 pc),
 교반막대 (1 pc),
 시계 (1 대),
 pH 미터 (1 대),
 수조 (1 대),
 온도계 (1 대),
 교반기 (1 대),
 정밀 전자저울 (1 대) [측정 정확도: 0.1 mg].

실험 과정

에틸 아세트테이트(ethyl acetate) 수용액 제조

1. 증류수 (약 50 mL)을 부피플라스크(100 mL)에 넣고 정밀 전자저울로 무게를 잰다.
2. 약 90 mg 의 ethyl acetate 를 증류수가 들어있는 부피플라스크에 넣고 마개로 플라스크로 즉시 막는다.
3. 질량 증가를 기준으로 ethyl acetate 의 질량을 기록한다.
4. 표시된 선까지 증류수를 첨가하여 100 mL 를 만들고 섞는다.
5. 부피 피펫을 이용하여 ethyl acetate 수용액 25 mL 를 삼각플라스크로 옮긴다. 교반막대를 넣고 마개를 이용하여 플라스크를 막은 뒤 30 °C 수조에 넣어 용액의 온도를 일정하게 유지한다.

NaOH 수용액 준비

1. 약 50 mL 증류수를 100 mL 부피 플라스크에 넣는다.
2. 부피 피펫을 이용하여 0.05 mol L⁻¹ NaOH 수용액 2 mL 를 부피 플라스크에 넣은 뒤 증류수를 표시된 선까지 첨가하여 100 mL 용액을 만든다.
3. 부피 피펫을 이용하여 NaOH 수용액 25 mL 를 삼각플라스크에 넣고, 마개로 플라스크를 막은 뒤, 30 °C 수조에 넣어 용액의 온도를 일정하게 유지한다.

pH 미터 보정

pH 미터를 3 개의 다른 pH 표준용액을 이용하여 보정한다.

비누화

1. 항온 수조에 있는 ethyl acetate 수용액이 담긴 삼각 플라스크를 저어준다.
2. NaOH 수용액 25 mL 를 빠르게 넣고, 마개로 플라스크를 막은 뒤 초시계로 시간을 쟀다.
3. 3 분 후, 온도계와 pH 미터 전극을 삽입한다.
4. 용액의 온도와 pH 값을 5 분 단위로 60 분 동안 측정한다.

토의

pH와 반응속도와의 관계

$v = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k'_1[\text{OH}^-]$ 를 시간 $t=0$ 에서 $t=t$ 까지 적분하면

$$-\ln \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} = k'_1 t$$

여기서 $[\text{OH}^-]_0$ 수산화소듐의 초기 농도, $[\text{OH}^-]$ 는 시간 t 에서의 수산화소듐의 농도이다. 상용로그로 나타내면 위 식은 다음과 같다.

$$-\log \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} = \frac{1}{2.303} \times k'_1 t.$$

위 식은 다음과 같이 변환된다.

$$-\log[\text{OH}^-] + \log[\text{OH}^-]_0 = \frac{1}{2.303} \times k'_1 t \quad (\text{a})$$

30 °C 에서 $[\text{OH}^-] = \text{pH} - 13.833$ 이므로, 식 (a)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(\text{pH})_0 - \text{pH} = \frac{k'_1}{2.303} \times t$$

또는:

$$\text{pH} = -\frac{k'_1}{2.303} \times t + (\text{pH})_0.$$

여기서, $(\text{pH})_0$ 와 pH 는 각각 반응 전과 시간 t 에서의 pH 값이다.

분석

1. 준비한 ethyl acetate (C_1) 수용액과 희석된 NaOH (C_2) 수용액의 농도를 계산하시오.

C_1 [mol L ⁻¹]	C_2 [mol L ⁻¹]

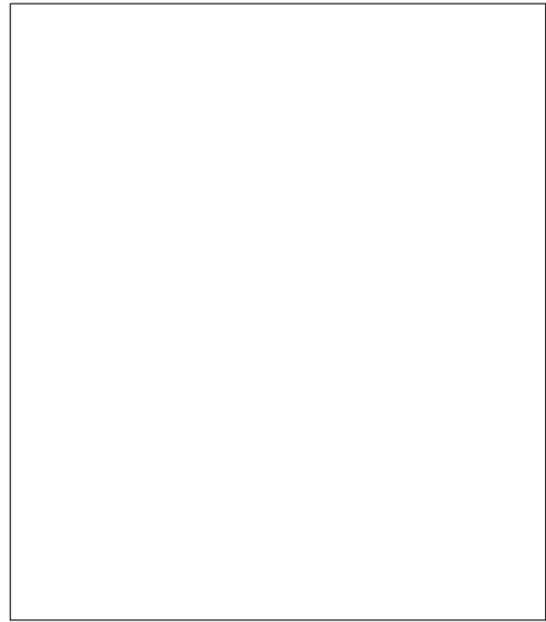
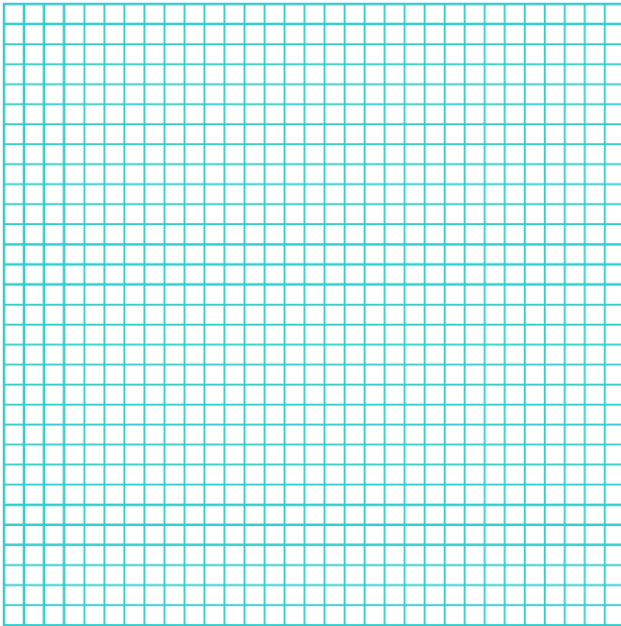
2. ethyl acetate with NaOH 를 이용한 ethyl acetate 비누화 반응식을 쓰시오.

--

3. 용액의 온도와 pH 값을 기록하시오.

시간 (minutes)	온도 (°C)	pH	시간 (minutes)	온도 (°C)	pH

4. x 축을 시간으로 y 축을 pH 값으로 하여 결과를 표시하고, 기울기로부터 k_1 을 구하시오. 단위를 표시하시오.



5. k_2 를 구하시오. 주어진 두 수용액의 농도가 낮으므로 혼합 후 용액의 부피는 각 용액의 부피 합과 같다고 가정할 수 있다.

6. 기질의 농도가 초기농도와 비교하여 $1/2$ 이 될 때의 시간을 반감기라 하고, $t_{\frac{1}{2}}$ 로 표시한다. 반감기 $t_{\frac{1}{2}}$ 를 구하시오.

실험 2. 동시 산-염기 적정

서론

유리의 원료인 탄산소듐은 염화소듐 수용액에 암모니아를 흡수시킨 후 이산화탄소를 통과시켜 얻은 탄산수소소듐을 열분하여 생산한다. 탄산소듐은 이산화탄소와 비누, 종이, 섬유 생산에 중용한 화합물인 수산화소듐 수용액을 반응시켜 얻기도 한다.

이 실험에서는 다른 염기도를 가지는 두 전해물질의 농도를 동시에 측정하기 위해 다른 적정 (Warder 방법) 이 사용된다. 특히 수산화소듐($pK_a > 13$)와 탄산소듐($pK_{a1} = 6.35$, $pK_{a2} = 10.33$) 혼합용액에서 전해질의 질량을 2 개의 지시약을 사용하여 결정할 것이다.

화합물

물질	이름	상태	GHS 코드
HCl	염산	수용액	H301, H314, H318, H330, H331, H334, H370, H372, H400
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	페놀프탈레인	에탄올 용액	H225, H320, H335, H336, H341, H351, H372, H373
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	메틸오렌지	수용액	-
NaOH	수산화소듐	수용액	H314, H318, H370, H402
Na ₂ CO ₃	탄산소듐	수용액	H332, H318, H335, H336

유리기구 및 장비

- 부피 피펫 1 개, 20 mL 피펫 (피펫필러 포함)
- 뷰렛 1 개, 25 mL
- 마개가 있는 삼각 플라스크 2 개(HCl 표준용액, 미지 염기성 용액), 300 mL
- 플라스틱 용기 1 개(용액 상태 화학폐기물 용), 1 L
- 피펫과 피펫벌브 2 개(지시약 *a* 와 *b* 용)
- 적정 플라스크 5 개, 100 mL
- 삼각플라스크 1 개 (HCl 표준용액을 뷰렛으로 옮김용), 50 mL
- 전송 깔때기 Transfer funnel 1 개
- 뷰렛 클램프가 있는 실험실 스탠드 1 개

시약

- 0.1 mol L⁻¹ HCl 표준 수용액
- NaOH 와 Na₂CO₃ 를 함유한 미지 염기성 용액
- 지시약 *a*: 페놀프탈레인 에탄올 용액
- 지시약 *b*: 메틸오렌지 수용액
- 증류수

실험과정

- (1) 20 mL 부피피펫을 사용하여 20.00 mL 의 미지 염기성 용액을 100 mL 적정플라스크에 **옮긴다**. 지시약 ***a*** 를 **첨가한다**. 용액의 색이 붉은 보라색이 될 것이다. HCl 표준용액을 뷰렛에 넣고 미지 염기성 용액을 **적정한다**. 염기성 용액이 열린 분홍색이 되면 첫번째 당량점에 도달한 것이다. 이때의 부피 (V_a)를 **기록하시오**.
- (2) 지시약 ***b*** 를 열린 분홍색 수용액에 **넣는다**. 용액의 색이 노란색이 될 것이다. HCl 표준용액을 사용하여 용액이 열린 오렌지색이 **될때까지** 적정한다. 수용액이 열린 오렌지이 되면 두번째 당량점에 도달한 것이다. 이 때의 부피 (V_b ; 첫번째 당량점부터 두번째 당량점까지의 부피)를 **기록하시오**.

필요한 경우 적정단계 (1)과 (2)를 반복하시오.

결과

적정단계 (1)

No.	V_{final} (mL)	V_{initial} (mL)	V (mL)
1			
2			
3			
4			
5			
부피 V_a			

적정단계 (2)

No.	V_{final} (mL)	V_{initial} (mL)	V (mL)
1			
2			
3			
4			
5			
부피 V_b			

질문

1. 적정단계 (1)에서 중화반응에 대한 2 개의 화학방정식을 **작성하시오**.

- 적정단계 (2)에서 중화반응에 대한 화학방정식을 작성하시오.
- 위 적정에서 미지의 염기성 용액 1 L 에 있는 NaOH 와 Na_2CO_3 의 질량을 계산하시오.

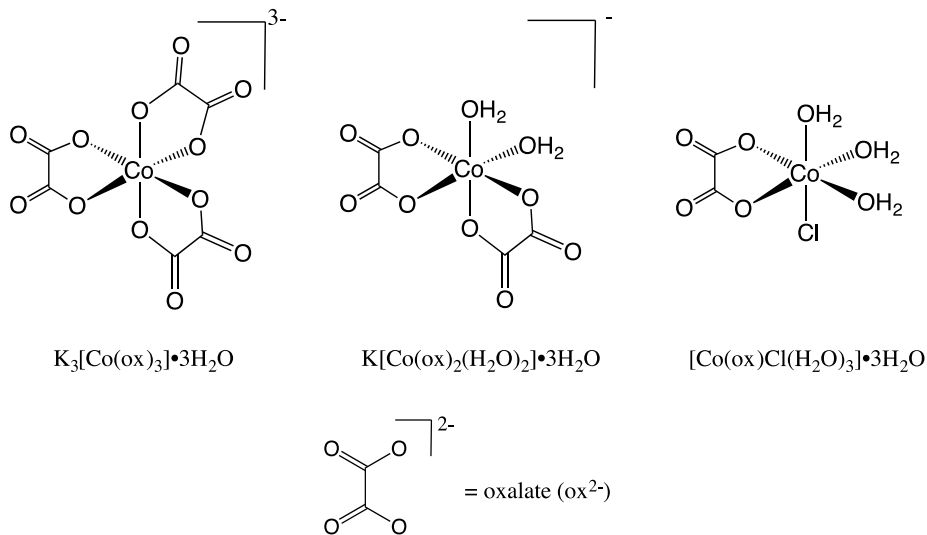
	질량 (g)
NaOH	
Na_2CO_3	

계산:

- 미지의 염기성 용액에 대해 예상되는 pH 적정곡선을 그리시오.

실험 3. 코발트(III) 옥살레이트 착물의 합성과 분석

코발트는 철 족의 원소에 속하는 은백색의 강자성 금속이다. 철에 비해 쉽게 산화되지 않고 산과 염기에 의해 부식이 적기 때문에 코발트와 니켈, 크로뮴, 몰리브덴 및 기타 금속의 합금은 절삭 기구 및 고급 재료 가위와 같은 고급 재료등의 내마모성이 필요한 장비에 이용된다. 코발트는 비타민 B12 의 중심 금속 이온이므로 미량의 생물학적 필수 원소 중 하나이다. 코발트의 가장 일반적인 산화 상태는 +2 와 +3 이다; 이 산화 상태의 코발트 이온은 6-배위의 팔면체 구조의 착물을 형성한다. 이 문제에서 옥살레이트 이온이 코발트 이온에 배위된 코발트(III) 옥살레이트 착물이 합성된다. 염화 코발트(II)를 과산화 수소로 산화시킨 후, 옥살산으로 처리하여 녹색의 코발트(III) 옥살레이트 착물을 얻는다. 아래에는 이 착물의 가능한 세 가지의 화학식이 제시되어 있다:



본 실험에서 합성된 코발트(III) 옥살레이트 착물에 배위된 옥살레이트 리간드의 수는 금속 착물을 산으로 분해한 후 과망간산 포타슘 ($KMnO_4$) 수용액으로 적정하여 결정할 수 있다. 코발트(III) 옥살레이트 착물은 빛에 민감하며, 가시광선이나 자외선에 노출되면 녹색에서 황갈색으로 서서히 분해된다. 따라서 용액에서 샘플을 다룰 때 주의를 기울여야 한다. 이 실험에서 용액이 준비된 후 바로 측정을 수행하면 이 효과는 무시할 수 있다.

시약

물질	시약명	상태	GHS 코드
[CoCl ₂] \cdot 6H ₂ O	Cobalt(II) chloride hexahydrate	고체	H315, H319, H301, H334, H341, H351, H361, H335, H317
H ₂ SO ₄ (aq), 6 M	Sulfuric acid	수용액	H314, H318, H330, H402, H370, H372
K ₂ C ₂ O ₄ \cdot H ₂ O	Potassium oxalate monohydrate	고체	H301, H312
Na ₂ C ₂ O ₄	Sodium oxalate	고체	H319
H ₂ O ₂ (aq), 30 %	Hydrogen peroxide solution	수용액	H272, H314, H318, H302, H312, H331, H351, H401, H370, H372
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	액체	H225, H320
KMnO ₄ (aq), ca. 0.02 M	Potassium permanganate	수용액	H272, H314, H318, H302, H341, H361, H335, H400, H410, H372
C	Activated carbon	분말	NA

유리용기 및 장비

- 삼각 플라스크, 100 mL (2), 50 mL (1), 25 mL (3)
- 파스퇴르 피펫 및 고무 피펫용 밸브
- 핫 플레이트
- 눈금 실린더, 25 mL
- 수조
- 얼음 수조
- 원뿔형 깔때기 및 여과지
- 진공 여과용 유리 필터
- 진공 여과 세트 (스탠드, 플라스크 고정 클램프, 흡인기, 여과 플라스크 또는 병, 여과용 고무 어댑터)
- 뷰렛 (25 mL) 및 스탠드
- 용액을 뷰렛으로 옮기는 작은 깔때기

실험 방법

A. 코발트(III) 옥살레이트 착물의 합성

1. 2.4 g의 $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 와 5 mL의 H_2O 를 100 mL 삼각 플라스크에 **넣고**, 혼합물을 70 °C 까지 **가열하여** 고체를 용해시킨다.
2. 다른 100 mL 삼각 플라스크에 1 g의 $[CoCl_2] \cdot 6H_2O$ 를 **넣고**, 3 mL의 H_2O 를 넣어 용해시킨다. 이후, 약 0.02 g의 활성탄 분말을 **넣은 후** 1.0 mL의 30% 과산화 수소를 가한다.
3. 1 단계의 용액을 2 단계의 용액에 **넣고**, 70 °C의 수조에서 교반하면서 혼합물을 **가열한다**. 혼합물은 거품을 내기 시작할 것이다. 약 15 분간 더 가열하고 교반시키면 거품은 가라 앉고 붉은색의 용액은 점점 짙은 녹색으로 변한다.
4. 진공 여과를 통해 활성탄을 **제거하고** 짙은 녹색 용액을 얻기 위해 소량의 물로 **씻는다**. 여과액을 50 mL 삼각 플라스크로 **옮긴다**.
5. 여과액에 10 mL의 에탄올을 **가한다**. 녹색의 침전물이 생성된다. 침전을 수월하게 하기 위해 0.5 시간 동안 얼음 수조에서 플라스크를 **식힌다**.
6. 진공 여과를 이용해 침전물을 **분리하고** 소량의 물-에탄올 (50/50, v/v) 용액으로 **씻는다**.
7. 얻은 결정을 두 장의 여과지 사이에 두어 **자연 건조하거나 건조한다**.
8. 깨끗한 빈 바이알 (샘플 용기)의 **무게를 측정하고** 용기에 건조된 결정을 **넣어** 얻어진 코발트 옥살레이트 착물 결정의 **무게를 측정한다**.

B. 코발트 옥살레이트 착물의 분석

B-1. $KMnO_4$ 수용액의 표준화 (약 0.02 M)

$KMnO_4$ 수용액 (약 0.02 M)을 25 mL 뷰렛으로 **옮긴다**. 약 50 mg의 $Na_2C_2O_4$ 를 정확하게 재어 100 mL의 삼각 플라스크에 넣은 후, 20 mL의 물과 5 mL의 6 M 황산 용액을 **가한다**. 플라스크를 뜨거운 수조에서 약 80 °C로 **따뜻하게 한다**. 이 옥살산 용액을 $KMnO_4$ 수용액으로 **적정한다**. 혼합물이 연 분홍색으로 변하고 약 1 분정도 색이 유지되면 적정의 종말점에 도달한 것이다. 적정 동안 사용된 $KMnO_4$ 수용액의 양을 **기록하고** 물 농도를 **결정한다**.

B-2. 코발트 옥살레이트 착물의 분석

1. 실험 A에서 합성한 코발트 옥살레이트 착물 약 20 mg의 무게를 정확하게 **측정하고** 100 mL 삼각 플라스크에 **넣는다**. 이 삼각 플라스크에 20 mL의 물과 5 mL의 6 M 황산 용액을 **가한다**. 삼각 플라스크의 혼합 용액을 뜨거운 수조에서 약 80 °C로 유지시키며 **따뜻하게 한다**.
2. 따뜻한 삼각 플라스크의 용액을 B-1에서 표준화된 $KMnO_4$ 수용액으로 **적정한다**. 종말점은 실험 B-1과 같은 방법으로 결정된다. 적정에 사용된 $KMnO_4$ 수용액의 양을 **기록한다**.

질문

1. 실험에서 얻은 다음 데이터의 값을 써라.

1-1. A 에서 얻은 착물 결정의 무게. _____ g

1-2 B-1 에 사용된 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 의 무게. _____ g

1-3 B-1 의 적정에 사용된 (허용된) KMnO_4 수용액의 부피. _____ mL

1-4 B-1 에서 KMnO_4 수용액의 농도. _____ mol L⁻¹

1-5 B-2 에서 분석된 코발트 옥살레이트 착물의 무게. _____ g

1-6 B-2 에서 적정에 사용된 (허용된) KMnO_4 수용액의 부피. _____ mL

2. B-1 에 사용된 반응의 화학 반응식을 써라.

3. 코발트 옥살레이트 착물에 대한 옥살산 이온의 비율 (중량 %, wt%)을 구하라. 그리고 합성된 코발트 옥살레이트 착물이 다음 조성 중 하나를 갖는다고 가정하고, 코발트 이온과 옥살레이트 리간드의 조성 비를 결정하라.

- tris complex: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- bis complex: $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- mono complex: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

옥살산 이온의 중량 % _____ %

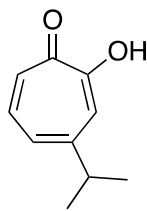
코발트 이온 대 옥살레이트 리간드 조성 비 _____ :

4. 원시 코발트 물질 ($[\text{CoCl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)에 기반한 착물의 수율을 구하라.

착물의 수율 _____ %

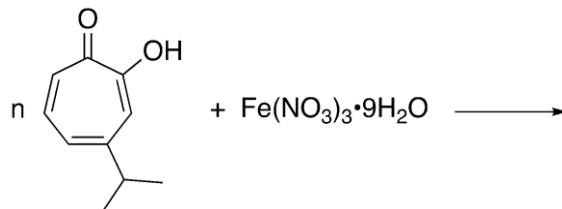
실험 4. 히노키타인; 진홍색 천연물 합성

기초 및 응용 화학의 관점에서 7 각 고리 시스템에 바탕을 둔 비-벤젠계 방향족 화합물은 여러 해 동안 널리 연구되었다. 그 한 예로 '히노키틴(hinokitin)'로도 알려진 4-아이소프로필트로폴론을 들 수 있는데, 이 화합물은 *Chamaecyparis obtuse* var. *formosana* (타이완 히노키) 나무의 추출액에서 최초로 분리되었다. 히노키틴은 화장품, 선크림, 구강 치료 제품 등에 사용된다. 최근에 히노키틴은 세포의 내부 또는 외부로 철 수송을 복원하는 기능도 가지고 있다는 것이 알려져, 특정 유전자 질병을 치료하는데 쓰일 수 있다는 가능성도 있다.



Hinokitiol

히노키틴의 철 착물은 '히노키타인(hinokitin)'으로 알려져 있는데, 타이완 히노키, 투자 돌라브라타(*Thuja dolabrata*), 투좁시스 돌라브라타(*Thujopsis dolabrata*) 등의 나무속에서 발견된다. 이 실험에서는 히노키틴과 질산 철(III) 수화물에서 시작하여 히노키타인을 합성할 것이다.



시약

시약	이름	상태	GHS 코드
C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Hinokitiol	Solid	H302, H361
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Iron(III) nitrate nonahydrate	Solid	H272, H315, H319, H402, H412
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	Liquid	H225, H320
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Ethyl acetate	Liquid	H225, H320, H332, H335, H336
SiO ₂	Silica gel	Solid	H351, H402
	Sea sand	Solid	

유리용기 및 장비

- 2 바이알 (20 mL)
- 1 시약주걱
- 1 저울 (0.001 g)
- 2 무게측정용 종이
- 1 자석 교반기
- 1 자석 젓개 (소형)
- 4 파스퇴르 피펫
- 1 거름 깔때기(소형)
- 1 거름 종이
- 1 거름 플라스크
- 1 흡인기
- 1 실험실용 스탠드
- 1 보스헤드 클램프 (bosshead and clamp)
- 1 잠금꼭지가 달린 칼럼관 (내경: 12 mm)
- 1 비이커 (100 mL)
- 2 삼각 플라스크 (100 mL)
- 2 깔때기
- 흡수솜
- 1 유리막대
- 1 가지모양 플라스크
- 1 회전 증발기

실험과정

히노키타인 합성

1. 20 mL 바이알(바이알 A)에 히노키틴(50 mg), 질산 철(III) 칠수화물(25 mg), 에탄올(0.8 mL)과 작은 자석 젓개를 **채워 넣는다.**
2. 상온에서 반응 혼합물을 50 분 동안 격렬하게 **저어준다.**
3. 작은 거름 깔때기를 사용하여 생성물을 진공 여과하여 **얻어낸다.** 바이알 A 에 있는 모든 내용물을 거름 깔때기에 **옮긴다.**
4. 파스퇴르 피펫으로 소량의 에탄올을 사용하여 생성물을 **씻어준다.**
5. 10 분 이상 계속적인 흡입을 통해 생성물이 거름 깔때기 위에서 **마르도록 한다.**
6. 생성물을 20 mL 바이알(바이알 B)에 **옮긴다.**

실리카젤 칼럼 크로마토그래피를 통한 히노키타인의 정제

실리카젤 칼럼관 채우기

1. 유리막대를 사용하여 칼럼관 아래쪽을 약간의 목화솜으로 느슨하게 **채운다**.
2. 칼럼관을 실험실 스탠드에 **클램프로 고정시킨다**. 칼럼관 아래쪽의 둥근 부분을 바다 모래를 넣어 **채운다**.
3. 실리카젤(5 g)과 전개제로 쓸 에틸 아세테이트(30 mL)를 100 mL 비이커에 넣는다.
4. 깔때기를 사용하여 실리카젤 슬러리를 칼럼관에 조심스럽게 **부어넣는다**.
5. 칼럼관 내부에 달라붙은 실리카젤을 소량의 전개용매를 사용하여 **씻어내린다**.
6. 실리카젤이 고르게 분포되어 자리잡도록 칼럼관 측면을 고루 **두드려준다**.

칼럼관에 시료 올리기

7. 바이알 B 에 있는 생성물에 약간의 에틸 아세테이트를 사용하여 **녹인다**.
8. 칼럼관의 잠금꼭지를 **열어** 전개용액의 액면이 실리카젤의 윗부분까지 도달하도록 **흘려준다**. 이때 실리카젤이 항상 전개용매로 덮여있도록 주의한다.
9. 잠금꼭지를 **잠근 후** 파스퇴르 피펫을 사용하여 바이알 B 의 용액을 실리카젤 윗면에 **옮긴다**.
10. 잠금꼭지를 **열어** 용액면이 실리카젤 윗면에 **도달하도록 한다**.
11. 잠금꼭지를 **잠근 후**, 소량의 전개용매를 사용하여 바이알 B 를 **씻고** 그 씻은 용액을 파스퇴르 피펫을 사용하여 실리카젤 윗면에 **옮겨넣는다**.
12. 잠금꼭지를 **열어** 용액면이 실리카젤 윗면에 **도달하도록 한다**.
13. 11 과 12 의 과정을 한 두번 더 **반복한다**.
14. 잠금꼭지를 **잠그고** 파스퇴르 피펫을 사용하여 소량의 전개액을 **추가한다**. 잠금꼭지를 **열고서** 칼럼관에 전개용매를 더 추가한다.

전개와 시료 모으기

15. 100 mL 삼각 플라스크에 색깔이 있는 용출액을 **모은다**. 필요하다면 칼럼관에 전개용매를 **더 넣는다**.
16. 100 mL 크기의 가지모양 플라스크의 **무게를 재고**, 그 값을 **기록한다**.
17. 깔때기를 사용하여 삼각 플라스크에 있는 용액을 가지모양 플라스크에 **옮긴다**.
18. 플라스크에 있는 용매를 회전 증발기를 사용하여 **증발시킨다**.
19. 평가를 위해 플라스크를 **제출한다**.

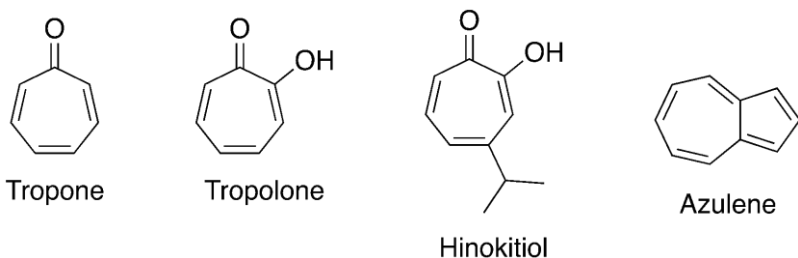
위의 실험과정을 거쳤을 때, 히노키타인은 80% 이상의 수율로 진홍색의 고체 상태로 얻어져야 한다.

질문

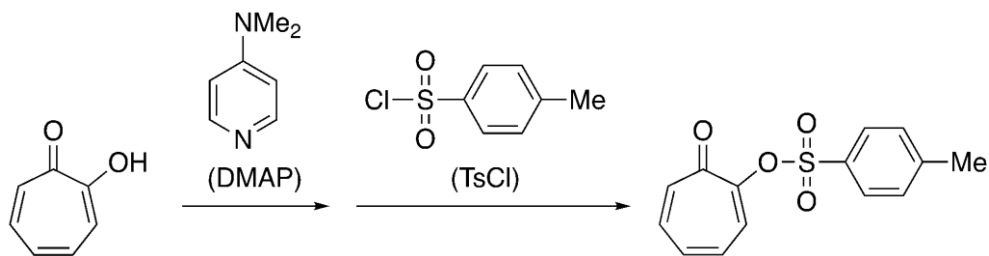
1. 히노키타인의 이론적 수율을 계산하라.
2. 히노키타인 외의 부산물을 써라.
3. 히노키타인의 구조들을 그려라. 거울상 이성질체를 포함하여 히노키타인의 구조로 몇 개의 이성질체가 가능한지 설명하라.

실험 5. 칠각고리의 작용기화: 트로폴론 토실레이트 합성

트로폴론(tropolone)은 케톤이 있는 공액구조의 칠각고리에서 케톤기 곁에 하이드록시기가 연결되어 있는 트로폰(tropone; cyclohepta-2,4,6-trienone)의 유도체이다. 트로폰, 트로폴론과 그 유도체들은 여섯 개의 π -전자가 있는 트로폴륨 이온 구조의 기여로 인해 방향족 성질을 지닌 중요한 유기화합물의 한 부류이다. 히노키 나무의 에센셜 오일에서 추출되는 천연물 히노키티올(hinokitiol; 4-isopropyltropolone)은 전형적인 트로폴론 형태의 화합물이며 효과적인 항균 및 항미생물성을 보인다.



이 실험에서는 트로폴론을 4-다이메틸아미노피리딘(DMAP)와 토실 클로라이드(TsCl)와 반응시켜 트로폴론 토실레이트를 합성할 것이다. 트로폴론 토실레이트는 상업적으로 얻을 수 있으며 '아줄렌(azulene)' 화합물과 같은 접합고리 시스템을 만드는데 유용하게 쓰인다.



시약

물질	화학명	상태	GHS 코드
C ₇ H ₆ O ₂	트로폴론(Tropolone)	고체	
(CH ₃) ₂ NC ₅ H ₄ N	4-다이메틸아미노피리딘 [4-Dimethylamino-pyridine (DMAP)]	고체	H315, H319, H301, H371
C ₂ H ₅ OH	에탄올	액체	H225, H320
CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ Cl	토실 클로라이드 [Tosyl Chloride (TsCl)]	고체	H314, H315, H318

유리용기 및 장비

- 2 바이알 (20 mL)
- 1 약수저
- 1 저울 (0.001 g)
- 2 무게측정용 종이
- 1 자석 교반기
- 1 자석 젓개 막대 (소형)
- 2 파스퇴르 피펫
- 1 여과 깔때기 (소형)
- 1 거름 종이
- 1 거름 플라스크
- 1 흡인기

실험과정: 트로폴론 토실레이트의 합성

1. 20 mL 크기 바이알(바이알 A)에 트로폴론(125 mg), 에탄올(1.0 mL)과 소형 자석 젓개 막대를 넣는다.
2. 반응 혼합물을 교반하면서 4-다이메틸아미노피리딘(DMAP; 126 mg)을 바이알 A 에 천천히 넣어준다.
3. DMAP 를 다 넣고 나면, 반응 혼합물을 상온에서 10 분 정도 더 교반해준다.
4. 반응 혼합물을 교반하면서 토실 클로라이드(TsCl; 196 mg)를 천천히 넣어준다.
5. 토실 클로라이드를 다 넣고 난 후, 반응 혼합물을 상온에서 50 분 더 교반해준다.
6. 소형 깔때기를 사용하여 진공 여과로 생성물을 걸러 모은다. 바이알 A 에 있는 모든 내용물을 여과 깔때기에 옮겨야 한다.
7. 생성물을 파스퇴르 피펫으로 소량의 에탄올을 사용하여 씻어준다.
8. 10 분 이상 감압을 계속하여 여과 깔때기 위의 생성물을 마르게 한다.
9. 20 mL 바이알(바이알 B) 한 개의 무게를 재고 그 값을 기록한다. **Weigh** a 20 mL vial (vial B) and **record** the value.
10. 제출하기 위해 생성물을 바이알 B 에 옮겨라.

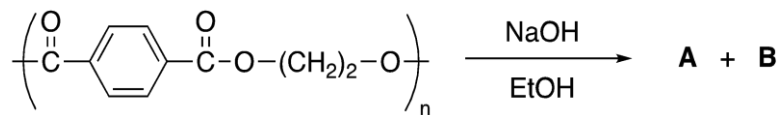
위의 과정을 통해 약 30%의 수율로 얻은 갈색 고체의 꽤 순수한 트로폴론 토실레이트를 얻을 수 있고, 이는 $^1\text{H-NMR}$ 분광법으로 확인할 수 있다.

질문

1. 트로폴론과 4-다이메틸아미노피리딘(DMAP) 사이의 반응에서 얻어지는 반응 중간체의 구조를 그려라. 이 반응에서 DMAP의 역할이 무엇인지 설명하라.
2. 트로폴론의 토실화 반응 후에 DMAP를 회수할 수 있는 방법을 설명하라.
3. 위 반응에서 만약 트로폴론 대신에 히노키티올을 사용하였다면 어떤 토실화 생성물(들)이 얻어지겠는가? 히노키티의 토실화 반응 생성물(들)의 구조를 그려라.

실험 6. 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 가수분해: 작은 실험이지만 보다 지속가능한 사회를 향한 거대한 도약

PET 병의 원료인 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)는 가장 일반적인 플라스틱 중의 하나이다. 최근에 플라스틱 폐기물이 환경에 미치는 영향에 대한 우려가 커지면서 플라스틱을 효과적으로 재활용할 수 있는 기술 개발이 촉진되었다. 플라스틱을 원 단량체 재료로 분해하고 이를 새 플라스틱을 생산하는데 재사용하는 화학적 재활용은 순도가 높은 재활용 플라스틱 생산을 가능하게 하므로 중요한 기술이다. 이번 실험은 PET를 가수분해하는 과정을 수반한 실험으로 플라스틱의 화학적 재활용을 탐구하도록 한다.



재료

- PET 병에서 잘라낸 PET 조각, 1.00 g
- 수산화 소듐, 3.0 g
- 에탄올, 50 mL

물질	화학명	상태	GHS 코드
(C ₁₀ H ₈ O ₄) _n	폴리에틸렌 테레프탈레이트 [Poly(ethylene terephthalate)]	고체	-
NaOH	수산화 소듐	고체	H314, H318, H370
C ₂ H ₆ O	에탄올	액체	H225, H320

유리용기 및 장치

- 실험용 스탠드와 클램프들
- 자석 교반기와 자석 젓개 막대
- 온도 조절기가 달린 기름 중탕기
- 둥근바닥 플라스크 (100 mL): 입구가 넓은 플라스크가 바람직하다.
- 둥근바닥 플라스크 (20 mL)
- 환류 냉각기와 냉각수를 연결할 고무관
- 눈금 실린더 (100 mL)
- 비이커 (100 mL)

- 뷰흐너 깔때기와 거름 종이
- 진공 여과 플라스크(100 mL)와 뷰흐너 깔때기를 연결할 고무 어댑터
- 진공 여과를 위한 흡입기. 다른 형태의 건식 펌프를 사용해도 된다.
- 피펫 (10 mL)
- 페트리 접시
- PET 조각을 집을 핀셋
- 저울

실험 과정

PET의 가수분해

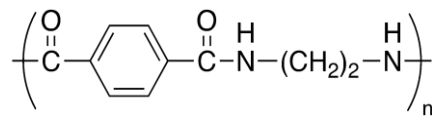
1. 기름 중탕기를 100 °C로 가열한다.
2. 100 mL 둥근바닥 플라스크에 5.0 g의 수산화 소듐과 30 mL의 에탄올을 넣어 수산화 소듐 에탄올 용액을 만든다.
3. PET 조각의 **무게를 잰 후** 위에서 준비한 플라스크에 넣는다.
4. 환류 냉각기를 플라스크에 **연결한 후** 냉각수를 흘린다. 플라스크 바닥을 기름 중탕기에 **담그어** 가열과 환류를 시작한다. 30 분 후에 플라스크를 기름 중탕기에서 **들어낸다**.
5. 핀셋을 사용하여 플라스크 안에 남아있는 PET를 **꺼낸 후** 이를 소량의 에탄올로 **씻어준다**. PET 조각을 거름종이에 **올려놓고**, 공기 중에서 **말린 후, 무게를 잰다**.
6. 플라스크 안에 남아있는 현탁액을 진공 여과하여 **걸러낸다**. 거름종이에 걸러진 고체를 소량의 에탄올로 **씻어준 후** 진공흡입을 계속하면서 **말려서** 위 반응식의 화합물 **A**의 성긴 결정을 **얻는다**.
7. 거름종이 위에 걸러진 **A**의 결정들을 페트리 접시에 옮겨 **무게를 잰다**.

A의 재결정

1. 20 mL 둥근 바닥 플라스크에 **A** 결정들을 옮겨놓고 물 2 mL를 **첨가한다**. 그 혼합물을 기름 중탕기를 사용하여 100 °C까지 가열하여 결정들을 녹인다. 필요하다면 결정이 모두 녹도록 물 0.5 mL를 **추가한다**.
2. 혼합물을 상온까지 **식도록 놔둔다**. 침전된 **A**의 결정을 진공 여과로 **모은 뒤**, 소량의 에탄올을 사용하여 **씻어주고** 진공흡입을 계속하면서 **말린다**.
3. **A**의 결정을 페트리 접시에 **옮겨 무게를 잰다**.

질문

1. **A** 와 **B** 의 구조를 그려라.
2. 사용한 PET 의 양에 대한 **A** 의 수율을 계산하라. **Calculate** the yield of **A** based on the amount of PET used.
3. 반응한 PET 의 양에 대한 **A** 의 수율을 계산하라.
4. PET 와 NaOH 가 반응하여 에스터 결합이 끊어지는 반응 메커니즘을 그려라.
5. 이 반응은 비가역적이다. 그 이유를 설명하라.
6. 이 실험에서 행한 PET 가수분해 또는 아래 그림의 폴리아마이드를 같은 조건에서 가수분해하는 것 중에 어떤 것이 더 효과적일까? 그 답에 대한 이유를 꼭 기술하시오.



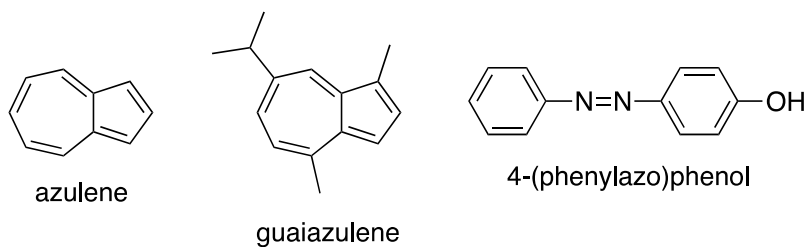
실험 7. 녹색 혼합물에서 파란색과 빨간색 성분의 분리

1903년에 쾨프(Tswett)은 나뭇잎을 갈은 것을 거름 종이에 전개시켜 클로로필(chlorophyll), 카로텐(carotene), 잔토피(xanthophyll) 염료를 분리하는 것으로 크로마토그래피의 최초의 예를 보고하였다. 크로마토그래피라는 용어는 색(color)을 의미하는 그리스어 *크로마(chroma)*와 쓰다(write)를 의미하는 *그래파인(graphein)*의 조합어이다. 크로마토그래피가 처음에는 색깔을 띤 화합물에만 적용이 되었으나, 지금은 무색의 화합물에도 적용된다.

크로마토그래피는 화합물로 구성된 혼합물의 개별 성분을 분리하는데 매우 강력한 방법이다. 이 실험에서는 크로마토그래피와 또다른 인기있는 분리/정제 방법인 재결정과 비교해볼 것이다.

이를 위해, 구아이아줄렌(Guaiazulene)과 4-(페닐아조)페놀(4-(phenylazo)phenol)의 혼합물 (이후부터는 '혼합물'이라고 할 것임)을 사용할 것이다. 구아이아줄렌은 일부 에센셜 오일에서 발견되는 천연 염료이다. 아줄렌(azulene) 골격에 따른 특별한 전자 구조를 가지기 때문에(뒤에 설명), 구아이아줄렌은 다른 이성질체 나프탈렌 유도체들과 극명하게 대조되는 진한 파란색을 나타낸다. 혼합물의 두번째 성분인 4-(페닐아조)페놀은 가장 간단한 다이아조 짝짓기 반응의 생성물 중 하나이다. 공액구조의 아조 화합물들은 발색단의 중요한 한 종류이며 섬유 및 식품 산업에 다양하게 사용된다.

이 실험에서는 '크로마토그래피'의 역사적 근원을 생각하면서 이 '혼합물'로부터 색깔을 띤 두 가지 개별 화합물을 분리해볼 것이다.



시약

시약	이름	상태	GHS 코드
C ₁₅ H ₁₈	구아이아줄렌(Guaiazulene)	고체	H302
C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₄ OH	4-(페닐아조)페놀 [4-(Phenylazo)phenol]	고체	H302, H315, H319
C ₂ H ₅ OH	에탄올	액체	H225, H320

C ₆ H ₁₄	헥세인	액체	H225, H315, H319, H361, H335 H336, H304, H401, H372
CH ₃ COOC ₂ H ₅	에틸 아세테이트 (Ethyl acetate)	액체	H225, H320, H332, H335, H336
SiO ₂	실리카겔	고체	H351, H402
	바다 모래	고체	

시료

재결정을 위한 '혼합물'; 구아이아줄렌과 4-(페닐아조)페놀이 약 1:5 (w/w)로 섞여 있는 '혼합물'

칼럼 크로마토그래피를 위한 '혼합물'; 구아이아줄렌과 4-(페닐아조)페놀이 약 1:1 (w/w)로 섞여 있는 '혼합물'

용액

재결정을 위한 용액: 에탄올과 헥세인 1:1 (v/v) 용액

시료를 채우기 위한 용액: 헥세인과 에틸 아세테이트 1:1 (v/v) 용액

두번 째 전개액: 헥세인과 에틸 아세테이트 4:1 (v/v) 용액

유리기구와 장비

- 짧은 시험관 2 개
- 시험관대 1 개
- 파스퇴르 피펫 5 개
- 약수저 3 개
- 무게 저울 1 대 (정밀도: 0.001 g)
- 물 중탕기 1 대
- 얼음조 1 개
- 눈금 실린더 1 개 (50 mL)
- 눈금 실린더 1 개 (5 mL)
- 거름 깔때기 1 개 (소)
- 거름 종이 1 개
- 여과 플라스크 1 개
- 아스피레이터 1 개
- 페트리 접시 1 개

- 실험실용 스탠드 1 개
- 클램프 1 개
- 잠금꼭지가 달린 유리 칼럼 (내경: 12 mm) 1 개
- 바이알 튜브 1 개 (4 mL)
- 삼각 플라스크 4 개 (100 mL)
- 삼각 플라스크 1 개 (50 mL)
- 깔때기 3 개
- 목화솜
- 유리 막대 1 개
- 둥근바닥 플라스크 2 개 (100 mL)
- 회전 증발기 1 대

실험과정

'혼합물'의 재결정

1. 시험관의 무게를 **잰 후** 재결정할 '혼합물' 약 0.5 g 을 시험관에 **넣고** 시험관의 무게를 다시 **잰다**.
2. 물중탕기를 80 °C 로 가열한다.
3. 앞서의 시험관에 에탄올과 헥산 1:1 (v/v) 용액 1.0 mL 를 **넣는다**. 그 시험관을 **클램프에 고정시킨 후** 물중탕에서 '혼합물'이 모두 녹을 때까지 **가열한다**.
4. 녹색의 용액을 상온까지 **식도록 한다**. 결정이 생기고 나면 시험관을 얼음물에 담귀 **냉각시킨다**.
5. 여과 깔때기를 여과 플라스크에 **장착한 후** 거름종이를 **깎는다**. 여과 플라스크를 아스피레이터에 **연결하고** 진공흡입을 **시작한다**. 소량의 에탄올로 거름 종이를 적시고 약수저로 눌러 여과 깔때기에 밀착되게 한다.
6. 다른 시험관에 에탄올과 헥세인 1:1 용액을 넣은 후 얼음물에서 **냉각한다**.
7. 차가운 에탄올과 헥세인 1:1 용액을 사용하여 침전물을 여과 깔때기로 **옮긴다**. 소량의 에탄올-헥세인 용액을 사용하여 결정을 **씻어주고** 진공흡입을 계속하여 **말린다**.
8. 빈 페트리 접시의 무게를 **재고** 생성물을 페트리 접시에 **옮긴 후** 다시 무게를 **잰다**.

실리카젤 칼럼 크로마토그래피로 '혼합물'의 분리

실리카젤 칼럼 채우기

1. 유리막대를 사용하여 목화솜 작은 한 조각을 칼럼의 잠금꼭지 안쪽에 있는 작은 유리관 속으로 느슨하게 **집어넣는다**.

2. 칼럼을 실험실용 스탠드에 **클램프로 고정시킨다**. 바다 모래로 칼럼 바닥의 둥근 부분을 채운다.
3. 삼각플라스크(50 mL)에 실리카젤 (20 g)을 넣고 전개액 헥세인(30 mL)를 **넣은 후** 슬러리가 되도록 **저어준다**.
4. 깔때기를 사용하여 슬러리를 칼럼 안에 조심스럽게 **부어준다**.
5. 칼럼 벽면에 들러붙은 실리카젤을 소량의 헥세인으로 씻어내린다.
6. 실리카젤이 고르게 채워지도록 부드러운 물체를 써서 칼럼 외벽을 가볍게 **두드려준다**.

칼럼에 시료 올리기

7. 칼럼 크로마토그래피용 '혼합물' 약 0.2 g 을 바이얼 튜브에 옮기고 **무게를 잰다**. 소량의 헥세인과 에틸 아세테이트 1:1 (v/v) 용액으로 '혼합물'을 **녹인다**.
8. 칼럼 밑에 삼각 플라스크를 **놓는다**. 칼럼의 잠금꼭지를 **열어** 전개액면이 실리카젤 **윗부분에 도달하도록** 해준다. 실리카젤이 항상 전개액으로 덮여있도록 주의한다.
9. 잠금꼭지를 막은 후 바이알에 있는 녹색 용액을 파스퇴르 피펫을 사용하여 실리카젤 윗면에 조심스럽게 **펼쳐준다**.
10. 잠금꼭지를 열어 용매액면이 실리카젤 윗면에 도달하도록 **내려준다**.
11. 잠금꼭지를 막은 후, 소량의 1:1 헥세인-에틸 아세테이트 용액으로 바이알을 **헝구고** 그것을 파스퇴르 피펫으로 실리카젤 윗면에 **옮겨넣는다**.
12. 잠금꼭지를 열어 용매액면이 실리카젤 윗면에 도달하도록 **내려준다**..
13. 11 번과 12 번 과정을 두 번 더 **반복한다**.
14. 잠금꼭지를 **막고**, 실리카젤 윗면에 바다모래를 **넣은 후** 칼럼에 헥세인을 **넣어준다**.

전개와 시료 취합

15. 잠금꼭지를 **열고**, 처음 색깔이 없는 분취액을 수집한 후, 다음 삼각 플라스크로 **교체하여** 색깔이 있는 첫 번째 분취액을 수집한다. 필요하다면 칼럼에 헥세인을 더 **부어준다**.
16. 첫 번째 색깔있는 분취액 수집이 끝나면 삼각 플라스크를 **교체하여** 다음 색깔없는 분취액을 모은다. 4:1 (v/v) 헥세인과 에틸 아세테이트를 두 번째 전개액으로 넣어주어 분취액 수집을 **계속한다**.
17. 색깔없는 분취액 수집이 끝나면, 삼각 플라스크를 **교체하여** 두 번째 색깔있는 분취액을 수집한다. 필요하다면 4:1 (v/v) 헥세인과 에틸 아세테이트 용액을 더 **넣어준다**. 두 번째 색깔있는 분취액 수집이 끝나면 잠금꼭지를 **잠근다**.
18. 비어있는 둥근바닥 플라스크들의 무게를 **잰다**.
19. 삼각 플라스크에 있는 각 색깔있는 분취액을 깔때기를 사용하여 각각의 둥근바닥

플라스크에 옮긴다 (각 분취액마다 깨끗한 깔때기를 사용한다).

20. 회전 증발기를 사용하여 각 플라스크의 용매를 제거한다.
21. 평가를 위해 플라스크를 제출한다.

문제

1. 재결정에서 얻어진 성분들의 이름을 말하라.
2. 칼럼 크로마토그래피에서 얻어진 각 색깔있는 분취물의 이름을 말하라.
3. 재결정에 의해 회수되는 양은 왜 거의 정량적이 될 수 없는지 설명하라.
4. 크로마토그래피는 용리석(용출되는 분자)과 고정상(이 경우 실리카젤) 사이의 상호작용을 기반으로 한다. 구아니아졸렌과 4-(페닐아조)페놀 중 어느 분자가 실리카젤과 더 강한 상호작용을 하는가? 이 친화성을 특징짓는 작용기와 그 상호작용의 유형을 말하라.