

56th IChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

56th IChO 2024 예비문제

Riyadh, Saudi Arabia



مؤسسة الملك عبدالعزيز ورجاله للموهبة والإبداع
King Abdulaziz & his Companions Foundation for Giftedness & Creativity



Exclusive sponsor

Organizing partners

Preparatory problems for the 56th International Chemistry Olympiad

Copyright © 2024 by the 56th International Chemistry Olympiad, Some rights reserved.

Editor: Gábor Magyarfalvi



This work is licensed under the Creative Commons Attribution—NonCommercial-Share Alike 4.0 International License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> Any of the conditions can be waived if you get permission from the copyright holder.

56th International Chemistry Olympiad
King Abdulaziz and his Companions Foundation for Giftedness and Creativity
P O Box: 300820
Riyadh 11372
Saudi Arabia
Phone: 00966112826166
E-mail: icho2024.science@mawhiba.org.sa
Web: www.icho2024.sa

목차

머리말	5
저자.....	6
고급난이도 영역.....	7
상수 및 공식.....	9
주기율표.....	10
분광학적 자료.....	11
이론 문제.....	12
1. 두가지 산.....	13
2. 사과산.....	18
3. 하이드라진염.....	21
4. 경소마그네시아(CCM).....	22
5. 탄소포집.....	24
6. 나노입자.....	27
7. 단열반응기.....	29
8. 질소산화물.....	31
9. 스타틴 약물.....	33
10. 미니언즈와 베리.....	37
11. 시계반응.....	40
12. 크리스탈 바이올렛.....	42
13. 결정격자 속 알루미늄.....	46
14. 황화물 광물.....	48
15. 아름다움과 무한함.....	50
16. 붕소 붕치화합물.....	53
17. MOFs: 궁극적인 배위 네트워크.....	56
18. 검은 황금.....	59
19. 질소 고정.....	64

20. 브로민화 반응.....	67
21. NMR 퍼즐.....	70
22. 유기질소 화합물: 생명의 화합물.....	74
23. NMR 단서.....	76
24. 신경전달물질.....	77
25. 헤나.....	81
26. 천연물 합성.....	84
27. 프레발스킨 B: 심장질환 약.....	87
28. 고분자.....	89
29. 고분자 기능화.....	91
30. 폴리우레탄 네트워크.....	93
실험 및 안전.....	95
31. 배터리를 사용한 식별.....	96
32. 산화환원 과정의 방향.....	99
33. 강황의 옥살산 함량.....	106
34. pH미터를 이용한 적정.....	113
35. 구리합금 분석.....	119
36. 차아염소산 적정.....	122
37. 잔틴 알칼로이드의 TLC 실험.....	126
38. 정향의 유제놀 함량 결정.....	133

머리말

제 56 회 국제화학올림피아드 과학위원회는 예비문제들을 발표하게 되어 기쁘게 생각합니다. 이 예비 문제들은 학생들이 올림피아드를 준비할 때 도움이 될 것이라 생각합니다. 이론 및 실험 문제 모두 IChO 핵심 교육과정에 맞추기 위한 것으로 교육과정을 넘어서는 주제들은 줄이고자 하였습니다. 그럼에도 불구하고 올해 예비문제에는 일부 고급 주제들이 포함되어 있습니다

과학위원회는 30 개의 이론문제와 8 개의 실험문제를 제공하고 있습니다. 우리는 비록 문제들이 길고 많은 수이지만 최종 문제와 유사한 스타일의 도전적이고 흥미로운 문제들을 제공하고자 하였습니다. 문제와 관련된 의견과 질문 등은 다음 이메일로 보내주시기 바랍니다.(icho2024.science@mawhiba.org.sa)

국제화학올림피아드는 전세계의 젊은이들이 모여 화학에 대해 배우고 서로에게 영감을 줄 수 있는 기회를 제공합니다. 국제화학올림피아드를 통해 기초과학 분야에서 경력을 쌓을 기회를 제공하며 화학에 대한 일반인들의 태도에도 영향을 미칠 것입니다. 또한 참가자들은 개최국의 문화와 역사를 배우고 전 세계에서 온 사람들을 만날 기회를 가지게 될 것입니다.

제 56 회 국제화학올림피아드 과학위원회

리야드, 사우디아라비아, 2024 1 월

감사의 글

제 56 회 국제화학올림피아드를 위해 예비 문제와 경쟁문제를 준비해 주신 모든 저자들에게 감사드립니다. 몇 달간의 힘든 작업을 거쳐 올림피아드에 참가하는 젊은 화학자들에게 도움이 될 수 있는 자료들을 만들어 주었습니다. IChO 운영위원회 구성원들과 심사원들 그리고 교정해 참여해 주신 분들 역시 많은 도움을 주셨습니다.

저자

핵심 위원회 구성원

Prof. Abdullah Mohammad Al-Mayouf, King Saud University, Chairman
Prof. Gábor Magyarfalvi, Eötvös Loránd University, Vice chairman
Abdullah Jassim Al-Abdulghani, University of Wisconsin–Madison
Nasser Abdullah Al-Obaid, King Abdullah University of Science and Technology
Dr. Ahmad Al-Saleh, King Saud University
Prof. Kuo Wei Huang, King Abdullah University of Science and Technology
Prof. Gabor Lente, University of Pécs
Prof. Petra Menova, University of Chemistry and Technology, Prague

저자 및 검토

Hashim Al Khunaizi, UCLA and ARAMCO
Prof. Hamad Alkhatlan, King Saud University
Mohammad Almagweshi, SABIC
Bader Almulhim, King Abdullah University of Science and Technology
Prof. Sarah Al-Rashood, King Saud University
Dr. Zainab Al-Saihati, ARAMCO
Salman Alsharif, King Abdullah University of Science and Technology
Dr. Éva Dóka, Institute of Oncology, Budapest
Dr. Dayana Gulevich, Eberhard Karls University of Tübingen, Germany
Dr. Sarolta Igaz, freelancer, teacher
Dr. Essam Jameah, SABIC
Dr. Dmytro Kandaskalov, Université Marseilles
György Kóczán, Eötvös Loránd University, Hungary
Dr. Katalin Perényi, Hungarian Institute for Forensic Sciences
Dr. Zsuzsanna Sánta, freelancer, teacher
Andrei Shved, ETH Zürich
Dr. Ákos Szabó, HUN-REN Research Centre for Natural Sciences, Budapest
Dr. Zsófia Szalay, Gedeon Richter Plc.
Attila Villányi, Apáczai Csere János Secondary School, Budapest
Péter Zagy, Németh László Secondary School, Budapest

고급 난이도 영역

이론

- 고체상태 구조, 단위 세포, 격자 상수,
- 정상 상태와 준평형 근사 사용한 복잡한 반응 분석, 촉매반응의 메커니즘(효소 촉매반응에 대한 동역학 적용 포함)
- 분자궤도 이론의 기본 개념, 전자 구성, 결합차수, 동종 이원자분자에서의 오비탈, 보다 복잡한 시스템에 대한 MO 구조 해석,
- $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼 해석: 화학이동도, 다중성 ($I > 1/2$ 인 핵과의 커플링 포함), 면적,
- 고분자과학의 기초, 종합 메커니즘, 폴리분산도, 고분자 기능화, GPC 크로마토그래피,

시험

- 합성 기술: TLC
-

시험에서 다음 고급 주제에 대한 지식은 요구되지 않는다.

속도론에서 동위원소 효과에 대한 계산,

결정장 이론 및 리간드장 이론(d 오비탈이 분리될 수 있고 분자궤도의 일부가 될 수 있다는 사실은 제외)

고리화첨가반응에서 메커니즘과 입체화학적 세부사항,

Diels-Alder 반응을 제외한 페리고리협동반응(Pericyclic reactions),

금속 촉매 교차 결합 반응 메커니즘 세부사항,

준비된 예비문제를 제외하고 다른 교차결합반응에 대한 지식은 추가 설명없이 알 필요는 없음.

NMR 분광학에서 ^1H 를 제외한 핵에 대해서는 화학 환경의 수는 결정할 수 있어야 하며 화학이동도와 커플링에 대한 정보는 알 필요가 없음

스프레드시트 소프트웨어,

고차방정식 풀이

상수 및 공식

아보가드로수:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	섭씨 0 도:	273.15 K
기체상수	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	패러데이 상수:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
298.15 K 에서 물의 이온화도곱상수 :	$K_w = 10^{-14}$	플랑크 상수:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
이상기체방정식:	$pV = nRT$	엔탈피	$H = U + pV$
비어-람버트 식:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$	깁스자유에너지:	$G = H - TS$
아레니우스 식:	$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$	헨더슨-하셀발흐 식:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$
빛의 속도:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	적분화학속도 법칙	
		0 차:	$[A] = [A]_0 - kt$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$		1 차:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ for $ r < 1$		2 차:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

모든 기체 문제에 대해 이상기체라 가정한다.

평형상수 계산에서 모든 농도는 표준농도(mol/dm^3)이다.

주기율표와 원자량

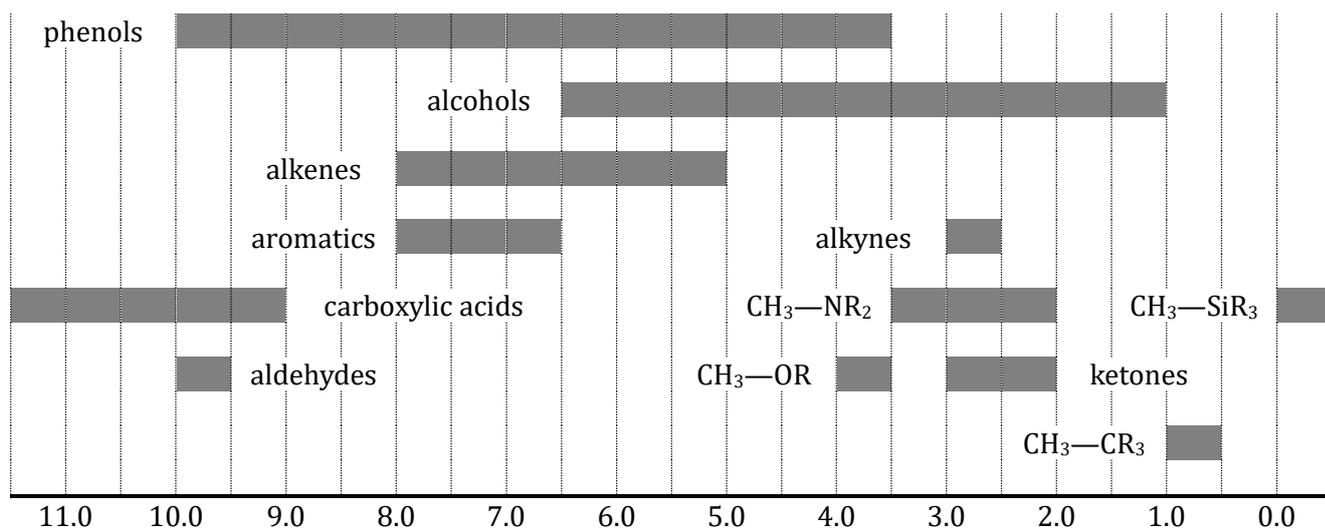
1																	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

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

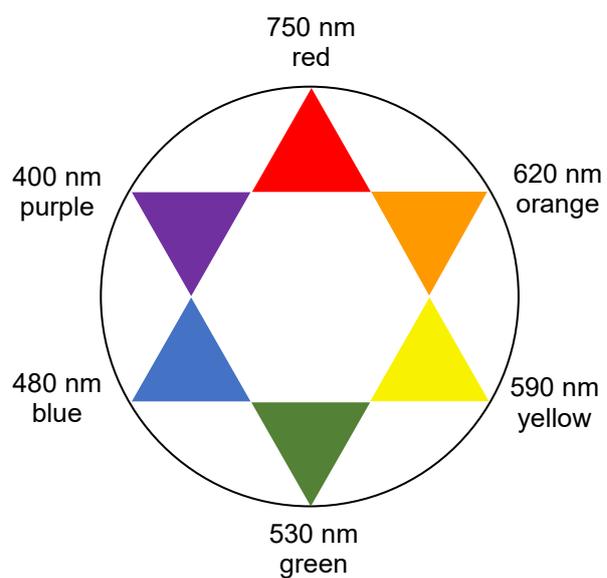
분광학적 자료

^1H NMR

^1H NMR 화학이동도 (ppm /TMS)



가시광선



이론 문제

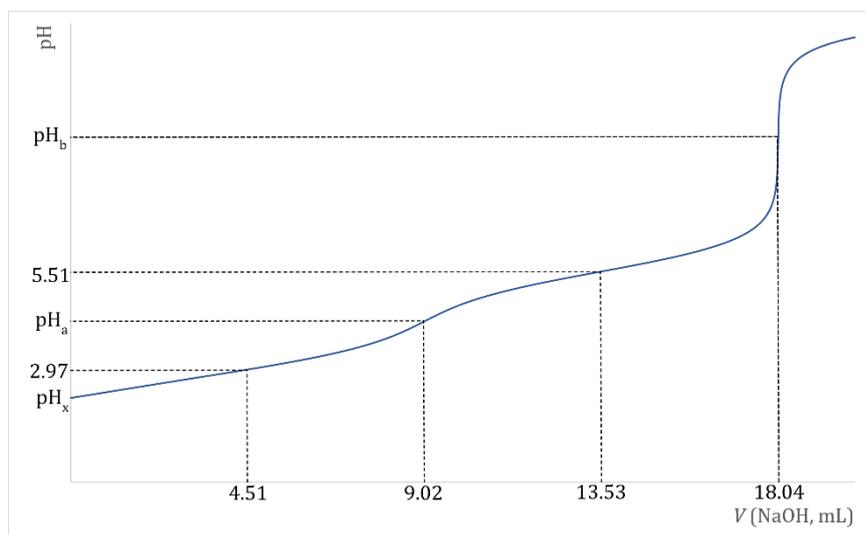
1. 두가지 산

파트 1

Ali는 이양성자성 카르복실산인 B와 C 두 가지 물질의 특성을 조사하기 위한 실험실 프로젝트를 받았다.

파트 I.

관찰 결과 화합물 B는 물에 약간 용해되는 흰색 고체 물질이다. Ali는 1.2000g의 화합물 B를 이용하여 부피 200 cm³의 원액을 제조하였다. 25.00 cm³의 원액을 0.1000 mol/dm³ NaOH 용액을 이용하여 적정하였다. 그는 pH 측정기를 이용하여 첨가한 NaOH 용액의 부피에 따른 용액의 pH 변화를 모니터링하였다. 아래 그래프는 실험 결과를 보여주고 있다.



Ali는 그래프를 활용하여 디카르복실산(B)과 그 용액에 대해 많은 것을 결정할 수 있었다. (이 농도 범위에서 용액의 총 부피는 단순히 초기 부피와 첨가한 부피의 합이 된다.) 그의 연구 결과에 대해 살펴보자.

1.1 화합물 B의 몰 질량(g/mol)을 계산하시오.

1.2 그래프를 이용하여 화합물 B의 산해리상수 $K_{a,1}(B)$, $K_{a,2}(B)$ 를 구하시오. Ali는 화합물 B의 몰 질량을 이용하여 분자식을 추론하였다. 그런 뒤 K_a 자료를 검색하여 구조를 확인하였다.

그는 그래프에서 얻은 해리 상수 중 하나는 신뢰성이 없다는 것을 알게 되었다. 정확성을 높이기 위해 그는 $H_2A \rightleftharpoons 2 H^+ + A^{2-}$ 반응에 대한 문헌에 있는 누적 산

해리 상수 K 를 사용하기로 하였다. 화합물 **B**의 경우 이 값은 $3.99 \cdot 10^{-9}$ 이다.

1.3. 잘못된 산해리상수의 정확한 값을 다시 구하기 위해 아래 문장에서 올바른 용어를 선택하여 표시하고, K_{ax} (x 는 1 또는 2) 를 다시 계산하시오.

*그래프에서 얻는 K_{ax} (x 는 1 또는 2)는 다음 두 가지 이유 때문에 부정확하다. :
적정 용액 내 산의 총 농도는 상대적으로 너무 (높은/낮은) 반면에 문제의 K_{ax} 값은 상대적으로 너무 (크다/작다).*

1.4. 그래프에서 pH_a 로 표시된 값(첫번째 당량점)을 계산하시오. 소수점 이하 두 자리까지 답하시오.

1.5. 적절한 근사값을 이용하여 초기 원액의 pH (그래프의 pH_x)와 두 번째 당량점, pH_b 를 계산하시오. 소수점 이하 두자리까지 답하시오.

Ali는 산-염기 적정 지시약을 이용하여 **B** 적정 실험을 준비하고자 한다.

이름	색변화의 pH 범위
티몰프탈레인	9.3-10.5
페놀프탈레인	8.3-10.0
크레졸 레드	7.2-8.8
브로모티몰 블루	6.0-7.6
메틸 레드	4.4-6.2
메틸 오렌지	3.1-4.4
티몰 블루	1.2-2.8

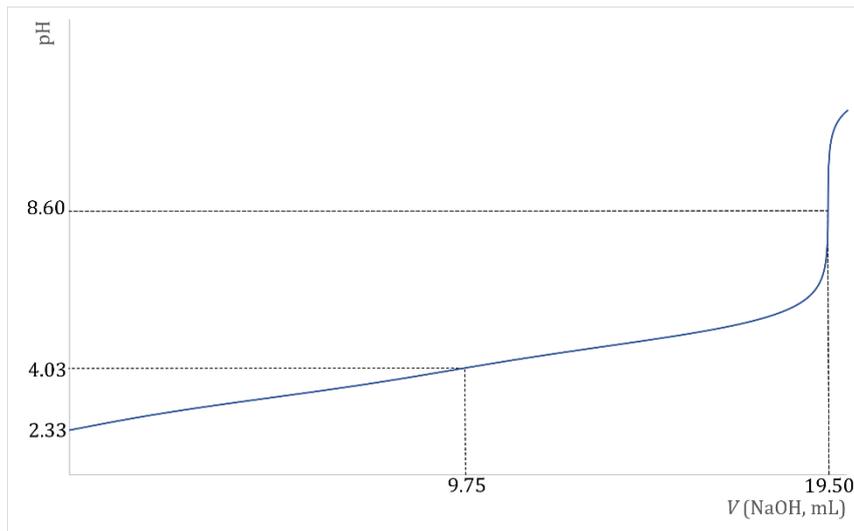
1.6. 적정에 가장 적합한 지시약을 선택하시오.

파트 II.

화합물 **C** 는 흰색이지만 물에 잘 녹는다. 비록 병에 화합물 이름은 없지만, 산해리 상수는 다음과 같이 적혀 있다:

$$K_{a,1}(\mathbf{C}) = 6.03 \cdot 10^{-4}, K_{a,2}(\mathbf{C}) = 1.41 \cdot 10^{-5}$$

Ali는 건조한 무수화합물 **C** 1.1700 g을 이용하여 200 cm³ 용액을 제조하고 25.00 cm³ 의 원액을 NaOH용액을 이용하여 적정하였다. 이 때 pH 미터를 이용하여 pH 변화를 관찰하였다. 다음 그래프는 첨가한 NaOH 용액의 부피에 따른 pH 변화 관찰 결과를 나타낸 것이다. 적정 결과로부터 화합물 **C**의 몰질량은 150 g mol⁻¹으로 계산되었다.



Ali는 산-염기 지시약을 이용한 화합물 **C** 적정 실험도 수행하기를 원한다.

1.7. 위에 제시된 지시약 중 적절한 지시약을 선택하십시오.

1.8. **Calculate** the concentration ratio of the three species originating from the acid at pH = 4.03 에서 3 종의 농도 비율을 계산하십시오. 결과는 $H_2A : HA^- : A^{2-} = \quad : \quad : 1$ 로 나타내시오

1.9. 초기 용액(pH = 2.33)에서 **C**의 두 번째 탈양성자화 과정에서 생성되는 H^+ 이온의 백분율을 계산하십시오.

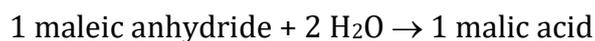
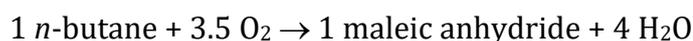
파트 III.

두 종류의 산 모두 C, H, O 원자만 포함하고 있다고 알려져 있다. 두 미지의 화합물 중 하나는 광학적으로 비활성이지만, 두 개의 카이랄 센터(chirality centers)를 가지고 있고, 다른 하나는 방향족 화합물이다.

1.10. 두 미지의 산의 가능한 구조를 그리시오. (필요한 경우 입체화학 및 카이랄 센터에 R/S 표기할 것)

2. 사과산(Malic acid)

사과산(Malic acid)은 사과와 다른 과일에서 발견되는 이양성자산 유기산이다. 또한 화학 산업에서 다음 균형 화학방정식을 가지는 두단계 과정을 통해 제조된다.



무수화물 maleic 의 ^1H NMR 스펙트럼은 하나의 singlet 을 가진다. ^{13}C NMR 스펙트럼에서는 2 개의 피크 가지고 하나는 상대적으로 강하고 다른 하나는 상대적으로 약하며 downfield 에 위치한다.

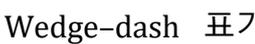
2.1. 위 반응식에 있는 세 유기 화합물의 분자식과 구조식을 제시하시오.

2.2. 사과산의 ^{13}C NMR 스펙트럼에 있는 피크 개수를 제시하시오.

사과 주스는 그 자체로 좋은 음료이지만, 두 단계 과정을 거쳐 사과 식초를 만들 때 사용된다. 첫 번째 단계에서는 사과 주스에 있는 설탕이 발효과정을 통해 에탄올이 된다. 흥미롭게도 이 단계에서 사과산도 에탄올로 발효된다. 두 번째 단계에서는 미생물의 존재하에 주변 산소에 의해 에탄올이 아세트산으로 산화된다. 사과 주스에 있는 모든 설탕은 포도당과 매우 유사하게 발효되는 단순육당으로 존재한다고 가정할 수 있다.

2.3. 사과 식초 준비 과정에 대한 균형 화학방정식을 제시하시오.

사과산의 구조는 1 개의 비대칭 탄소 원자를 가지고 있으므로 분자는 카이랄성을 가진다. 사과에서는 CIP 규칙에 따라 비대칭 탄소 원자가 S 인 L-사과산인 거울상 이성질체만 존재한다. 다른 거울상 이성질체인 D-사과산은 거울상이다.

2.4. Wedge-dash 표기법()을 사용하여 두 거울상 이성질체의 입체 구조를 그리시오..

흥미롭게도 화학 공급업체들은 세 가지 다른 종류의 사과산(L-(-)-사과산, D-(+)-사과산, 라셈 DL-사과산)을 판매한다.

2.5. 다음 표에 제시된 특성에 맞는 화합물을 각각 적으시오.

제품 (D, L, DL)

특성

가격: 0.50 유로/g; 녹는점 범위 : 101 - 103 °C

가격: 0.10 유로/g; 녹는점 범위 : 131 - 133 °C

가격: 30 유로/g; 녹는점 범위 : 98 - 102 °C

2.6. 위 화합물 중 위에 제시된 산업적인 방법으로 직접 생산되는 제품을 제시하시오.

사과 주스로 사과식초를 생산하는 작은 가족 사업체에서, 어느 날 알코올은 전혀 없고 산미보다는 단 맛이 나는 제품을 생산하게 되었다.

화학자는 모든 것이 잘 진행된 이전과 동일한 사과 주스를 사용하였음을 확인하였다. 실험실에는 정상 작동하는 pH 미터와 산-염기 적정을 위한 일부 장비가 있다. 무엇이 문제인지 확인하기 위해 몇 가지 실험을 수행하였다. 이전부터 이미 알려진 중요한 사실은 다음과 같다.

사과 주스의 산도는 사실상 사과산에 의해서만 생긴다.

제대로 된 사과 식초의 산도는 사실상 아세트산에 의해 생긴다.

사과주스나 사과식초 모두 유의미한 농도의 금속은 존재하지 않는다. (소듐과 포타슘 역시 없음)

먼저, 전날 제조한 사과 식초 2.00 cm³ 를 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1000 mol/dm³ 수산화소듐(NaOH) 용액으로 적정하였다. 종말점까지 첨가한 부피는 21.72 cm³ 이다. 이후 2.00 cm³ 사과 식초와 0.1000 mol/dm³ NaOH 용액 10.86 cm³ 혼합한 뒤 증류수를 넣어 25.00 cm³ 용액을 제조하였다. 제조한 용액의 pH 는 4.76 이다.

2.7. 사과 식초에 있는 아세트산의 함량(g/dm³)을 구하시오. 그리고 아세트산의 pK_a 를 구하시오.

다음으로 10.00 cm^3 의 사과 주스를 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1000 mol/dm^3 를 NaOH 용액으로 적정하였다. 종말점까지 첨가한 부피는 11.01 cm^3 이다. 이 경우, pH 측정을 위해 두 개의 시료를 준비하였다. 첫 번째 시료는 10.00 cm^3 사과 주스를 0.1000 mol/dm^3 NaOH 용액 3.67 cm^3 와 섞은 뒤 증류수를 넣어 25.00 cm^3 용액을 제조하였다. 제조한 용액의 pH 는 3.67 이다. 두 번째 시료는 10.00 cm^3 사과 주스를 0.1000 mol/dm^3 NaOH 용액 7.35 cm^3 와 섞은 뒤 증류수를 넣어 25.00 cm^3 용액을 제조하였다. 제조한 용액의 pH 는 4.95 이다.

2.8. 사과 주스에 있는 사과산의 함량(g/dm^3)을 구하고 사과산의 두 개의 산해리상수 $pK_{a1,2}$ 를 구하시오.

2.9. 앞에서 구한 결과들을 이용하여 사과 주스 속 설탕의 함량(g/dm^3)을 구하시오. (단, 발효 과정 중 용액의 부피는 일정하고 모든 과정의 효율은 100%라고 가정한다)

이어 단 맛이 나는 용액에 대해 분석해 보자. 이 용액 5.00 cm^3 를 100.00 cm^3 로 희석하니 용액의 pH 는 3.03 이다. 또 이 용액 5.00 cm^3 용액을 0.1000 mol/dm^3 NaOH 용액과 섞은 뒤 희석하여 100.00 cm^3 용액을 제조하였다. 이 용액의 pH 는 4.52 이다.

2.10. 단 맛이 나는 용액에서 아세트산과 말산의 농도(g/dm^3)를 구하시오.

2.11. 단 맛이 나는 용액에서 설탕의 농도(g/dm^3)를 구하시오.

3. 하이드라진 염

하이드라진 (N_2H_4) 은 약한 이양성자 염기이다. ($K_{b1} = 8.5 \cdot 10^{-7}$; $K_{b2} = 8.9 \cdot 10^{-16}$). 이 물질은 황산과 다양한 무수염을 형성할 수 있다. 황산의 두 번째 산해리 상수 $K_{a2} = 1.02 \cdot 10^{-2}$ 이다.

- 3.1. 이론적으로 가능한 무수염의 실험식을 제시하시오.
- 3.2. 수용액에서 시작하여 2 종류의 염이 생성될 수 있다. 2 종류의 염을 제시하시오. 다른 염의 경우 수용액에서 시작하는 것이 불가능한 이유를 제시하시오.
- 3.3. 이 염 0.1 M 용액의 pH 를 계산하시오.

4. 경소마그네시아 (CCM)

경소마그네시아 (caustic calcined magnesia: CCM)은 주로 산화마그네슘으로 구성된 사우디아라비아의 귀중한 제품이다. 순도가 낮은 CCM은 폐수 처리와 같은 산업 분야에서 사용되는 반면, 순도가 높은 CCM은 의약품, 가축 사료 보조제, 비료, 접착제, 타이어, 자성 재료 등의 분야에서 사용된다.

알리는 CCM 샘플의 질량 비율 구성을 신속하게 결정하는 임무를 맡았다. 측정 장비(저울과 온도계)와 화학 물질이 매우 제한적이었기 때문에 그는 이 분석을 위해 열화학적 방법을 생각하고 있었다. 그는 CCM 시료에 산화마그네슘과 함께 검출 가능한 양의 산화칼슘과 이산화규소가 포함되어 있다는 정보를 들었고, 필요한 데이터도 아래와 같이 찾아내었다.

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
CaO(s)	-636
MgO(s)	-602
SiO ₂ (s)	-854
HCl(g)	-92.5
H ₂ O(l)	-286
CaCl ₂ (s)	-796
MgCl ₂ (s)	-641

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
H ⁺ (aq)	0.0
Cl ⁻ (aq)	-168
Ca ²⁺ (aq)	-543
Mg ²⁺ (aq)	-462

	c_p (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ O(l)*	4.178
CaO(s)	0.918
MgO(s)	0.877
SiO ₂ (s)	0.736

	$\Delta_r H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
H ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq) = H ₂ O(l)	-56.0

* 그는 모든 수용액은 물과 동일한 비열 용량을 가지고 있다고 가정하였다.

먼저, 그는 즉석에서 열량계를 설치하고, 다음과 같은 방법으로 열 용량을 측정하였다. 그는 열량계에 0.500M HCl 용액(밀도: 1.007g·cm⁻³) 200cm³을, 별도의 비커에 0.400M NaOH 용액(밀도: 1.016g·cm⁻³) 300cm³을 넣었다. 두 용액 모두 처음에 24.2°C에 있었는데, 알칼리성 용액을 열량계에 부은 후에 일어난 반응 후 도달한 최고 온도가 26.3°C 인 것을 관찰하였다.

4.1. 알리가 즉석에서 만든 열량계의 열 용량을 계산하여라.

그 후, 알리는 12.81g의 CCM 샘플의 무게를 조심스럽게 측정하였다. 알리는 열량계를 철저히 세척한 후, 2.000 M 염산(밀도: 1.033 g·cm⁻³) 500 cm³을 넣고 온도

가 24.4°C(실험실 온도와 일치)에서 안정화될 때까지 기다렸다. 그런 다음 CCM 샘플을 염산에 넣고, 용액이 최고 온도인 40.5°C에 도달할 때까지 저어주었다. 이 반응이 끝난 후 알리는 열량계의 내용물을 걸러내었다. 그는 세척과 건조 후 질량 0.51g의 고체 불용성 물질을 분리하였다.

4.2. CCM이 염산에 용해되는 동안 일어나는 관련 과정에 대한 균형 이온 방정식을 쓰고, 표준 엔탈피 변화를 계산하여라.

알리는 자신의 결과와 이를 결정하는 다양한 요인들을 분석하기 시작하였다.

4.3. 알리의 실험 데이터를 바탕으로 CCM 샘플에서 MgO의 질량 백분율 함량을 계산하여라.

4.4. 계산에서 무시되었다면, MgO 함량 값에 가장 작은 영향을 미치는 요인은 무엇인가?

- 열량계의 열용량
- 용해되지 않은 고체의 가열
- 수용액의 가열
- CaO와 염산의 반응

4.5. 같은 실험에서 그의 CCM 샘플이 순수한 마그네시아라고 한다면, 이 경우의 최종 측정 온도를 계산하십시오.

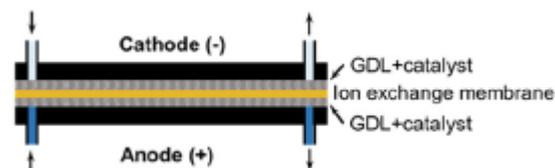
알리는 동일한 계산을 수행한 후 상당히 의심스러워졌다. 그는 페놀프탈레인 용액을 찾게 되어 기뻐했는데, 열화학 실험에서와 동일한 도구와 화학 물질을 사용하여 방법을 고안하고 MgO 함량을 더 정확하게 측정할 수 있었다.

4.6. 이러한 과정을 서술하십시오.

5. 탄소 포집

탄소 포집, 저장 및 활용은 기술 개발의 중요한 영역입니다. 몇 년 전, 급수 전해조를 이용하여 420 mA/cm^2 의 전류 밀도로 일산화탄소(CO)를 발생 시키는 것을 어렵지 않게 달성하는 것이 보고되었습니다. 전해조 설계는 다음과 같습니다:

핵심은 특정 이온만 이동할 수 있는
중간의 이온 교환 막입니다. 이 막의
양쪽에는 가스 확산층인 GDL 이



있습니다. 이것은 그 표면에 촉매가 흡착되어 있는 부분적으로 적셔진 다공성 물질입니다. 최적의 경우에, gas와 전해질 모두 기공을 통해 들어가고 나가며, 전기는 이 층을 통해 전도됩니다.

5.1. 무엇이 이 저렴하고 수정 가능하며 불활성이고 다공성이며 전도성이 있는 층이 될 수 있을까요?

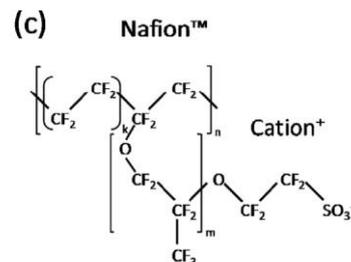
음극(캐소드)의 전하 운반체는 은(Ag) 나노입자 촉매에 의해 활성화됩니다. 양극(애노드)쪽의 가스 확산 층은 표면에 IrO_x 나노입자 촉매가 있는 다공성 Ti-필름입니다.

가습된 이산화탄소는 중성 용액으로 젖은 음극(캐소드) 공간을 통과하고, 더 농축된 (1M) KOH 용액은 보통 양극(애노드) 공간을 통과합니다.

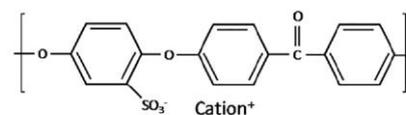
5.2. 예상되는 음극(캐소드) 및 양극(애노드) 전극 반응을 쓰세요. (용액의 pH에 적합한 형태로). 전기 분해의 전체 알짜 반응을 쓰세요.

이온 교환막의 재료는 매우 중요합니다. 전기화학에서 널리 사용되는 다공성 고분자인 나피온(Nafion)이나 SPEEK 과 같은 고분자는 (오른쪽 그림에 구조가 나와 있음) 이러한 시스템 개발에서 현실적인 어려움이 있는 부분입니다.

이러한 막 물질을 사용할 경우 두 종류의 이온이 침투하여 바람직하지 않은 결과를 초래할 수 있습니다. 한 이온은 음극(캐소드)에서 pH 를 변화시켜 다른 전극 반응을 일으키게 되어 생성물의 조성에 영향을 줄 수 있습니다. 반면 다른 이온이 막을 통과하면 음극(캐소드) 공간은 거의 중성에 가까운 pH 를 유지하지만 고체가 기공을 채워버려 더이상의 전기 분해를 방해합니다.

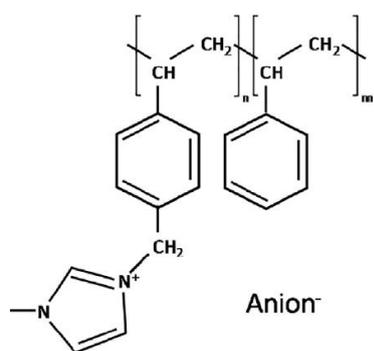


SPEEK: sulfonated poly(ether ketone)



5.3. 이 두 종류의 이온과 그들이 막을 가로질러 흐를 수 있는 방향을 설명하세요.

그 중 한 이온에 대해 앞서 언급된 부반응과 다른 이온의 흐름으로 인해 기공에 형성될 고체의 화학식을 쓰세요.



왼쪽 그림에 있는 고분자로 이온 교환막을 만들면 상황이 좋아집니다. 하지만 높은 농도의 이산화탄소로 인해 음극(캐소드) 공간에서 추가적인 화학 반응이 일어날 가능성이 여전히 높습니다.

5.4. 이 분리막을 통해 흐를 수 있는 이온과 이온의 이동 방향을 쓰세요.

지속적인 작동(1 시간 후)을 시켜, 시스템이 정상 상태에서 작동될때, 양극(애노드) 공간을 빠져나가는 2 성분 가스는 산소 물 분율의 1/3 에 불과합니다.

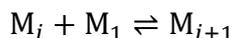
5.5. 기체에 들어 있는 다른 성분의 이름을 쓰세요. 관련된 화학적 및 전기화학적 과정의 화학량론에 기초하여 막을 통과할 수 있는 다양한 이온 중에서 주요 전하 운반체 역할을 하는 이온을 결정하세요.

-
- 5.6. 이상적인 전기화학적 선택성이 얻어질 경우, 이 정상 상태에서 CO_2 투입물에서 CO 로 변환되는 분율을 계산하세요.
- 5.7. 전극면적 100 cm^2 , 전류밀도 420 mA/cm^2 에서 CO_2 최소 부피 흐름 속도(volume flow rate)를 계산하세요. 기체의 온도는 대기압에서 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 입니다.

6. 나노 입자

나노 입자는 지난 수십년 동안 과학자들의 지대한 관심을 받고 있다. 비슷한 화학 조성의 벌크 상과 달리 나노 입자의 경우에는, 나노 입자의 크기가 나노 입자의 물리적, 광학적, 전자적 성질들을 결정한다. 그러나, 나노 입자의 크기는 결코 균일하지 않으며, 실제 샘플에는 다양한 크기의 나노 입자가 존재한다. 따라서, 나노 입자의 크기는 숫자 한 개로 결정되지 않으며, 평균 크기도 나노 입자의 크기를 대표하지 못할 수 있다. 따라서, 나노 입자의 크기 분포를 실험적으로 구해야 할 필요가 있다.

나노 입자의 크기 분포에 대한 간략한 모델은 다음과 같다. 나노 입자가 성장하는 일련의 평형 반응에, 단량체 단위 M_1 이 관여한다고 가정하자. M_i 는 정확하게 i 개의 단량체로 구성된 나노 입자를 지칭한다고 하자. 그러면, 다음과 같은 일반 화학식으로 평형 반응을 기술할 수 있다.



첫번째 접근법으로써, 모든 이러한 평형 과정의 평형 상수(K)는 i 의 값에 무관하고 모두 같다고 가정하자.

$$\frac{[M_{i+1}]}{[M_i][M_1]} = K$$

어떠한 나노 입자도 생성되기 전 M_1 의 초기 농도를 T 라고 하고, M_1 의 물질량은 W 이다.

6.1. 나노 입자의 평균 물질량 식을 T, W, K 의 함수로 유도하라.

힌트: 아래의 무한 등비 급수 관계식이 필요할 수 있다:

$$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}, \quad |r| < 1 \text{ 인 경우}$$

나노 입자 각각의 크기는 질량에 비례하지 않는다. 만일, 나노 입자가 구형이라고 가정한다면, 나노 입자의 크기(d)는 나노 입자 질량의 세제곱근에 비례한다. 이 때, 나노 입자의 질량은 나노 입자를 구성하는 단량체의 개수 i 에 비례하기 때문에, 전체적으로 다음의 관계식이 성립한다:

$$r_i = r_0 \sqrt[3]{i}$$

여기서, r_0 는 단량체로 한 개로 구성된 '나노 입자'의 가상적인 크기를 나타낸다.

막대 그래프 히스토그램을 이용해서 분포도를 나타낼 수 있다. 이 때, 히스토그램의 x-축은 관심있는 성질의 범위를 나타내고, 막대의 높이는 성질의 값이 특정 범위에 해당할 확률에 비례한다.

6.2. 스프레드시트 프로그램을 이용하여, 아래 서술을 바탕으로 두 개의 히스토그램을 그려라. $T = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 과 $K = 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ 을 계산에 활용하자. 첫번째 히스토그램은 나노 입자의 몰 질량 분포도이다. 이 때, 히스토그램의 구간 폭은 100 W 이다. 즉, 히스토그램의 첫번째 칼럼은 몰 질량 범위가 $0-100 \text{ W}$ 인 경우이고, 두번째 칼럼은 몰 질량 범위가 $100 \text{ W}-200 \text{ W}$ 이어야 한다. 두번째 히스토그램은 나노 입자 크기의 분포도이며, 이 때 r_0 가 구간 폭이다.

7. 단열 반응기

일정 부피 단열 반응기는 열역학의 개념을 이해하는 데 도움이 되는 이론적 구조물이다. 이 반응기는 주위 환경과 열교환이 불가능하고 반응기의 전체 부피가 일정하다. 따라서, 반응기 내에서 반응이 일어난다면, 온도와 압력과 같은 변수들이 반응과 함께 변화한다. 이러한 반응기는 기체 폭발 동안 어떤 일이 일어나는지 살펴보는 데에도 도움이 된다.

일정 부피 단열 반응기 내 일산화 탄소의 연소를 생각해 보자. 고정된 부피는 1.00 m³ 이고, 50.0 mol 일산화 탄소와 50.0 mol 산소가 반응기에 반응 초기 조건으로 주입된다. 이 때 초기 온도는 298 K 이다.

모든 기체와 기체 혼합물은 이상 기체 방정식을 따른다고 하자. 이상 기체의 몰 엔트로피는 다음 식과 같은 온도 및 압력 의존성을 보인다:

$$S_m(p, T) = S_m(p_0, T_0) + C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

아래 데이터를 사용하라:

	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	S_{298}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
		1)	1)
O ₂ (g)	29.4	205.2	
CO(g)	29.1	197.7	-110.5
CO ₂ (g)	37.1	213.8	-393.5

일정 압력 몰 열용량은 298 K 이상에서 온도에 무관하다.

7.1. 이 반응의 균형 화학 반응식을 제시하고 표준 반응 엔탈피 변화량($\Delta_r H^\circ$)을 구하라.

이 반응에서 형성된 이산화 탄소의 양은 n_{CO_2} mol 이다.

7.2. 화학 양론적으로 가능한 n_{CO_2} 의 최대값은?

7.3. n_{CO_2} 를 독립 변수로 하여서 시스템의 열역학적 성질들을 구하는 식을 유도하라. 성질 자체의 식을 구할 수 없는 경우에는, 초기 조건 대비 물성의 변화량에 대한 식을 구하라.

- a) 계의 내부 에너지(U)
- b) 계의 온도(T)
- c) 계의 압력(p)
- d) 반응 지수(reaction quotient) (Q)
- e) 계의 엔탈피 (H)
- f) 계의 엔트로피 (S)
- g) 계의 깁스 에너지 (G)
- h) b)에서 구한 온도 T 에서의 반응 평형 상수 (K)

7.4. $n_{\text{CO}_2}=0\text{mol}$ 부터 $n_{\text{CO}_2}=50\text{ mol}$ 까지 n_{CO_2} 을 1 mol 씩 증가시키며, 위 문제에서 구한 물성식들의 값을 스프레드시트 프로그램을 이용하여 계산하라. 스프레드시트에서 계가 평형 상태에 놓여있을 때의 n_{CO_2} 값을 찾아라. 위의 물성들 중 어떤 값이 평형 상태에서 극값(extremum)을 갖는가?

8. 질소 산화물

질소 산화물은 +1에서 +5 사이의 각 산화 상태에 해당하는 이원 분자 산화물이 하나 이상 존재하기 때문에 비금속 산화물 중에서도 두드러진다.

8.1. 각 산화 상태에 대해 가장 단순한 산화물의 분자식과 루이스 구조(하나의 공명 구조로 충분)를 제시하여라.

일부 산화 상태의 경우, 여러 개의 산화물이 가능하다. 예를 들어, 갈색 기체 A가 생각되면 A의 이합체인 화합물 B의 무색 액체가 형성되는데, 실제 계산을 위해 액체의 부피는 기체의 부피에 비해 무시할 수 있다.

8.2. A와 B를 결정하고 B의 분자식과 루이스 구조를 제시하여라. 이 때, 화학 평형 $2 A(g) \rightleftharpoons B(g)$ (반응 1)와 다음 데이터(온도와 무관하다고 가정)를 고려하여라:

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ/mol}$	$S^\circ / \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
B(g)	9.16	304.29
A(g)	33.18	219.85

8.3. 25°C에서 반응 1의 평형 상수를 계산하여라.

1몰의 A를 25dm³의 고정 부피의 빈 용기에 넣고 25°C로 맞추었다.

8.4. 이 시스템의 평형 압력을 계산하여라.

B의 표준 대기 끓는점은 21.69°C이고, B의 증발에 대해 $\Delta H_{vap} = 22.96 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{vap} = 77.9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 이고, 이들은 온도와 무관하다고 가정한다.

8.5. B(l)의 생성 엔탈피를 계산하여라.

8.6. 반응 2의 엔트로피 변화 $A(g) = B(l)$ (반응 2)를 계산하여라. 이 때, 반응 2의 엔트로피 변화는 -10~22°C 사이의 온도와 무관하다고 가정할 수 있다.

8.7. 0°C에서 반응 2의 평형 상수를 계산하여라.

1몰의 A를 25dm³의 고정 부피의 빈 용기에 넣고 닫은 후 0°C로 맞추었다.

8.8. 냉각된 시스템의 평형 압력을 계산하여라.

9. 스타틴 약물

스타틴은 많은 지질 장애를 관리하기 위해 가장 먼저 선택되는 약물이다. 모든 스타틴은 콜레스테롤 합성의 초기 및 속도 결정 단계인 HMG-CoA 환원효소에 의해 3-하이드록시-3-메틸-글루타릴 코엔자임 A(HMG-CoA)가 콜레스테롤 전구체인 메발론산염(mevalonate)으로 전환되는 것을 방해한다. 스타틴은 효소에 결합하여 기질 결합을 입체적으로 억제함으로써 HMG-CoA 환원효소를 경쟁적으로 억제한다. 스타틴 계열에는 매우 효과적인 몇 가지 화합물이 포함되어 있으며, 그 중 일부는 아래 그림에 나와 있다.

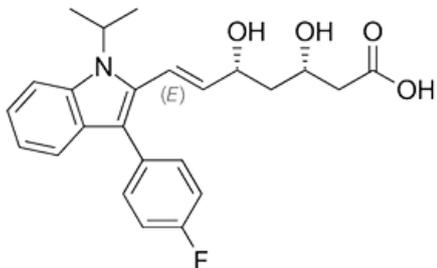
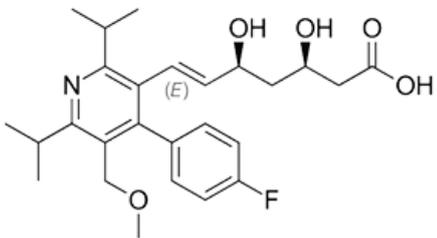
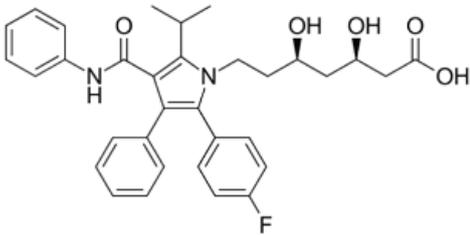
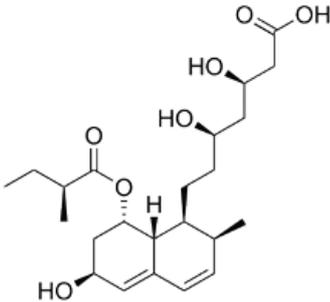
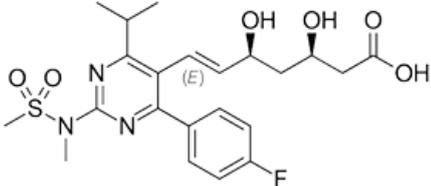
	
fluvastatin	cerivastatin
	
atorvastatin	pravastatin
	
rosuvastatin	

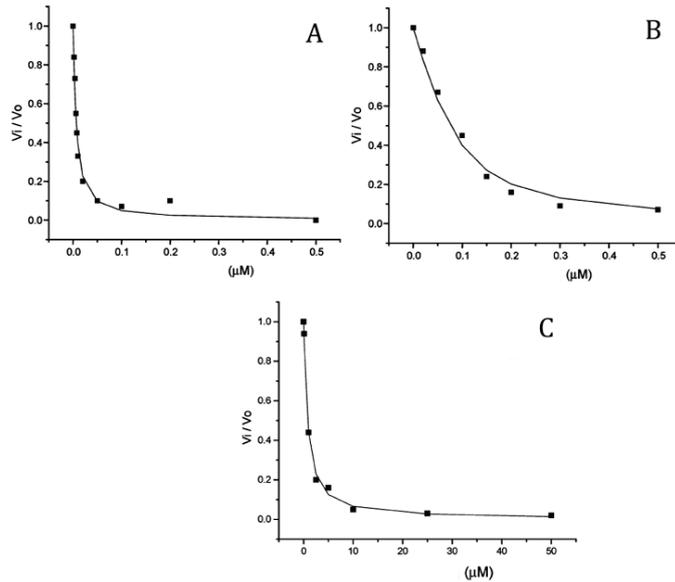
표 1. 37°C에서 기질의 열역학적 특성.

	K_i / nM	Δ_rH / kcal/mol	Δ_rH / kJ/mol
Atorvastatin	14	-4.3	-18.1
Cerivastatin	5.7	-3.3	-13.9
Fluvastatin	256	-	-
Pravastatin	103	-2.5	-10.5
Rosuvastatin	2.3	-9.3	-39.1

K_i 는 효소-억제제 복합체의 해리에 대한 평형 상수이다. Δ_rH 는 억제제에 대한 결합 엔탈피이며 온도와 무관하다고 가정할 수 있다. 약물 물질의 효능과 선택성은 표적 효소에 대한 결합 강도에 따라 달라진다. 따라서 일반적으로 더 큰 활성 물질군에 대해 결합 연구를 수행한다. 일련의 실험에서 효소의 초기 활성은 다양한 기질 농도에서 분광광도법으로 측정되며, 결과는 마이클리스-멘텐 동역학에 따른 초기 속도 공식을 사용하여 평가한다 (v_I 는 반응의 초기 속도, K_M 과 v_{max} 는 효소와 기질 간의 반응에 따른 계수, c 와 $[I]_0$ 은 각각 기질과 억제제의 초기 농도이다):

$$v_I = v_{max} \cdot \frac{c}{K' + c} \quad \text{where } K' = K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right)$$

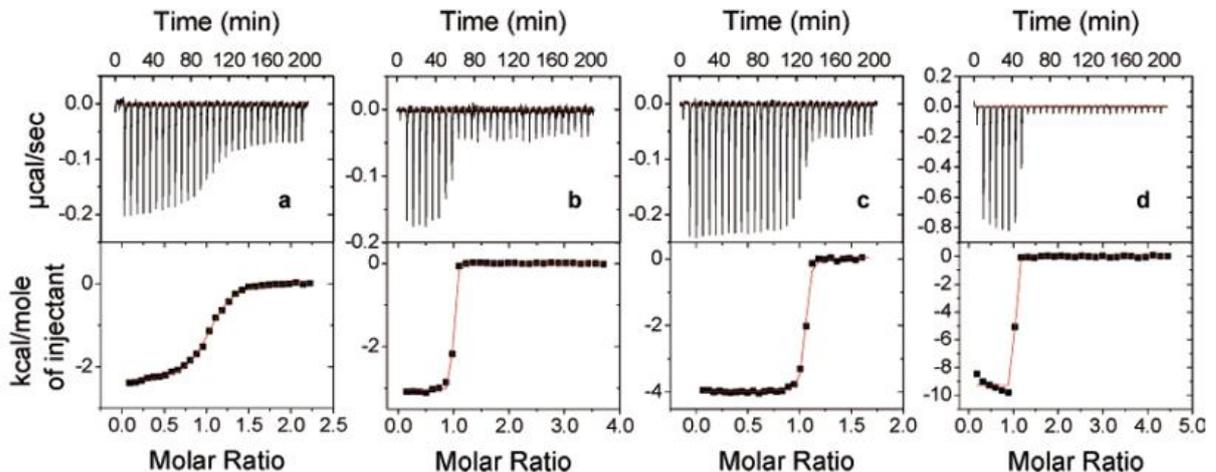
본 연구에서 약물 분자의 결합은 v_I/v_0 의 비율로 특징 지어졌으며, 여기서 v_0 은 주어진 기질 (HMG-CoA) 농도에서 억제제가 없을 때의 초기 속도이다. 연구의 실험 조건은 $K_M = 70 \mu\text{M}$ 이며 모든 실험은 37°C 에서 수행되었다. 연구 결과는 다이어그램 A, B, C(v_I/v_0 대 $[I]/\mu\text{M}$)에 표시되어 있지만, 안타깝게도 활성 물질의 이름은 그래프에서 사라졌다.



9.1. 이 수준의 정밀도에서는 여러 약물이 동일한 다이어그램에 속할 수 있다는 점을 고려하여 각 다이어그램에 해당하는 활성 물질을 찾으시오.

9.2. 분광광도계 실험에서 기질 농도의 순서를 추정하여라.

열량 적정을 통해 결합의 엔탈피 변화를 측정하였다. 효소 농도가 알려진 용액을 약물 물질 용액으로 적정하였다. 결과를 평가하기 위해 (기질에 대한) 몰 열효과 대 기질의 몰 비율을 다이어그램(다음 그림의 하단 부분)에 표시했지만, 안타깝게도 라벨링이 다시 손실되었다. 그러나 플루바스타틴(Fluvastatin)의 경우 엔탈피 변화가 장비의 검출 한계(실제로는 0kJ/mol) 이하라는 점에 주목하였다.



9.3. 각 다이어그램에 해당하는 약물을 위에서 찾으시오. (각 다이어그램에 분자 하나씩).

9.4. 25°C와 37°C에서 각 약품 화합물의 결합에 대한 평형 상수를 구하여라.

9.5. 효소가 i. 촉매량으로 존재하거나 ii. 과량으로 존재할 각각의 경우에 대해 37°C에서 해리된(결합되지 않은) 약물 분자의 농도가 동일한 용액을 얻는 데 필요한 약물 분자의 (전체) 비율을 구하시오.

10. 미니언즈와 베리

네파리오 박사는 사악한 일을 하는데 지친 나머지 자신만의 베리 주스를 만드는 새로운 프로젝트를 시작하였다. 불행하게도 베리 주스는 완전히 실패작이어서 시장에서 팔리지 않게 되었고, 네파리오 박사와 미니언즈들은 주스 생산 과정의 검증 실험을 하게 되었다.

검증 실험 결과를 보니, 과일에 함유되어 풍미를 내는 berrine 화합물이 조리 과정 중에 diberrine 으로 산화가 되었고, 이 산화 과정은 네파리오 박사가 사용한 moxone 첨가제 때문이었다. 연구를 더 해보니, berrine 의 75%가 산화 되면 diberrine 의 텁은 맛 때문에 주스의 맛이 매우 나빠지게 된다는 것을 알게되었다.

해당 반응은 다음과 같은 화학 반응식을 따라 일어난다:



박사와 미니언즈들은 과일의 양과 moxone 첨가제의 양을 바꾸어 가며 실험을 수행하였다. 조리를 시작한 후, 매 분마다 혼합물로부터 샘플을 취하고 diberrine 형성 초기 속도를 측정하였다. 주스 샘플 각각의 부피는 100 dm^3 이다. 과일은 8.0 질량% berrine 을 함유하고 있고, 조리 시작 시 berrine 모두가 반응에 참여할 수 있다. 1.0 mol/dm^3 moxone 용액이 첨가제로 사용되었다.

실험 일련번호	과일 (kg)	moxone (dm^3)	diberrine 형성 속도 ($10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
1	10.0	2.6	4.36
2	5.0	2.6	2.19
3	20.0	2.6	8.75
4	10.0	10.4	17.42
5	10.0	5.2	8.80

10.1. 초기 속도 데이터를 바탕으로, 구성 성분들의 반응 차수를 구하고, 반응의 반응 속도 식을 제시하라.

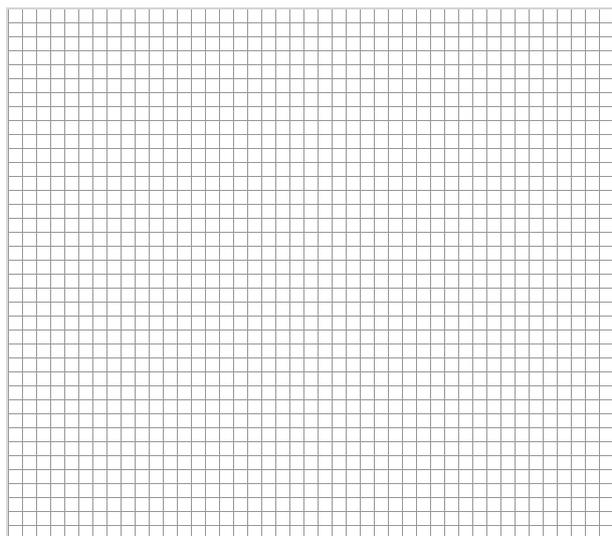
다른 일련의 실험에서는 과량의 moxone 을 사용하여 diberrine 의 형성을 관찰하였다.

10.2. 이 때, 생성물-시간 그래프의 모양을 제시하라.

산화제 농도를 바꿔가면서 반응 속도 상수를 측정한 실험 데이터는 아래와 같다:

moxone (mol/dm ³)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$
0.040	0.180
0.100	0.460
0.160	0.747
0.220	1.020
0.280	1.320
0.340	1.560
0.400	1.838

반응 속도 상수를 구하기 위한 그래프를 아래에 그려라.



베리 1kg 과 moxone 11 dm³ 을 혼합하여 100 dm³ 의 주스 샘플을 준비하였다. Berrine 의 몰 질량은 365 g/mol 이다.

- 10.3.** 조리를 시작한 후 5 분이 경과했을 때, berrine 의 농도를 계산하라.
- 10.4.** 0.100 mol/dm³ moxone 을 사용하여 조리한다면 (여전히 과량의 moxone 을 사용한 것이다), 주스의 맛이 매우 나빠질 때까지 걸린 시간을 계산하라.

보통 108 °C 에서 조리를 하였지만, 어떤 실험에서는 한 미니언이 온도를 120 °C 로 설정하였다. 이 반응의 활성화 에너지는 58.60 kJ/mol 이며, moxone 의 농도는 0.22 mol/dm³ 이고, 여전히 과량으로 혼합되었다.

- 10.5.** 35 분 동안 조리한 이후에, 주스의 맛이 여전히 괜찮을 지 판단하라.

11. 시계 반응

시계 반응은 유도 기간이 지나면 물성(특히 색깔)에 급작스런 변화를 나타낸다. 요오드 시계 반응에는, 티오황산(thiosulfate)과 전분이 있는 데서 요오드화 이온이 담긴 용액을 산화제와 혼합한다. 시간이 흐르면, 용액은 갑자기 푸른색을 띄게 되는데, 이는 전분-요오드의 착화화합물 형성 때문이다.

이 반응이 일어나는 데 걸리는 시간을 재면, 요오드화 이온과 산화제의 반응을 살펴볼 수 있게 된다. 특히, 초기 반응 속도를 바탕으로 반응 차수와 반응 속도 상수를 계산할 수 있다.

Fe(III)이온과 요오드화 이온 사이의 반응을 이러한 방법으로 살펴볼 수 있다. 푸른 색이 나타나면, 이는 티오황산이 모두 사용되었음을 의미한다. 적은 양의 티오황산이 사용되면, 다른 시약의 농도는 변화지 않는다고 가정할 수 있다. 이 가정과 반응의 화학양론 관계를 바탕으로, 아래의 관계식을 얻을 수 있다:

$$v_0 \approx -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{\Delta t} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (1)$$

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0^n [\text{I}^-]_0^m = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (2)$$

세 농도를 변화시켜가며 반응을 수행했을 때, 유도 기간은 아래와 같다:

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ (mmol·dm ⁻³)	$[\text{KI}]_0$ (mmol·dm ⁻³)	$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]_0$ (mmol·dm ⁻³)	Δt (s)
변수	20.0	6.5	$\Delta t = 2.32 \cdot 10^4 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$
0.2	변수	8.5	$\Delta t = 1.54 \cdot 10^{-3} ([\text{I}^-]_0)^{-1.98}$
0.25	13.0	변수	$\Delta t = 5.01 \cdot 10^{-2} ([\text{Fe}^{3+}]_0)^{-1.05}$

11.1. Fe(III) 와 I⁻ 균형 화학 반응식을 구하라.

11.2. 초기 반응 속도는 티오황산의 초기 농도에 따라 어떻게 의존하는가?

11.3. 개별 화합물의 반응 차수와 전체 반응 차수를 구하라. 화학 반응 속도식을 구하라.

11.4. 반응 속도 상수의 단위를 구하라. 위 세 실험으로부터 실험의 속도 상수를 각각 계산하라. 반응 속도 실험에서 10%의 오차까지는 받아들일 수 있다면, 위 세 실험의 질적 수준을 평가하라.

이 반응의 메커니즘이 아래와 같이 제안되었다:



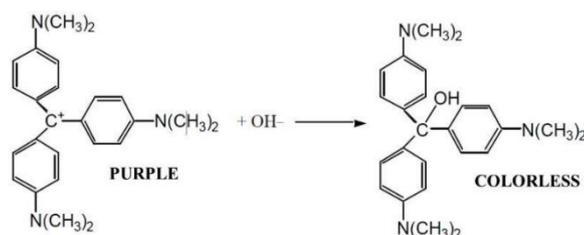
중간체 FeI^{2+} 와 I_2^- 에 일정 상태 근사법을 도입하여, 아래와 같은 반응 속도 식이 유도되었다. 하지만, 아래 식은 완전히 올바르지 않다. 특히, 분모의 항 중 하나가 불필요하다.

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{I}^-]^2 [\text{Fe}^{3+}]}{\frac{k_{-1} k_{-2} [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + k_{-1} k_3 + \frac{k_2 k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}^-]}{[\text{Fe}^{3+}]} + k_2 k_3 [\text{I}^-]} \quad (6)$$

11.5. 불필요한 항을 찾아서 올바른 반응 속도식을 유도하라.

12. 크리스탈 바이올렛

크리스탈 바이올렛(또는 용담 바이올렛 또는 메틸 바이올렛 10B)은 살균 및 살균 효과로 잘 알려져 있으며 일반적으로 그람 양성균을 염색하는 데 사용된다. 수용액에서 크리스탈 바이올렛(CV)은 그림에 표시된 양이온과 염화물 이온으로 해리된다. 이 화합물은 선명한 보라색을 띠는데, NaOH가 있으면 크리스탈 바이올렛은 무색의 카르비놀 생성물을 형성한다.



이는 다음과 같은 간단한 반응식으로 표현된다:



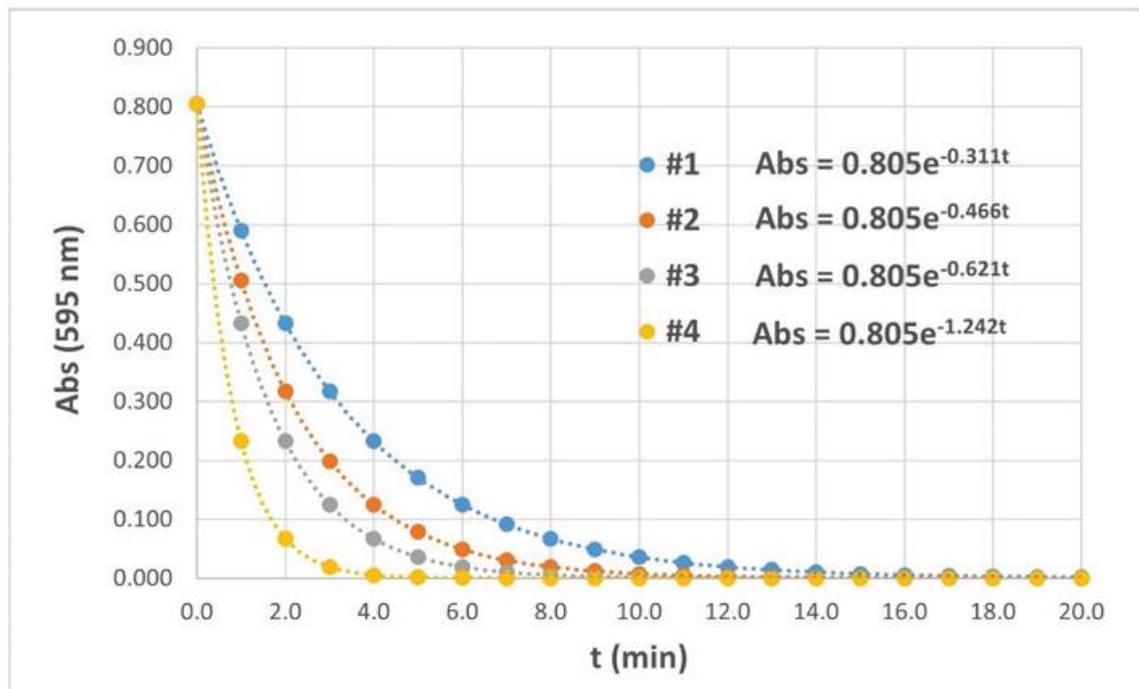
화합물의 강렬한 색상으로 인해 이 반응의 동역학 연구는 595nm에서 분광광도계로 수행할 수 있다. 이에 대한 속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$v = [\text{CV}]^a [\text{OH}^-]^b$$

다음 혼합물을 사용하여 30.0°C에서 일련의 실험을 수행하였다:

Exp. no.	$c(\text{CV}), \text{mol}/\text{dm}^3$	$V(\text{CV}), \text{cm}^3$	$c(\text{NaOH}), \text{mol}/\text{dm}^3$	$V(\text{NaOH}), \text{cm}^3$
#1	$1.82 \cdot 10^{-5}$	5	0.08	5
#2	$1.82 \cdot 10^{-5}$	5	0.12	5
#3	$1.82 \cdot 10^{-5}$	5	0.16	5
#4	$1.82 \cdot 10^{-5}$	5	0.32	5

1.000cm 경로 길이의 큐벳에서 측정을 수행한 결과 다음과 같은 반응 속도 곡선이 기록되었다:



12.1. 각 반응 혼합물에서 반응물의 초기 농도를 계산하여라.

12.2. 595nm에서 CV의 몰 흡광 계수를 계산하여라 (제품이 이 파장의 빛은 흡수하지 않는다고 가정할 수 있다).

12.3. 반응물의 부분 차수인 a와 b를 결정하고 반응의 속도식을 구하여라. 차트 및 표와 동일한 단위를 사용하여 속도 상수(k)를 계산하여라.

12.4. 실험 #3에서 6분에서의 CV 농도를 계산하여라. 이 온도 범위에서 k 속도 상수는 아레니우스 법칙을 따르며, 그 수치는 45°C에서 22.78로 파트 3에서 계산한 것과 동일한 단위이다.

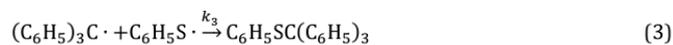
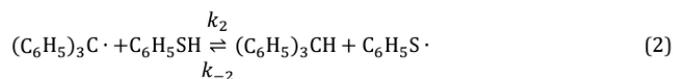
12.5. 아레니우스 변수(지수 앞 인자요인 (A) 및 활성화 에너지(E_a))를 계산하여라.

$2.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 크리스탈 바이올렛 용액 6 cm^3 을 $3.86 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ KMnO_4 용액 14 cm^3 과 혼합한다. 큐벳 셀의 광 경로는 0.6 cm , $\epsilon_{595}(\text{KMnO}_4) = 1875 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

¹이다. 부피는 각 값을 더할 수 있고, 큐벳 셀에서 화학 반응이 일어나지 않으며 용액이 완전히 균질하다고 가정하여라.

12.6. 595nm에서 혼합물의 흡광도와 해당 광 흡수율을 계산하여라.

크리스탈 바이올렛은 트리페닐-메틸 염료 계열에 속한다. 한 연구에 따르면 트리페닐-메틸(트리틸) 라디칼은 싸이오페놀과 반응하여 트리페닐 메탄 및 페닐 트리틸 싸이오에테르를 생성하는 것으로 밝혀졌다: ('I': 헥사페닐 에탄)



싸이오페놀에서 싸이올 수소를 삼중수소(³T)로 치환하면 전체 반응 속도가 크게 감소한다.

12.7. 설명된 동위 원소 교환에 가장 큰 영향을 받을 것으로 예상되는 단일 반응 단계는 무엇인가? 싸이오페놀의 방향족 고리에 있는 탄소 원자 중 하나가 ¹³C로 바뀌면 전체 반응 속도는 어떻게 될 것으로 예상되는가?

13. 결정 격자 속 알루미늄

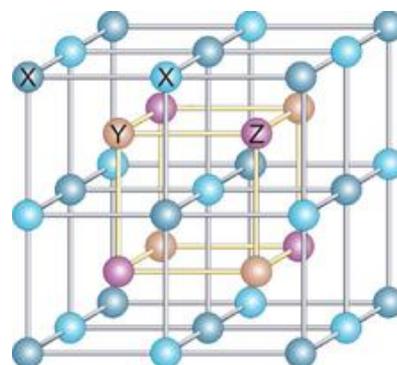
표준 조건에서 알루미늄 금속은 밀도가 2.710 g/cm^3 인 면심 입방 구조(face-centered cubic, FCC)로 결정화된다. 흥미롭게도 알루미늄 금속은 극히 높은 압력하에서 다양한 결정 구조 변화를 일으킨다.

213 GPa 의 압력에서도 FCC 구조를 안정적으로 유지하지만 단위 세포 모서리 길이가 324.6 pm 로 변한다. 시료가 추가적으로 다이아몬드 앤빌(diamond anvils : 다이아몬드 조각 사이 시료에 수만에서 수백만 기압의 압력을 가하는 장치) 사이에서 310 GPa 이상으로 압축되면 단위 세포 모서리 길이가 250.5 pm 인 체심 입방 구조(body-centered cubic, BCC)로 변형된다.

13.1. 극히 높은 압력하에서 일어나는 다양한 구조 변형에 대해 각각의 밀도를 g/cm^3 단위로 계산하고 비교하라.

13.2. 세 가지 구조에서 Al 의 금속 반경을 각각 계산하라.

자성을 나타내는 합금 계의 단위 세포를 그림으로 나타내었다. Al 를 포함하는 합금의 경우, 일반적으로 Al 원자는 Z 로 표시된 위치에 존재한다. 합금의 다른 두 금속은 일반적으로 전이 금속이다.



경우에 따라 X 원자가 모든(진한 및 밝은) 파란색 위치를 차지하거나 진한 파란색 위치만 차지할 수 있는 가능성 때문에 매우 흥미로운 변화가 일어난다.

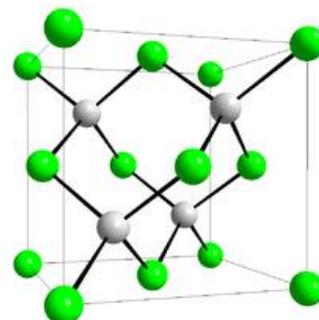
13.3. Z 원자들만으로도만 형성된 격자 형태(원시 입방 구조(primitive cubic), FCC, BCC 등)를 식별하라. 파란색(진한 및 밝은 파란색 모두) 원자들만으로 형성된 격자 형태를 식별하라.

13.4. 그림에 나타낸 것과 같이 모든 파란색 자리가 X 로 채워진 합금의 실험식을 결정하라. 이 구조에서 Z 원자에 대해 고려해보면, Z 원자와 가장 가까운 이웃 원자인 X, Y, Z 원자는 각각 몇개인가?

13.5. 진한 파란색 원자들로만 형성된 격자를 식별하라. X 원자가 진한 파란색 위치에만 존재하는 합금의 실험식을 결정하라.

알루미늄을 포함하는 반도체 중 하나는 다음과 같은 단위 세포를 갖는다. 이 결정의 격자 상수는 613.5 pm 이고, 이 물질의 밀도는 4.277 g/cm^3 이다.

13.6. 이 반도체의 실험식을 결정하라. 반도체를 구성하는 다른 원소를 식별하라.



14. 황화물 광물

원소 치환(Element substitutions)과 결정 결함(crystal defects)은 대부분의 복합 황화물 광물에서 흔하게 발생하며, 이로 인해 천연에서 황화물 광물은 다양한 화학 조성을 갖는다. 그러나 화합물로 식별할 수 있는 비교적 순수한 조성을 가진 표본이 존재한다. 대량으로 채굴되지는 않지만 구리 광석에는 다양한 복합 황화물 광물이 존재하며 구리의 폭넓은 응용성 때문에 체계적으로 연구되어 있다. 이 문제에서 이러한 광물에 대해 살펴볼 것이다.

구조적으로 황동석(chalcopyrite, CuFeS_2)과 동등한 황동석 그룹 광물에서는 철 원자가 치환되는 현상이 가장 일반적으로 일어난다. 철이 다른 원소로 치환된 이러한 구조 중 순수한 조성을 갖는 일부 구조가 현미경 시료에서 발견되었다.

철이 완전히 치환되어 형성될 수 있는 이러한 광물 또는 화합물 중 두 가지 시료는 중량 기준으로 황 함량이 각각 32.5 % (A)와 26.5 % (B)이다.

14.1. A 와 B 화합물의 실험식을 써라.

광물 B의 추가적인 원소 치환에 의해 광물 C가 형성될 수 있으며, 광물 C의 황 함량은 22.4%이다.

14.2. 광물 C의 화학식을 제시하라.

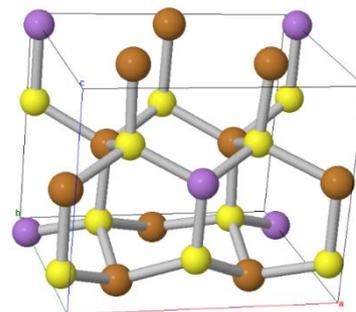
중요한 구리 광물로는 이론적 조성이 Cu_3AsS_4 인 황비동석(enargite, D)과 조성이 Cu_5FeS_4 인 반동석(bornite, E)이 있다. 두 광물 구조 모두 S-S 결합을 가지고 있지 않으며 결정 격자 내 서로 가까운 S원자가 없다. 각 결정에서 동일한 종류의 원자는 화학적으로 동등한 환경에 존재한다(예를 들어 E광물 결정의 모든 Cu 원자는 동등하다)

14.3. 광물 D와 E에 존재하는 원소들의 산화수를 각각 제시하라.

14.4. 다음 각 경우, 두 광물의 반응에 대한 균형 잡힌 화학 반응식을 각각 써라.

- 과량의 산소가 존재하는 공기 중에서 각각 열처리 했을 때(자철석(magnetite)등이 포함된 검은색 금속 산화물이 생성됨)
- 과량의 표백제와 각각 반응시켰을 때

다음 그림은 황비동석의 기본 세포(**elementary cell**) 구조를 나타낸 것이다.



14.5. Cu(갈색), As(보라색) 및 S(노란색) 원자의 배위수를 구하라. 기본 세포 당 화학식 단위로 몇 개가 포함되는지 구하라.

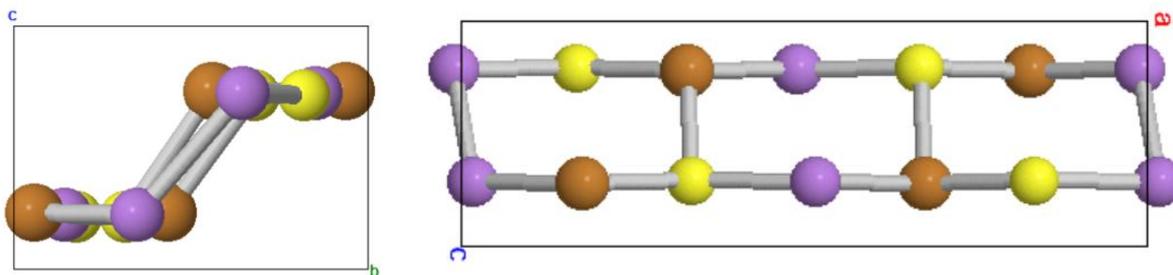
Two additional minerals, **F** and **G**, are derived from the same elements as enargite. 두 가지 추가 광물 **F**와 **G**는 황비동석과 동일한 원소들로 구성되어 있다. 광물 **F**는 이상적인 황 함량이 18.8%인 비교적 단순한 조성을 가지고 있다. 반면 광물 **G**는 다양한 다른 원소들과 치환이 가능하고 상대적으로 복잡한 구조(실험식량이 1500 g/mol에 가깝다)를 지녀 이상적인 화학 조성을 결정하는 데 어려움이 따른다. 광물 **G**의 이상적인 황 함량은 28.18%이다. 2019년 세계광물학회에서는 이 광물에 대한 데이터와 분류를 최종 세부 조정하였다.

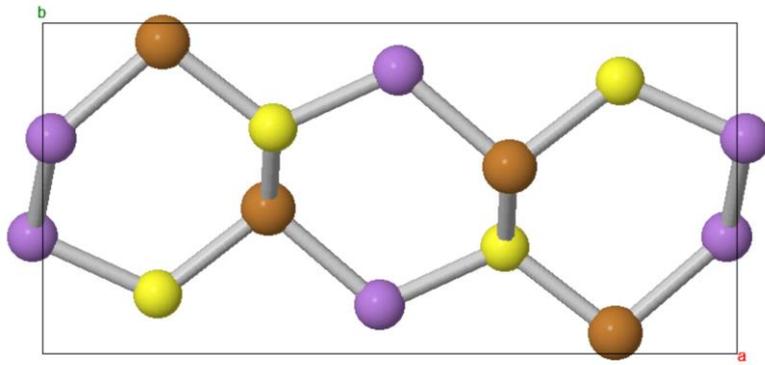
14.6. 광물 F와 G의 이상적인 실험식을 제시하라.

광물 **G**의 결정 구조에서, Cu(I), Cu(II), 티오아비산염 이온(thioarsenite, AsS_3^{3-}) 및 황화 이온을 확인할 수 있다.

14.7. 광물 G에서 이 이온들의 비율을 제시하라.

라우타이트(Lautite)는 희귀한 구리 비소황화물로 이 광물을 구성하는 모든 원자들의 배위수는 4이다. 다음 그림에 기본 세포의 세 가지 투영도를 나타내었다.





- 14.8.** 이 광물의 실험식을 제시하라. 결정 구조에서 발견되는 동핵 결합 (homonuclear bonds)을 표시하라. 기본 세포에는 이러한 동핵 결합이 몇 개 존재하는가?

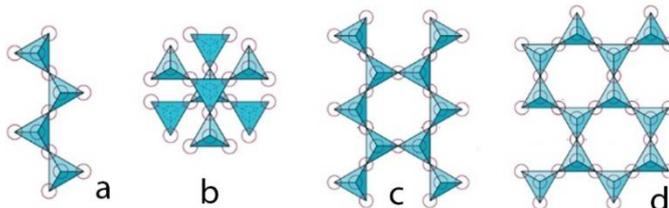
15. 아름다움과 무한함

Part I

지구상에서 가장 큰 모래 사막인 루발 칼리(Rub'al Khali)는 사우디 아라비아의 남동부 지역을 뒤덮고 있다. 모래 알갱이의 가장 일반적인 구성 성분은 실리카(SiO_2)와 다양한 규산염(silicate)이다. 실제로 규소(Si)와 산소(O)는 다양한 광물에 있는 지각의 2가지 주요 원소이다. 감람석($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$)과 석류석($(\text{Mg,Fe,Mn})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 또는 $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)은 많은 규산염 광물 중 2가지 예이다. 각 광물의 괄호 안에 존재하는 원소들은 어떤 특정한 결정 위치를 차지하는 서로 다른 원자로 구성된 다양한 결정 구조 성분을 나타낸다. 감람석의 경우, $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ 에서 $x = 0-1$ 인 화합물이 존재한다는 것을 의미한다.

15.1. 산화물(oxide)의 구성 조합으로 가장 낮은 규소 함량을 가진 석류석 변형물의 화학식을 표현하라.

오른쪽 그림에 SiO_4 사면체 형태로 폴리규산염(polysilicate) 이온의 골격 구조를 나타내었다.



15.2. 그림에 제시된 4 가지의 구조 각각의 전하를 나타내라. a 와 c 의 구조는 1D 형태로, d 의 구조는 2D 형태의 고분자 이온으로 확장 될 수 있으며, 이러한 고분자 이온의 실험식을 나타내라.

일부의 규산염은 다양한 색상을 나타내는 아름다운 원석이다. 최근 사우디아라비아 남서부 비샤(Bisha) 지역에서 에메랄드와 아쿠아마린의 광물군에 속하는 녹주석이 포함된 광물이 발견되었다.



에메랄드와 아쿠아마린은 동일한 형태의 녹주석 구조를 공유하며, 특정한 녹색과 파란색 색상을 띤다. 순수한 녹주석은 무색이며, Si, O, Al 및 Be으로 구성되어 있다. 녹주석 0.2024 g에는 Si 0.0635 g과 Be 0.0102 g이

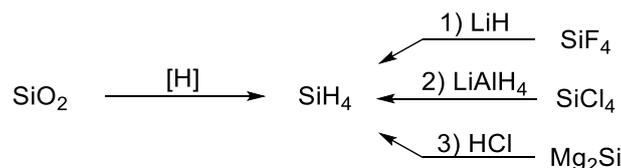
포함되어 있다. 또 다른 광물인 하늘색의 바자이트는 녹주석과 동일한 화학식량을 가지지만, 알루미늄(Al)이 다른 금속으로 대체된다. 바자이트에서 Si의 질량 백분율을 녹주석의 Si의 질량 백분율과 비교하면 6.25%의 차이가 있다.

15.3. 이 두 광물(녹주석과 바자이트)의 화학식을 써라.

15.4. 에메랄드가 흡수하는 빛의 색을 선택하라: a) 가시광선 영역에서 흡수 일어나지 않음. b) 푸른색 빛, c) 빨간색 빛, d) 에메랄드 빛

Part II

산업 공정에서, 전자 산업의 주요 반도체인 순수한 실리콘은 이산화 규소(SiO_2)의 환원을 통해 생성된 실레인(SiH_4)으로부터 얻는다. 또한, 소규모로 실레인은 할로젠화 규소(SiF_4 , SiCl_4)나 Mg_2Si 의 금속 규화물과 같은 특정한 규소 유도체로부터 생산될 수 있다.



15.5. 위에 제시된 실레인 형성의 세 가지 반응에 대해 균형 잡힌 반응식을 써라.

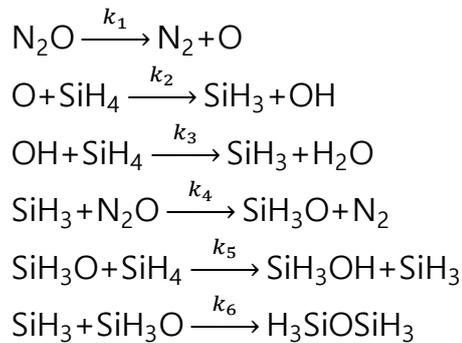
이 세가지 반응은 Si가 함유된 부생성물을 생성할 수 있다. 세 가지 반응에서 생성된 각 부생성물을 **A**, **B** 및 **C**로 고려하자. 이들의 분자량은 **B**, **C**, **A**의 순서로 증가한다. **A**는 질량 기준으로 93.3%의 Si를 포함한다. 질량 스펙트럼을 통해 **B**의 평균 몰 질량은 101 g/mol이라는 것을 확인할 수 있다. 또한, **B**는 기하 구조에서 2개의 대칭면을 가진다. 마지막으로 **C**는 질량 기준으로 73.1%의 할로젠을 포함한다.

15.6. 미지의 화합물 **A**, **B** 및 **C**를 확인하고, 각 반응(1~3)에 나타내라.

15.7. SiX_4 분자(SiH_4 , SiF_4 , SiCl_4) 중에서 a) 녹는점이 가장 낮은 것과 b) 루이스 산도가 가장 높은 것을 결정하라.

Part III

SiH₄는 O₂가 있는 대기 중에서 가연성이 높다. 최종 생성물은 SiO₂이지만 N₂O 기체가 존재하는 산화성이 낮은 분위기 하에서는 실레인의 부분적인 산화로 인해 소중한 생성물을 얻을 수 있다. 이 기상 반응(gas-phase reaction)에 대한 라디칼 메커니즘의 중요한 단계 반응은 다음과 같다. 1단계와 6단계는 매우 느리다.



- 15.8.** 연쇄 반응(chain reaction) 메커니즘을 각 역할에 따라 1, 4, 6 단계를 분류하라.
- 15.9.** 알짜 화학 반응식을 써라.
- 15.10.** N₂O가 과량 존재할 때, 알짜 반응에 대한 속도 법칙과 반응 차수를 나타내라. 중간체에 대하여 정류-상태 근사법을 사용하라.
- 15.11.** 선형 그래프가 되는 좌표계를 선택하라:
- a) ln [SiH₄] vs. *t* b) log[SiH₄] vs. *t* c) 1/[SiH₄] vs. *t* d) 1/[SiH₄]² vs. *t* e) 선형 좌표계 없음.

16. 붕소 붕치화합물

붕소-기반 붕치화합물(cluster) 음이온의 화학은 높은 안정성, 반응 동역학적 비활성 및 손쉬운 기능화로 인해 부활하고 있다.

한 가지 합성 방법은 NaBH_4 를 같은 양의 B_2H_6 와 함께 가열하여 화합물 **A** 를 생성하는 것으로 시작하는데, 이 반응은 **A** 와 같은 양의 가연성 기체를 생성한다. 이후, 공기가 없는 밀폐된 반응기에서 화합물 **A** 를 1.5 당량의 B_2H_6 와 diglyme 용매에서 혼합하여 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하면 이중 전하(doubly charged)의 붕치화합물 음이온을 포함하는 염 **B** 와 가연성 기체를 생성한다. 화합물 **B** 에서 B:H 의 비율은 1:1 이고, Na 의 함량은 24.5%이다.

16.1. **A** 와 **B** 의 화학식과 이들 생성에 대한 균형 잡힌 반응식을 각각 제시하라.

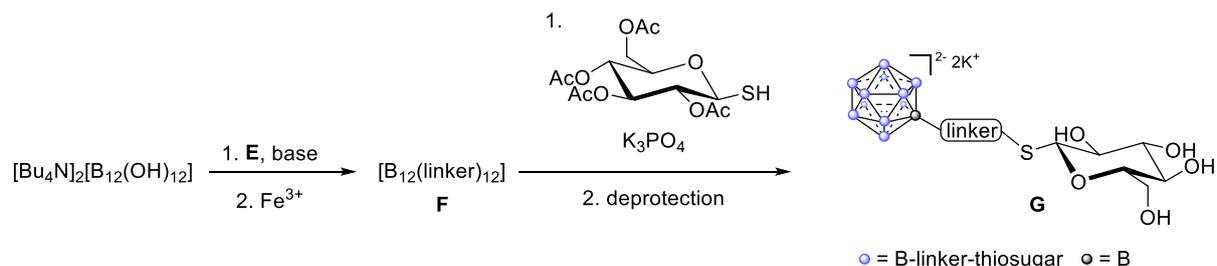
붕소 붕치화합물의 기능화는 다양한 시약을 사용하여 수행할 수 있다. 기능화 반응 중 하나는 할로젠화 반응이며, 이것은 상대 양이온을 활성화시켜서 약하게 배위하는 음이온을 형성한다.

화합물 **B** 의 이온 교환에 의해 얻어지는 세슘 염을 물과 메탄올 1:1 용매에 현탁시킨다. 그런 다음 얼음 용기에서 이 현탁액을 냉각시키고 할로젠 **C** 를 서서히 첨가한 후, 반응 혼합물을 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 환류시킨다. 소량의 아황산 나트륨을 가하여 과량의 할로젠을 없앤 후 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거한다. 이때 생성된 **D** 는 이중 전하 음이온을 가지는 세슘 염이며, 뜨거운 물을 이용하여 재결정된다. 생성물 **D** 는 할로젠을 제외하고 19.6%의 세슘과 9.6%의 붕소를 함유한다.

16.2. **C** 와 **D** 의 화학식과 화합물 **D** 의 생성과 과량의 **C** 의 제거에 대한 균형 잡힌 반응식을 각각 제시하라.

이러한 문치화합물은 잘 정의된 구조를 가진 다기능성 나노 분자의 지지체 역할을 할 수 있다. 다양한 연결기(linker)와 작용기를 이용하여 나노 분자의 크기와 기능이 조절될 수 있다. 최근 연구에서 문치화합물이 단백질과 공유 결합한 작용기로 도입되면서 가능성을 보여주었다.

그 합성 경로는 아래와 같다:



위 합성은 극성 용매에서 염기의 존재 하에서 화합물 **E** ($C_{13}H_6BrF_5$)와 과수산화된 문치화합물의 테트라부틸암모늄 염을 반응시키는 것으로 시작된다. 화합물 **E** 는 1H -NMR 스펙트럼에서 7.5 ppm 부근에서 두 개의 이중선(doublet)과 4.5 ppm 부근에서 한 개의 단일선(singlet)을 나타내고, ^{19}F -NMR 스펙트럼에서 세 가지의 다른 시그널을 나타낸다. 연결기 **E** 가 부착되는 반응은 문치화합물의 모든 붕소 원자에서 상당히 빠르고 완전하게 이루어진다. 연속적인 기능화는 Fe(III)-염화물과의 반응을 통해 진행되며 중성 분자 **F** 를 생성한다.

16.3. E 와 F 의 구조를 제시하라. \otimes 를 사용하여 문치화합물을 제시하고, 부착된 그룹 중 하나만 나타내라.

생물학적인 기능성을 위해 화합물 **F** 를 K_3PO_4 의 존재 하에서 1-thio- β -D-glucose tetraacetate 와 반응시켰다. 이 기능화 반응은 빠르고 완전하게 일어나고 이 반응을 통해 얻어지는 순수한 생성물에는 단지 두 개의 서로 다른 불소 환경이 존재하기 때문에 ^{19}F -NMR 로 모니터링 되었다. glucose 를 탈보호(deprotecting)한 후 얻은 최종 생성물 **G** 는 기능화된 문치화합물의 이포타슘 염(dipotassium salt)이다.

싸이올(thiol)은 덩치화합물에 작용기로 부착되기도 하고 그 이외에 다른 역할도 하기 때문에 항상 과량이 사용되었다.

16.4. 화합물 **F** 1 mol 의 생성을 위해 필요한 싸이올의 최소 당량을 계산하라.
잔류 glucose 를 제거(deprotecting)하기 위해 적절한 시약은 무엇인가?

16.5. **G** 에서 링커 구조를 그려라. 분자의 연결하는 부분은 B 와 S 원자 만을 나타내라.

glucose 로 코팅된 나노 분자는 각각의 포도당 분자보다 렉틴(탄수화물 결합 단백질)에 대해 훨씬 더 높은 친화력을 보인다. 1-thio- β -D-glucose 분자에 배위 결합된 금 나노입자도 렉틴과 강하게 결합한다.

16.6. 생물학적 시료에 잠재적으로 존재하는 분자는 배위된 금 나노입자의 안정성에 영향을 끼칠 수 있지만, 기능화된 붕산염(borate) 덩치화합물에는 영향을 끼치지 않는 분자는 무엇인가?

17. 금속 유기 골격체: 궁극적인 배위 네트워크

금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks, MOFs)는 일반적으로 전이 금속과 다양한 배위 작용기 형태의 유기 연결기로 구성된 배위 고분자를 말한다. 이것은 큰 기공과 다공성으로 인하여 수소나 암모니아 저장 및 촉매 작용에 있어서 중요한 역할을 한다. 다양한 특성과 응용성을 가진 금속 유기 골격체를 형성하기 위해 여러 금속을 사용할 수 있으며, 다양한 배위하는 작용기를 이용하여 크기와 모양의 조절도 가능하다. 금속 유기 골격체의 다공성은 다양한 기체(수소, 암모니아 및 이산화 탄소 등)를 저장하는데 매우 유용하게 이용된다.

구리 기반의 **MOF-a** 는 암모니아의 저장에 유용하다. 이것의 합성은 DMF 용매 하에서 구리(II) 염 **A** 를 같은 당량의 이중 연결기(double linker) **B** 에 결합하여 파란색 용액을 생성하는 것으로 시작된다. 이 용액을 90 °C 에서 16 시간 동안 교반시키면 녹색의 침전물이 생성된다. 이것을 여과시킨 후 남은 침전물을 DMF 로 3 번 세척한 후, 메탄올에 24 시간 동안 담근다. 이 담그는 과정은 별도의 메탄올에 최종적으로 저장해두기 전까지 새로운 메탄올로 반복한다.

A 를 분석하기 위해 비활성 기체가 흐르는 분위기 하에서 천천히 가열하고 시료 무게 감소를 모니터링 하였다. 120 °C 부근에서 수분 손실에 의한 19.4%의 무게 감소가 관찰되었다. 온도를 250 °C 에 도달한 후, 검은색 물질인 **C** 가 남고, 붉은 기체 혼합물이 발생되었다. 수분을 포함하여 이 시점까지의 총 질량 감소는 65.8%였다. 수소 기체가 흐르는 분위기로 바꾸어 계속 가열하니 검은색 물질로부터 20.1%의 질량 감소가 있었고, 구리가 남게 되었다.

17.1. A 와 **C** 의 화학식을 제시하라. 계산하여 이 결과를 뒷받침해라.

연결기 **B** 는 세 가지의 원소로만 구성된 대칭성이 있는 분자이고, 몰 질량은 172 g/mol 이다. 이 분자는 반전 중심을 가지며, 브로민수를 탈색시키지 않는다. 0.500 g 의 산성 수용액 **B** 를 적정하기 위해 11.6 mL 의 0.500 M NaOH 용액이 필요하였다. **B** 는 ¹³C-NMR 에서 세 개의 서로 다른 시그널을 나타낸다.

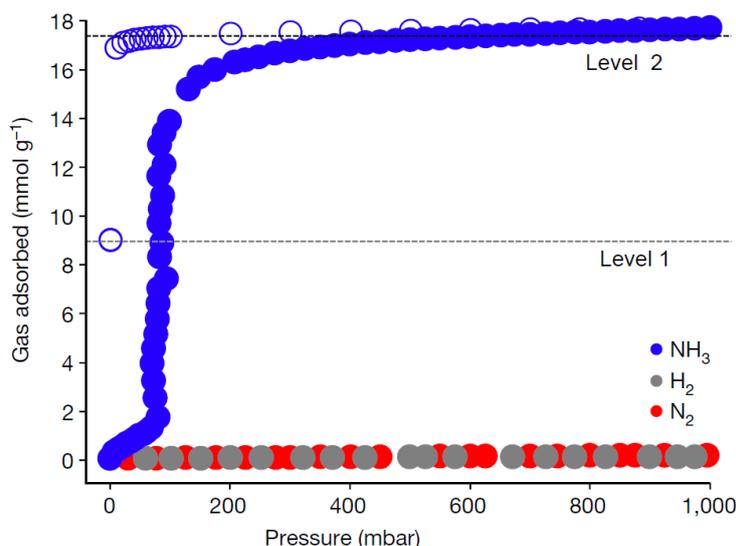
17.2. B 의 구조를 그려라. 입체 이성질체를 가지는가?

다공성 물질의 표면적을 추정하는 한 가지 방법은 진공처리된 샘플에 질소 가스를 주입하여 압력과 흡착을 모니터링하는 것이다. **MOF-a**의 경우, 질소 흡착은 추가적인 증가가 일어나기 전에 약 $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/g 측정되었다. 이러한 영역은 표면에서의 단층 형성에 해당하는 것으로 해석된다.

17.3. 질소 분자의 단면적이 0.162 nm^2 이라고 할 때, **MOF-a**의 비표면적을 m^2/g 단위로 계산하라.

MOF-a는 3D 골격체에서 독특한 금속 배위 환경을 가진다. 각 구리 원자는 사각 평면 형태에서 4개의 서로 다른 연결기에 있는 4개의 산소 원자에 연결된다. 이는 두 개의 Cu 원자를 서로 근접하게 위치하도록 하며, 5번째 연결기에 있는 산소 원자가 각 구리에 부착된다.

암모니아, 질소 및 수소 기체의 흡착을 실온에서 테스트한 결과, 아래 그래프에 나타낸 것과 같이, **MOF-a**는 질소와 수소 기체에 비해 상당한 양의 암모니아를 흡착했다. 녹색의 고체는 암모니아에 노출되면 파란색(채워진 원)으로 변하지만, 탈착되면 보라색(빈 원)으로 변한다. 아래의 그래프에는 중요성에 따라 두 가지 레벨이 표시되어 있다. Level 2는 암모니아 포화를 나타내고, Level 1은 실온에서 1 mbar 압력에서의 탈착의 종말점을 나타낸다. 조심스럽게 가열하면 원래의 **MOF-a**로 되돌아온다.



17.4. Level 1 과 2 에 해당하는 구조에서 각 Cu 원자에 배위하는 암모니아 분자의 수를 계산하라. MOF-a 에는 27.2%의 구리가 포함되어 있다.

X-선 분석을 통해 두 구조 모두 1 차원(즉, 연결된 Cu 원자의 직선형 배열을 가짐) 형태이고, 두 구조에 존재하는 Cu 원자는 두 개의 리간드에서 나온 두 개의 산소 원자와 결합하고 있음을 확인하였다.

17.5. 두 구조에서 구리 원자의 1 차 배위 환경은 무엇인가?

18. 검은 황금

“검은 황금”은 실제 원소 금이나 그 화합물과는 아무런 관계가 없다. 이것은 원유의 색깔을 의미하는 “검은”과 오늘날 매우 귀중한 자원임을 나타내는 “황금”의 합성어로 petroleum으로도 알려진 석유(oil)를 가리키는 이름이다.

사우디아라비아는 세계에서 두 번째로 많은 확인된 석유 매장량이 존재하고 원유를 활발히 생산, 수출 및 정제하고 있다. 휘발유와 경유는 자동차 연료로 사용되는 석유 제품이다. 엔진 내 연소 현상의 특성상, 자동차 엔진에서 이러한 연료를 연소하면 대기 오염 물질이 배출된다. 그 중에는 미연소 탄화수소(unburned hydrocarbons, UHC), 입자상 탄소(C), 일산화 탄소(CO), 및 질소 산화물(NO_x) 등이 있다.

18.1. 연료 1 dm^3 당 10 kg의 공기가 공급될 때 휘발유 연소 반응의 주 생성물을 **선택하라**. 휘발유의 모델 화합물로 밀도(ρ)가 0.703 g/cm^3 인 옥테인(C_8H_{18})을 사용하라.

UHC C CO CO_2 H_2 H_2O H_2O_2

화학식 NO_x 는 두 가지 질소 산화물인 NO와 NO_2 를 나타낸다. 이러한 기체들은 연료의 연소 과정에서 발생하는 고온에 의해 대기 중 질소와 산소가 엔진에서 반응하여 형성된다. 비록 NO와 NO_2 는 상대적으로 간단한 화합물이지만 그 구조와 결합이 다소 복잡하다. 우선적으로 두 화합물 모두 라디칼(radical) 종이기에 일반적으로 사용되는 옥텟 규칙을 만족하지 않는다.

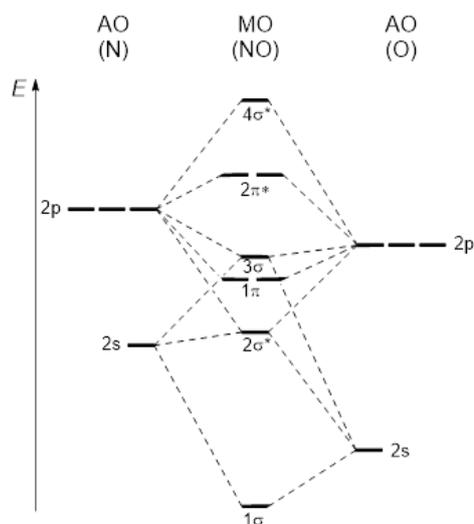
18.2. NO_2 분자에 대해서,

- 두 가지 공명 구조를 루이스 점 구조로 **그려라**.
- N-O 결합의 차수를 **나타내라**.
- N 원자의 혼성화를 **나타내라**.
- 분자의 기하학적 구조를 **밝혀라**.

NO 분자의 올바른 N-O 결합 차수는 일반적인 2-중심 2-전자 결합(two-center two-electron bonds)을 바탕으로 한 루이스 구조로 결정할 수 없다. 대신 분자 오비탈 도표(molecular orbital, MO)를 작성하여 얻을 수 있다.

18.3. NO 분자에 대하여,

- a) 제시된 MO 도표의 원자 및 분자 오비탈(AO 및 MO)에 전자를 채워라.
- b) N-O 결합 차수를 계산하라.



- c) NO, NO⁺ 및 NO⁻의 해리 에너지(dissociation energies)를 비교하라.

현재 대부분의 국가에서 판매되는 모든 차량에는 엔진으로부터 발생하는 유해한 배기 가스를 보다 덜 유해한 기체로 변환시켜주는 특수한 장치가 의무적으로 장착되어 있다. 이 장치는 일반적으로 귀금속 혼합물인 이종 산화환원 촉매(heterogeneous redox catalyst)를 포함하고 있어 촉매 변환기(catalytic converter)라고 불린다.

18.4. UHC, C, CO 및 NO_x의 촉매 변환 반응에 의한 목표 생성물들을 화학식으로 제시하라.

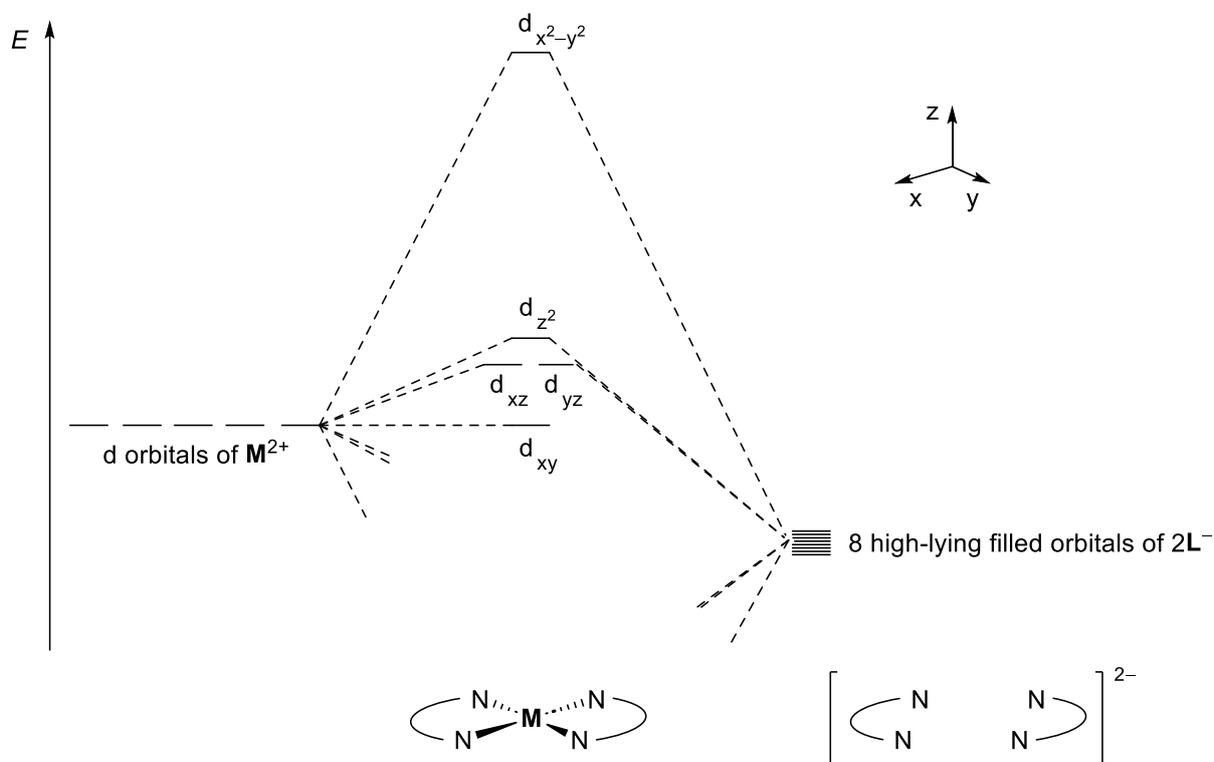
천연에서 채굴된 금속 **M**의 절반 이상이 자동차 산업에서 촉매 변환기를 생산하는데 사용된다. 이러한 사용이 이 금속 가격에 큰 영향을 미친다. 금속 **M**보다 희소한 다른 원소들이 존재하지만 실제 수요가 적기 때문에 그중 일부는 가격이 상대적으로 더 저렴하다.

유기 화합물 **HL**은 회수, 정제 및 중량측정 등의 목적으로 용액에서 금속 **M**을 **ML₂** 착화합물 형태로 침전시키는 데 사용된다.

ML_2 속 금속 M 의 함량은 질량 기준(wt.%, mass fraction, ω) 31.61%이고 원자 수 기준(at.%, atomic percent, χ) 3.23%이다. HL 분자는 질소 원자 2개, 산소 원자 2개 및 기타 원자 2개로 구성되어 있으며, 불포화도(degree of unsaturation, "double bond equivalent"라고도 함)는 2이다.

18.5. HL 과 금속 M 의 화학식을 결정하라.

다음은 가장 중요한 오비탈 상호 작용이 표시된 ML_2 착화합물의 단순화된 MO 도표이다. 금속 양이온 M^{2+} 의 d 오비탈과 리간드 L 의 최고 준위 점유 오비탈 사이의 상호작용으로 d 오비탈이 갈라진다.

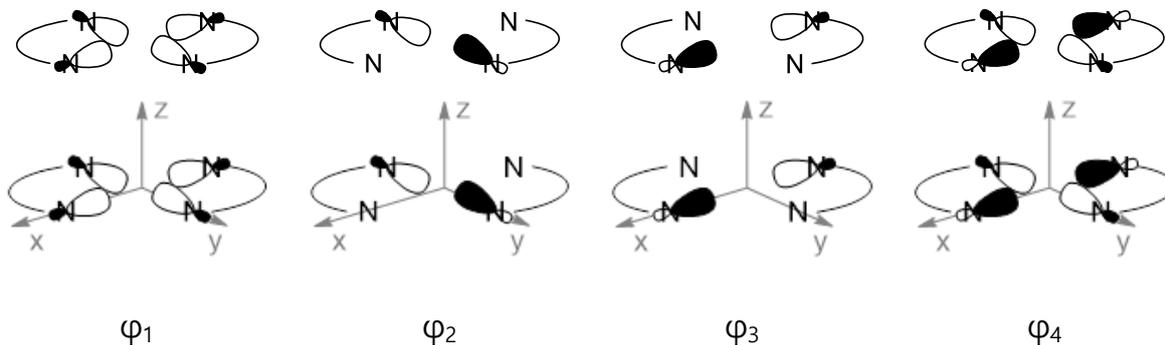


18.6. M^{2+} 의 전자로 MO 도표를 채워라.

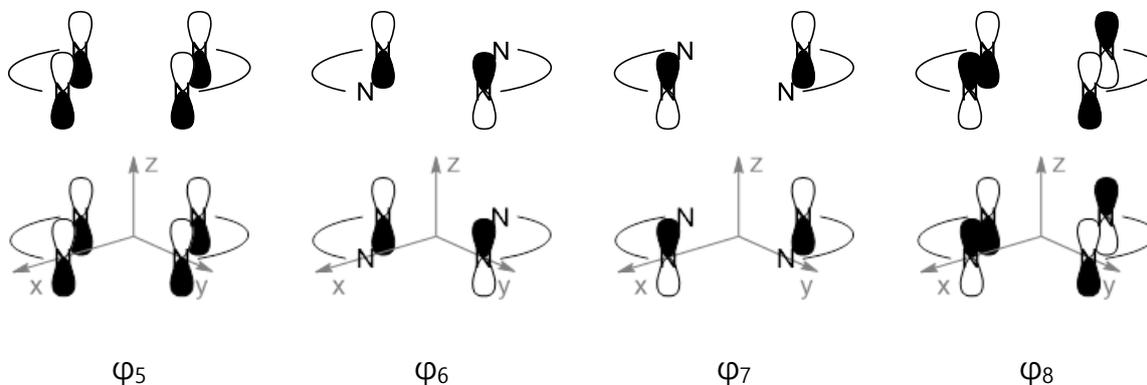
참고: 이전 질문에서 M 을 찾지 못한 경우 백금족 원소 중 하나를 선택하여 도표를 완성하라.

ML_2 는 sp^2 -혼성화된 N 원자 네 개 모두가 M^{2+} 와 결합한 사각 평면 구조의 착화합물이다. 따라서, 여기서 고려하는 8개의 최고 준위 점유 리간드 오비탈은 다음과 같다.

sp²-혼성 오비탈의 조합:



p 오비탈의 조합:

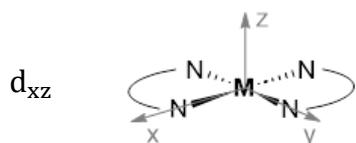
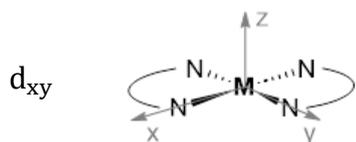


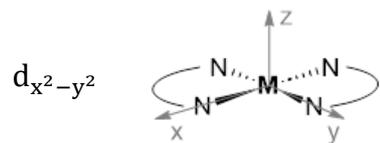
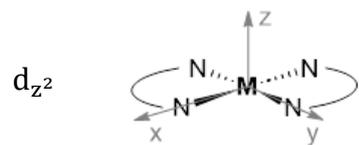
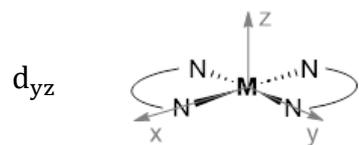
18.7. 아래 표에,

a) 금속의 해당 d 오비탈을 각각 그려라. (좌표축 참조)

b) 상호 작용할 수 있는 적절한 대칭성의 오비탈 φ_i 와 이러한 오비탈 사이의 중첩 유형(σ , π , or δ)을 나타내라.

d orbital Drawing Interacting orbital(s) φ_i Overlap





19. 질소 고정

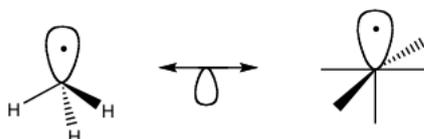
질소 분자 내 화학 결합을 끊기 위해 945 kJ/mol 의 에너지가 필요하다. 이러한 높은 결합 에너지로 인해 질소 분자는 불활성이며 반응성이 낮은 성질을 갖는다. 20 세기 초, 하버와 보쉬는 질소 분자와 수소 분자의 반응으로 암모니아를 합성하는 방법을 개척했다. 하지만 그들의 공정에는 질소 원자 사이 강한 결합을 끊기 위해 높은 압력과 온도가 요구된다. 이러한 점을 극복하는 것은 인공적인 질소 공정의 중대한 발전을 의미하는 것으로 매우 중요하다.

이 반응을 이해하기 위해 질소 오비탈과 결합의 기본 개념을 이해하는 것이 중요하다.

19.1. 질소 분자의 MO 도표를 그리시오. 도표에서 HOMO 와 LUMO 를 나타내시오.

질소 분자 내 삼중 결합을 끊는 하나의 접근법으로 전자 구조 측면에서 유사한 유기금속 화합물과 질소 원자를 결합하는 방법이 있다. 금속과 주족 원소 사이 상호 작용을 예측하는 개념을 동등오비탈 유추(isolobal analogy)라 한다.

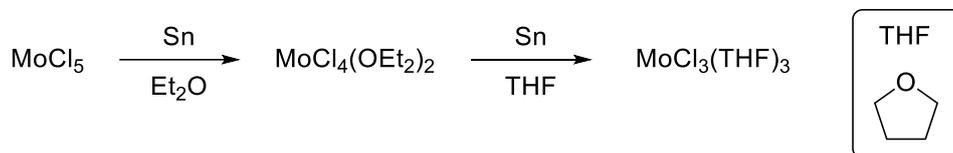
예를 들어, 메틸 라디칼과 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 은 하나의 비공유 전자를 갖는 동등오비탈 관계이다. 또한 두 화학종은 닫힌 껍질에서 전자 1 개가 떨어져 나간 것으로, 탄소의 경우 전자 8 개, 망간의 경우 전자 18 개에서 1 개가 떨어져 나간 전자 구조이다.



고리형 화살표는 동등오비탈 관계의 두 화학종을 나타내는데 사용된다.

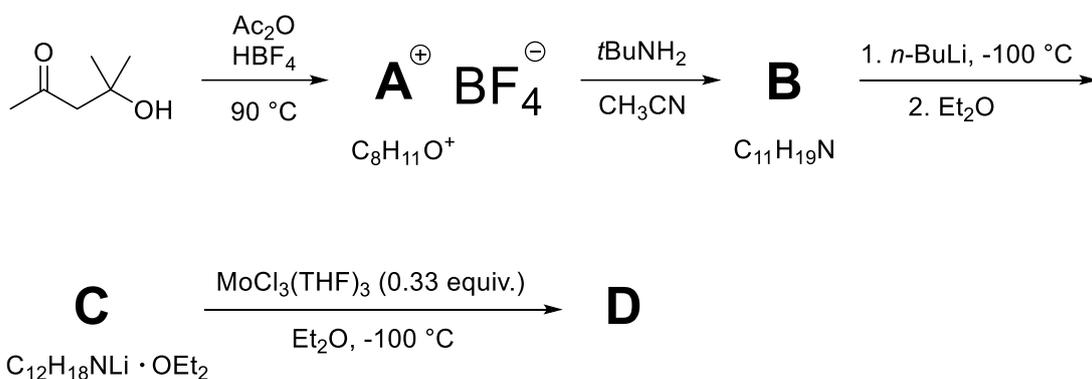
질소 고정 측면에서 질소 분자 내 질소 원자와 동등오비탈 관계인 몰리브덴 화합물 D 를 사용한다.

몰리브덴 화합물 합성을 위해, 아래 합성 과정을 바탕으로 MoCl_5 에서 합성을 진행한다:



19.2. 세 가지 Mo 화합물 각각의 몰리브덴의 산화 상태와 d-전자 수를 나타내시오.

아래 합성 과정은 착물에 대한 리간드 합성 단계와 리간드와 금속 사이 반응을 나타낸 것이다.



- 화합물 **A** ^1H NMR: 7.69 ppm (s, 2H), 2.80 ppm (s, 6H), 2.65 ppm (s, 3H).

- 화합물 **B** ^1H NMR: 6.36 ppm (s, 2H), 6.32 ppm (s, 1H), 3.89 ppm (br s, 1H), 2.17 ppm (s, 6H), 1.29 ppm (s, 9H).

19.3. 화합물 **A**, **B**, **C**, **D** 의 구조를 나타내시오. 힌트: 화합물 **A** 는 방향족성을 갖는다.

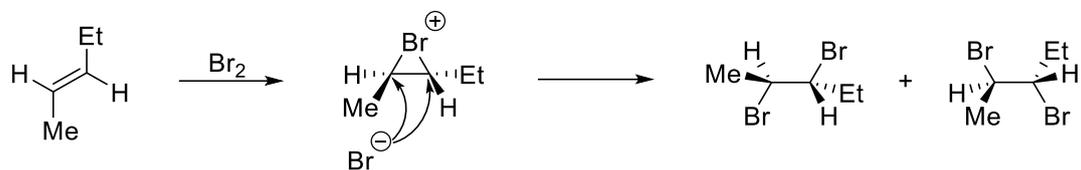
2 당량의 화합물 **D** 는 질소 기체와 반응하여 질소 원자 사이 삼중 결합을 끊고, 중간물질 **E** 를 거쳐 화합물 **F** 를 생성한다. (r.t. = 상온)



-
- 19.4.** 중간물질 **E** 의 구성 (원자간 연결)과 화합물 **F** 의 구조를 나타내시오.
리간드는 전체 구조를 그리는 대신 'L'로 나타낸다.
- 19.5.** 착물 내 d-전자 수와 리간드 수를 고려하여 질소 원자로 합성된 화합물 **D** 의 동등오비탈 유추를 나타내시오.

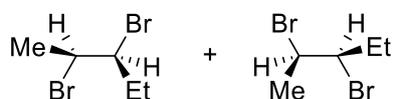
20. 브로민화 반응

알켄으로 브로민의 첨가 반응은 브로모늄 이온 중간물질을 통해 진행된다:



양전하를 띤 브로민 원자가 중간물질 한쪽에 위치하고, 브로마이드 음이온은 오직 그 반대쪽에서 접근하여 반응한다. 이는 브로민화 반응이 입체특이적임을 의미하며, 즉 브로민화 반응을 통해 이론적으로 가능한 모든 입체이성질체가 생성되지 않는다. 예를 들면, (*E*)-pent-2-ene 경우 오직 위의 입체구조를 갖는 화합물만이 생성된다.

브로민 원자가 오직 반대쪽(*anti*-위치)에서만 들어가는 것이 아니라면, (*E*)-pent-2-ene의 브로민화 반응으로 아래의 두 입체이성질체 또한 생성될 수 있다:



탄소 원자가 8 개, 오직 하나의 이중 결합을 갖는 탄화수소 화합물의 브로민화 반응에 대한 아래의 물음에 답하십시오.

- 20.1.** 아래 주어진 서술을 만족하는 고리를 포함하지 않는 알켄과 고리를 포함하는 각각의 알켄이 존재한다면 그 구조를 나타내시오. 그러한 분자가 존재하지 않는다면 빈 칸에 X라 표기하십시오.

고리가 없는 알켄

고리를 갖는 알켄

- a) 브로민화 반응으로
가능한 3 개의
입체이성질체 중 오직
하나만 생성된다.

b) 브로민화 반응으로
가능한 3 개의
입체이성질체 중 2 개가
생성되며 서로
입체이성질체이다.

c) 브로민화 반응으로
가능한 2 개의
입체이성질체 모두
생성되며 서로
입체이성질체이다.

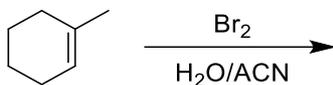
d) 브로민화 반응으로
가능한 2 개의
입체이성질체 모두
생성되며 서로
부분입체이성질체이다.

e) 브로민화 반응의
생성물이 입체이성질체를
갖지 않는다.

브로민화 반응으로 다른 형태의 생성물이 만들어질 수 있다. 만약 반응이 물에서 진행될 경우, 생성된 브로모늄 이온이 브로마이드 음이온 대신 물 분자와 반응할 수 있다. 이후 탈양성자화를 통해 분자 내 하이드록시 기가 도입된다. 수용액에서 브로민화 반응이 진행된다면, 브로민 원자와 하이드록시 기가 1,2 위치에 있는 브로모하이드린이 주생성물이 된다.

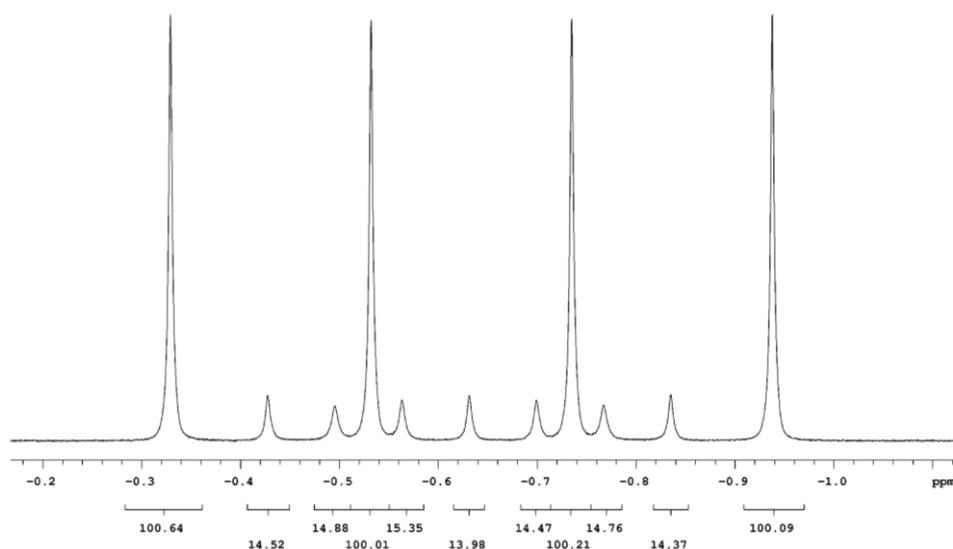
브로모하이드린 생성 반응에서 입체특이성과 함께 위치선택성이 매우 중요하다. 물 분자는 브로모늄 이온에서 치환기를 많이 갖는 탄소와 더 큰 반응성을 갖는다.

20.2. 수용액에서 진행된 1-methylcyclohex-1-ene 의 브로민화 반응에서 예측되는 주생성물(들)이 무엇인가? 주생성물(들)의 입체구조를 (\blacktriangle ; \cdots)을 이용하여 나타내시오.



21. NMR 퍼즐

어느 날 Preping 박사는 그의 실험실에서 하얀색 분말로 채워진 밀봉된 용기를 발견하였다. 용기의 표지에는 그것이 사라졌다는 내용만 적혀있었다. 그는 그것을 처분하길 원하지 않았고 흰 가루가 무엇인지 알아보려고 하였다. 분말을 물에 녹였을 때, 많은 거품이 발생하였고 약한 염기성 수용액이 되었다. 분말을 알코올에 녹였을 때 또한 기체가 발생하였으나, 물에 녹였을 때보다는 강도가 약했다. 이 분말은 장비의 범위 (최대 300 °C) 내에서 녹지 않았다. 화합물은 에터에는 녹지 않고 THF 에는 매우 적은 양이 녹았다. Speclock 교수의 도움으로 THF 현탁액의 여과액으로부터 얻은 ^1H NMR 스펙트럼에서 흥미로운 신호들을 발견하였다. 아래 그림을 보시오. (신호 하단의 숫자는 각 신호의 적분값이다.)

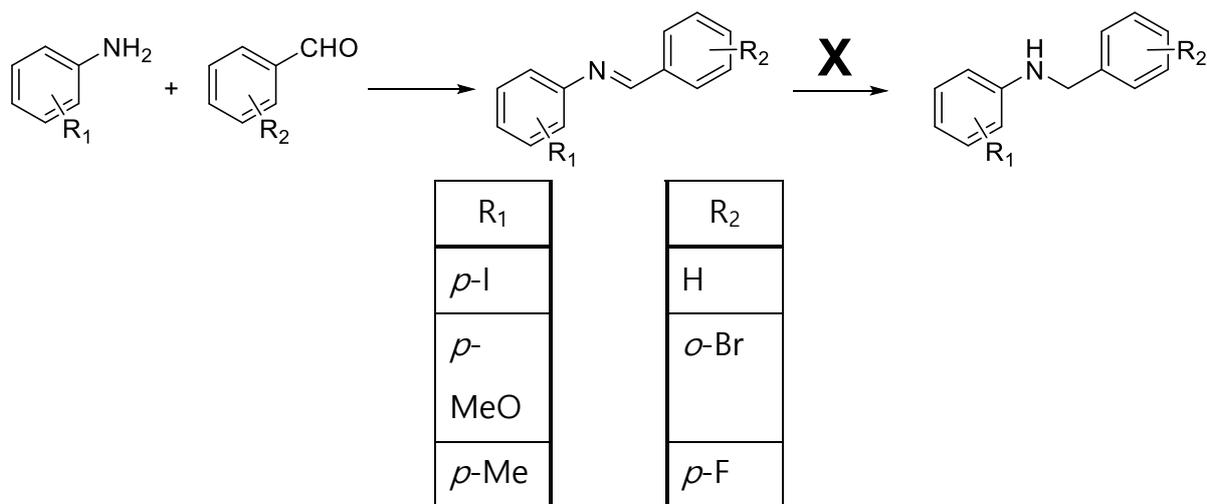


Speclock 교수는 미지의 화합물이 무엇인지 바로 알았다. 그녀는 Preping 박사에게 다음의 표를 보여주었다.

동위원소	스핀 양자수	자연 존재율 (%)	동위원소	스핀 양자수	자연 존재율 (%)
^1H	$\frac{1}{2}$	99.99	^{29}Si	$\frac{1}{2}$	4.69
^2H	1	0.0115	^{31}P	$\frac{1}{2}$	100
^6Li	1	7.42	^{32}S	0	99.24
^7Li	$\frac{3}{2}$	92.58	^{33}S	$\frac{3}{2}$	0.76
^{10}B	3	19.9	^{35}Cl	$\frac{3}{2}$	75.53
^{11}B	$\frac{3}{2}$	80.1	^{37}Cl	$\frac{3}{2}$	24.47
^{12}C	0	98.93	^{47}Ti	$\frac{5}{2}$	7.28
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1.07	^{49}Ti	$\frac{7}{2}$	5.51
^{14}N	1	99.64	^{117}Sn	$\frac{1}{2}$	7.61
^{15}N	$\frac{1}{2}$	0.36	^{119}Sn	$\frac{1}{2}$	8.58
^{16}O	0	99.96	^{121}Sb	$\frac{5}{2}$	57.21
^{17}O	$\frac{5}{2}$	0.04	^{123}Sb	$\frac{7}{2}$	42.79
^{19}F	$\frac{1}{2}$	100	^{203}Tl	$\frac{1}{2}$	29.5
^{27}Al	$\frac{5}{2}$	100	^{205}Tl	$\frac{1}{2}$	70.5

21.1. __미지의 화합물 **X**의 화학식을 나타내시오. (풀이 과정을 나타내시오!)

Preping 박사는 다음의 반응들을 수행하길 원했고, 오랜 시간 그의 연구실에서 반응에 필요한 시약을 찾고 있었기 때문에 기뻐다. 해당 시약이 '화합물 **X**'로 표기되어 있었기 때문에 찾을 수 없었음을 그제야 알 수 있었다. 반응을 수행하는 동안, 그는 잠깐 정신이 없었고, 그가 사용한 반응물이 어떤 플라스크에 담겨 있었는지 기억하지 못했다. 그는 오직 모든 아민과 알데하이드를 한 번만 사용했다는 것만 기억했다 (표 참고). Speclock 교수가 다시 도움을 주었다. 아민 생성물들(**A**, **B**, **C**)의 ^1H NMR 스펙트럼을 바탕으로 각 플라스크에 어떤 화합물이 담겨 있었는지 파악되었다.



A: ¹H NMR δ 2.19 (3H, s), 3.7 (1H, br. s), 4.32 (2H, s), 6.86 (2H, d), 6.92 (1H, t), 7.05 (2H, d), 7.23 (1H, d), 7.28 (1H, t), 7.45 (1H, d) ppm.

B: ¹H NMR δ 3.6 (1H, br. s), 3.71 (3H, s), 4.25 (2H, s), 6.59 (2H, d), 6.74 (2H, d), 7.32 (5H, m) ppm.

C: ¹H NMR δ 4.31 (2H, s), 4.8 (1H, br. s), 6.41 (2H, d), 7.02 (2H, t), 7.29 (2H, dd), 7.52 (2H, d) ppm.

21.2. 화합물 **A**, **B**, **C** 의 구조를 나타내시오.

다음 주에 Preping 박사는 위에 나열된 아민과 알데하이드의 새로운 조합을 이용하여 동일한 합성을 시도하였다. 그는 완전히 다른 성질을 갖는 색을 띠는 화합물 **D** 를 합성하였다. 화합물 **D** 의 ¹H NMR 스펙트럼은 아래와 같다.

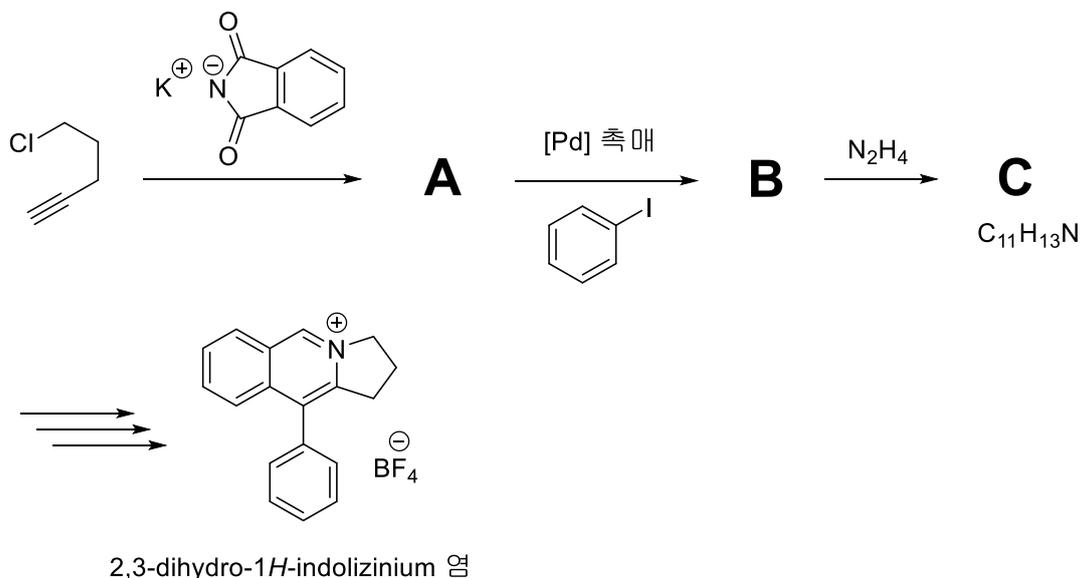
D: ¹H NMR δ 2.35 (3H, s), 7.14 (2H, d), 7.23 (2H, d), 7.45 (3H, m), 7.88 (2H, d), 8.44 (1H, s) ppm.

21.3. 화합물 **D** 의 구조를 나타내고, 해당 화합물 생성이 가능한 이유를 설명하시오.

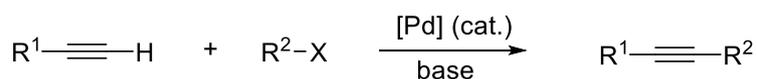
22. 유기질소 화합물: 생명의 화합물

아미노산, 단백질, 염료, 의약품과 같은 질소를 포함한 화합물들은 인류의 삶에 있어 여러 측면에서 중요한 역할을 한다. 이 문제에서 유기질소 화합물 중 일부를 살펴보고자 한다.

아민은 유기 염기로, 예를 들어 고분자 및 의약품 합성에 사용된다. 역사적으로 아민은 1887년 가브리엘이 개발한 가브리엘 합성으로 만들어졌다. 가브리엘 합성에서 일차 알킬 할라이드는 포타슘 프탈이미드와 S_N2 반응을 진행하며, 이후 하이드라진과 반응을 진행한다. 가브리엘 합성은 아래 그림처럼 2,3-dihydro-1H-indolizinium 염 합성의 핵심 단계이다.



팔라듐-촉매를 통한 교차-짝지음 반응
(Sonogashira 짝지음)

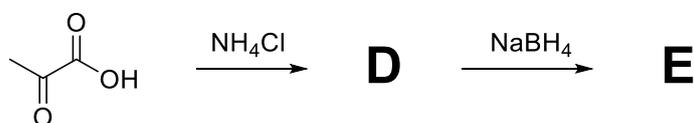


주의: 일반적으로 이 반응은 팔라듐 촉매와 구리 보조 촉매를 사용합니다.

22.1. 화합물 A-C의 구조를 나타내시오.

22.2. 최종 생성물(indolizinium 염)의 ^1H NMR 스펙트럼 내 신호의 수를 나타내시오.

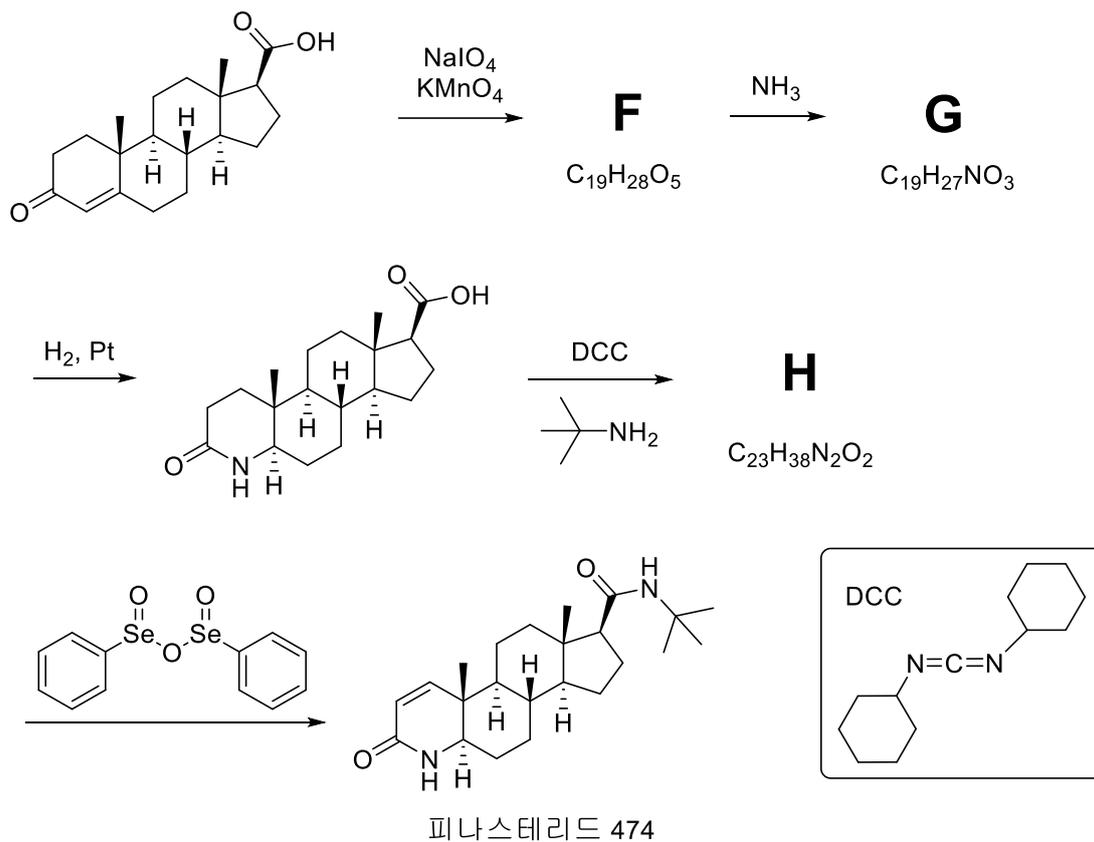
아미노산은 단백질의 구성 요소이다. 아래 아미노산 **E** 합성과 같이 아미노산은 2-oxoacids로부터 합성될 수 있다. 아래 합성을 통해 라세미 화합물 **E**가 합성된다.



22.3. 화합물 **D**, **E**의 구조를 나타내시오.

22.4. 화합물 **E**의 두 거울상 이성질체를 그리고, 카이랄 중심(들)에 *R/S* 배치를 표시하시오.

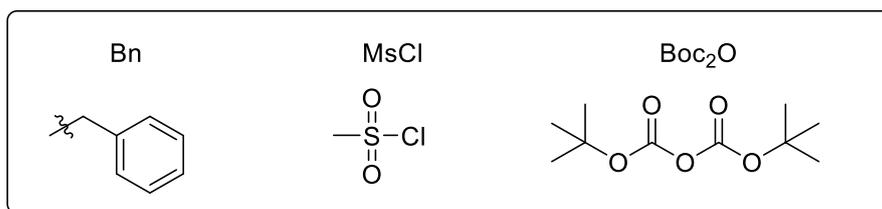
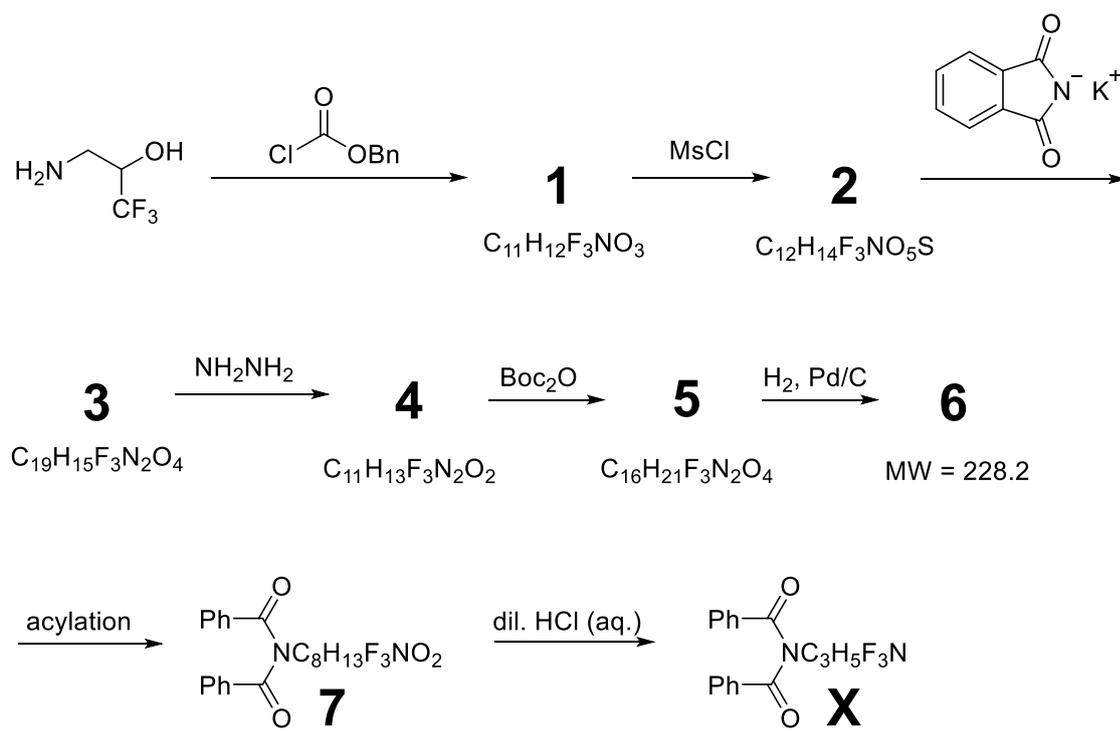
다수의 의약품들은 분자 내 질소 원자들을 갖는다. 피나스테리드 474는 남성의 탈모치료제이다. 그것의 합성 과정은 아래와 같다.



- 22.5. 화합물 **F**, **G**, **H** 의 구조를 나타내시오.
- 22.6. 피나스테리드 474 내 질소 원자를 포함하는 두 작용기 각각의 이름을 적으시오.
- 22.7. 피나스테리드 474 내 모든 카이랄 중심을 *으로 표기하고, 각각의 *R/S* 배치를 나타내시오.
- 22.8. 화합물 **H** 를 생성물로 얻는 반응에서 DCC 의 역할을 나타내시오.

23. NMR 단서

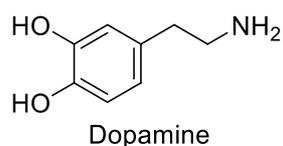
다음 반응들에서 모든 단계는 일상적으로 사용되는 기본 변환들이어서 중간체들은 분리하지 않고 최종 생성물 **X**만 분리하였다. 불행히도 **X**의 ^1H NMR 스펙트럼이 너무 복잡하여 화합물 **7**을 추가적으로 조사하였다. 이 스펙트럼 또한 매우 혼잡했지만 삼중선 다중도를 보이는 아마이드형 NH에 해당하는 특징적인 신호가 존재하였다.



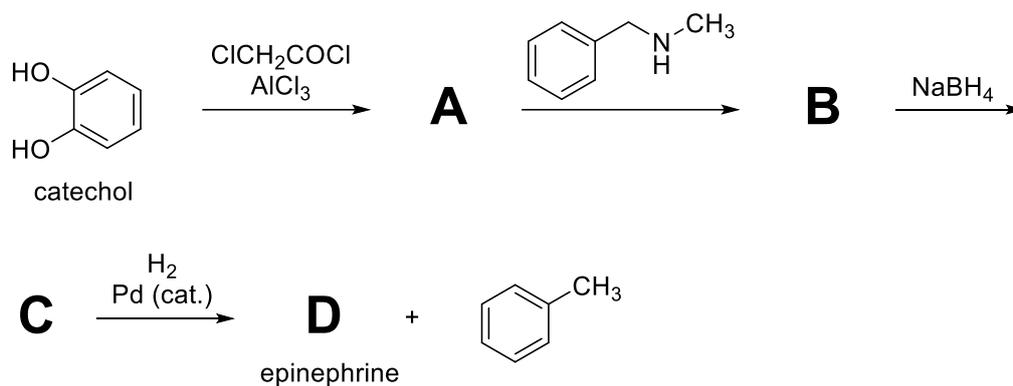
- 23.1. 화합물 **1**부터 **7**까지 그리고 **X**의 구조를 결정하시오. **X**와 구조(구성) 이성질체인 **Y**도 준비하였다. **Y**의 ^1H NMR 스펙트럼에서 지방족 부분은 다음과 같다: 2.02 (2H, d), 3.65 (1H, m), 4.11 (1H, dd), 4.18 (1H, dd) ppm.
- 23.2. **Y**의 구조는 무엇인가? 첫 번째 합성에서 **X**만 형성되고 **Y**는 형성되지 않는 이유를 어떻게 설명할 수 있는가?

24. 신경전달물질

정보는 한 신경세포에서 다음 신경으로 메시지를 전달하는 화학물질인 신경전달 물질을 사용하여 뉴런 사이에서 전송됩니다. 카테콜아민은 뉴런과 부신에서 분비 되는 신경전달물질입니다. 예를 들어 도파민은 쾌락, 만족감, 동기부여의 감정을 유발합니다.

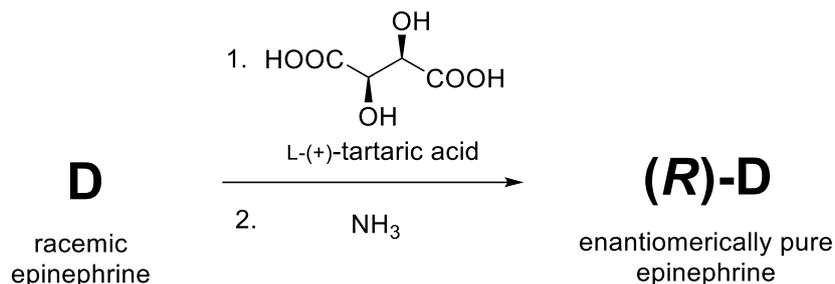


카테콜아민의 다른 예로는 아미노산 페닐알라닌에서 유래되는 에피네프린(D)과 노르에피네프린이 있습니다. 다음 도식은 카테콜에서 시작하여 에피네프린(D)을 합성하는 경로를 보여줍니다. D는 산/알칼리 가수분해 조건에서 안정합니다.

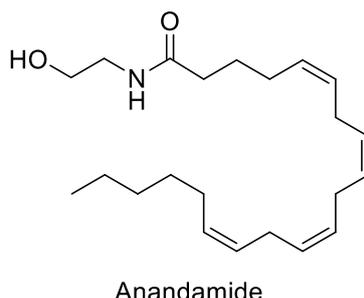


24.1. 화합물 A에서 D까지 구조를 그리시오.

위의 합성 경로에서는 라세미 에피네프린이 만들어집니다. 그러나 우리 몸은 에피네프린을 (R)-배열의 단일 거울상 이성질체로 생성합니다. 카이랄 분리를 사용하여 라세미 혼합물로부터 하나의 거울상 이성질체를 분리할 수 있습니다.



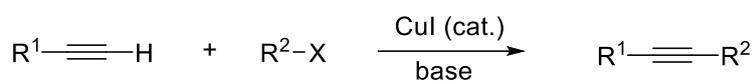
24.2. 카이랄 분리가 어떻게 작동하는지 설명하고 (R)-D의 구조를 그리시오. 지질에서 유래하는 다른 그룹의 신경전달물질도 있습니다. 아난다마이드는 지방산 기반의 신경전달물질로서 1992년 윌리엄 A. 데베인에 의해 처음 분리 및 확인되었습니다. 그것은 뇌에 존재하며 칸나비노이드 수용체와 결합합니다. 아난다마이드라는 이름은 기쁨, 황홀, 즐거움을 의미하는 산스크리트어 '아난다'에서 유래되었습니다. 아난다마이드는 평온함과 꿈의 상태를 조절합니다.



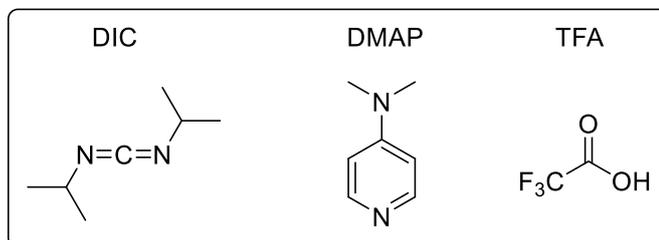
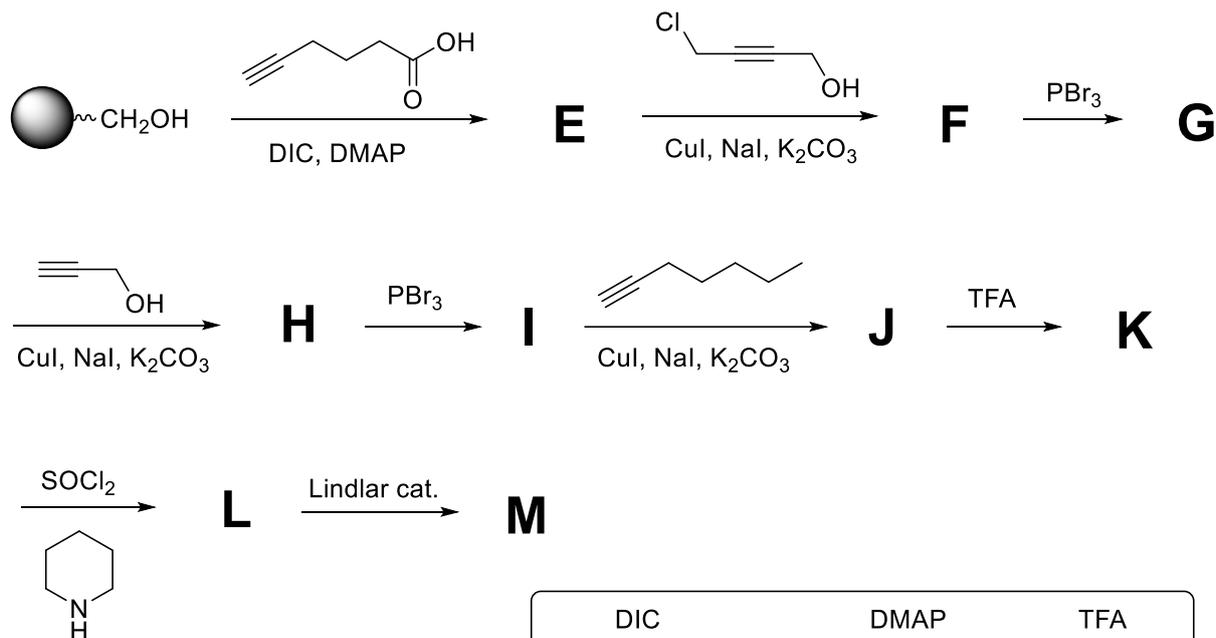
아난다마이드는 단기 신경 효과를 지니며 아난다마이드 구조 변형체를 신경병 통증을 치료제로 이용하는 것은 과학자들의 관심을 끌었습니다. 아난다마이드 유사체 시리즈는 출발 물질을 고체 지지체에 부착하는 고체상 합성법을 사용하여 합성되었습니다. 일련의 반응으로 더 큰 분자를 만든 후에 간단한 여과를 통해 반응 혼합물로부터 생성물을 쉽게 분리할 수 있습니다. 그런 다음 적절한 시약을 사용하여 고체 지지체를 제거합니다.

아래의 합성 도식은 아난다마이드의 유사체(M)의 제조를 보여줍니다. 검은 공은 고체 지지체를 표시합니다. CuI와 NaI는 촉매로 작용합니다.

Copper-catalyzed cross-coupling reaction
(Sonogashira coupling)



Note: More commonly, the reaction employs a palladium catalyst as well as copper co-catalyst.



4.3. DIC의 역할은 무엇인가? 해당되는 것을 모두 고르시오.

- a) 염기
- b) 산
- c) 촉매
- d) 커플링 시약
- e) 용매

24.4. DMAP의 역할은 무엇인가? 해당되는 것을 모두 고르시오.

-
- a) 염기
 - b) 산
 - c) 촉매
 - d) 커플링 시약
 - e) 용매

2

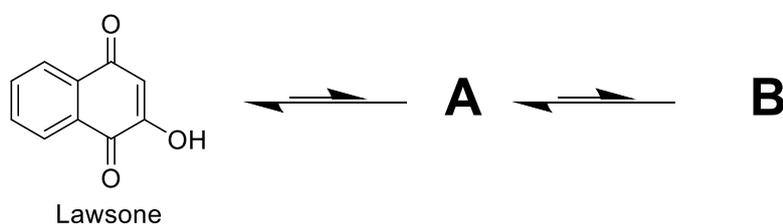
4.5. 화합물 **E**부터 **M**까지 구조를 그리시오."

25. 헤나

헤나는 사우디아라비아와 중동 문화에서 필수품입니다. 전통적으로 여성은 결혼식과 두 번의 이드(이슬람 명절)와 같은 특별한 날에 손, 팔 및 발에 화려한 장식을 하기 위하여 헤나를 사용합니다. 헤나는 일반적으로 헤나나무(*Lawsonia inermis*)의 말린



잎에서 얻는 빨간색 또는 갈색 염료입니다. 헤나 앞에는 로손이라는 염료 분자가 들어있습니다. 이 분자는 피부와 모발의 케라틴 각질에 결합하며 색상이 2~6주 동안 지속됩니다. 로손은 평형을 이루는 세 가지 양성자자리이동 이성질체(토토머) 형태로 존재합니다. 1,4-나프토퀴논 구조가 가장 안정한 형태이며 그 다음으로는 **A**이고 **B**가 가장 불안정합니다.

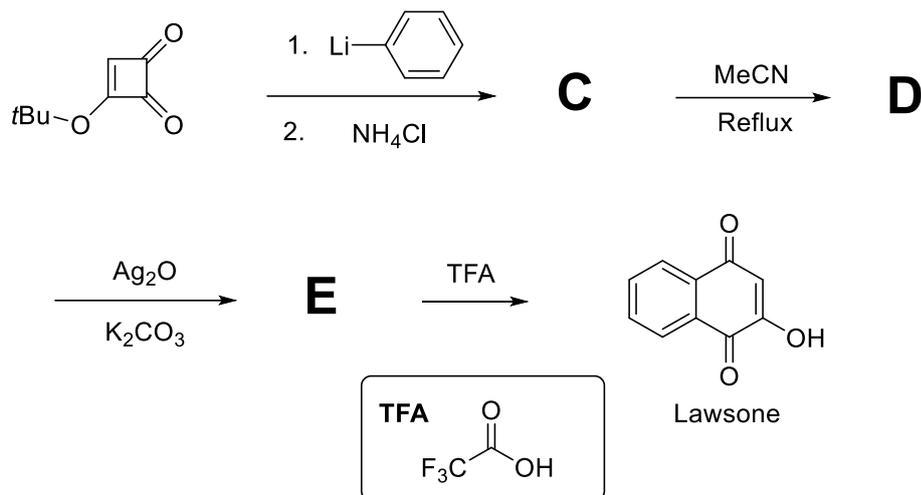


25.1. 로손 토토머 **A**와 **B**의 구조를 그리시오.

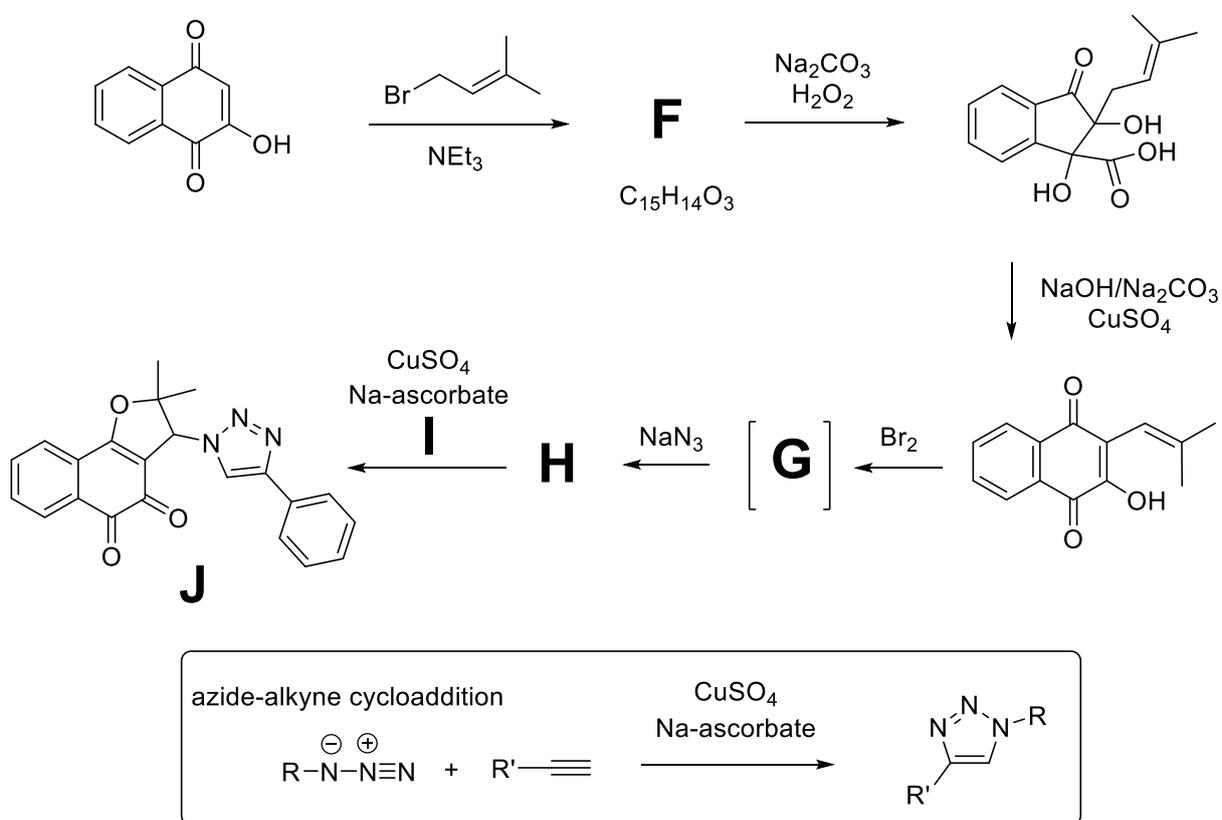
로손 및 기타 유사한 나프토퀴논에 이르는 짧은 경로는 아래와 같이 Heerding과 Moore에 의해 보고되었으며 아래에 도시된 바와 같이 4-아릴-3-tert-부톡시-4-하이드록시싸이클로부텐온을 통해 진행됩니다.

25.2. 로손의 전체 합성에서 누락된 화합물 **C**, **D**, **E**를 그리시오.

힌트: **D**는 하이드로퀴논 모티프를 포함합니다.



나프토크논 기반의 1,2,3-트리아졸 **I**은 강력한 트리파노소마 기생충 멸살 및 항종양 활성을 가진 것으로 나타났습니다. 이 화합물은 아래 도식에 따라 로손에서 시작하여 합성될 수 있습니다. **E**는 두 개의 맞물린 6원자 고리를 포함합니다. 마지막 단계는 아지드-알카인 고리화 첨가반응으로 상자 안의 도식에 따라 진행됩니다.

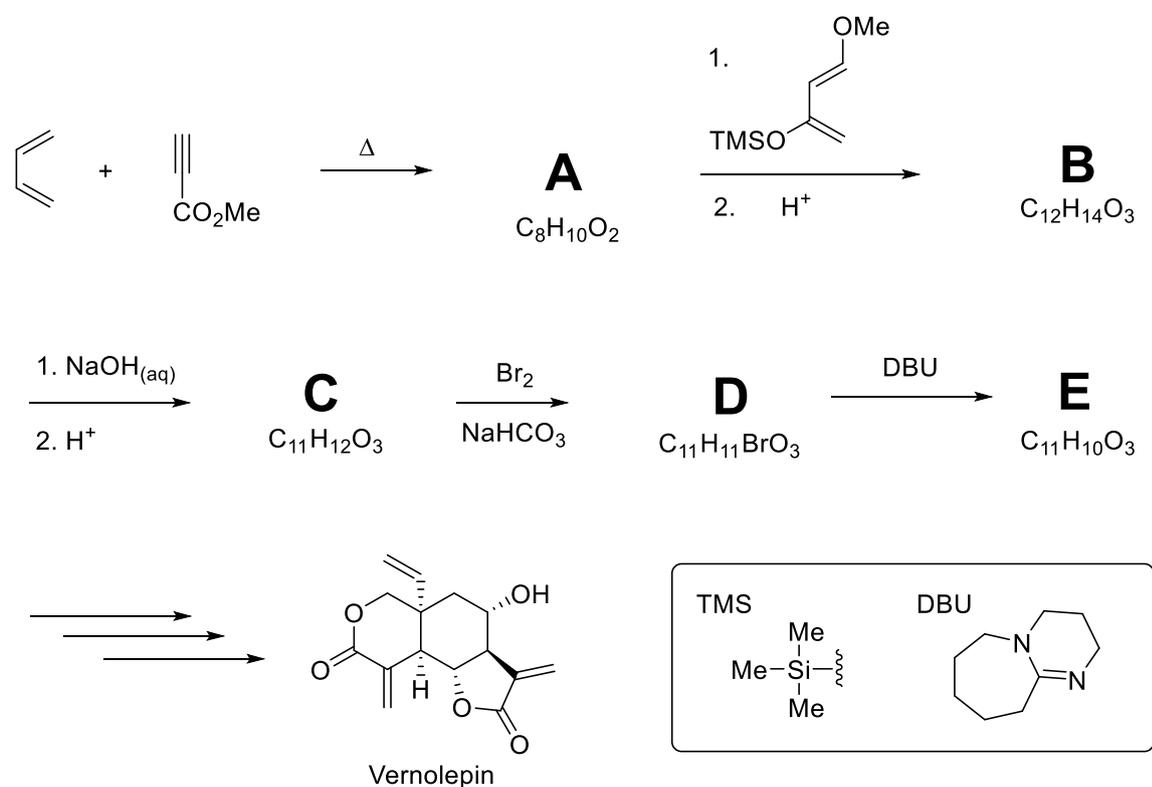


"25.3. 트리아졸 **J**의 전체 합성에서 누락된 화합물 **F-I**를 그리시오.

26. 천연물 합성

부분 A

베르놀레핀(Vernolepin)은 열대 아프리카에서 자라는 스위트 비터리프(*Vernonia hymenolepis*)에서 분리된 고도로 기능화된 엘레마놀라이드 다이락톤입니다. 혈소판 항응집 및 비가역적 DNA 폴리머레이즈 억제 성질 덕분에 항암제로 사용될 수 있습니다. 화합물 **E**는 베르놀레핀의 전체 합성에서 핵심 중간체 역할을 합니다. 베르놀레핀은 아래에 나와있는 일련의 고리화 첨가반응을 시작으로 여러 단계를 거쳐 만들 수 있습니다.



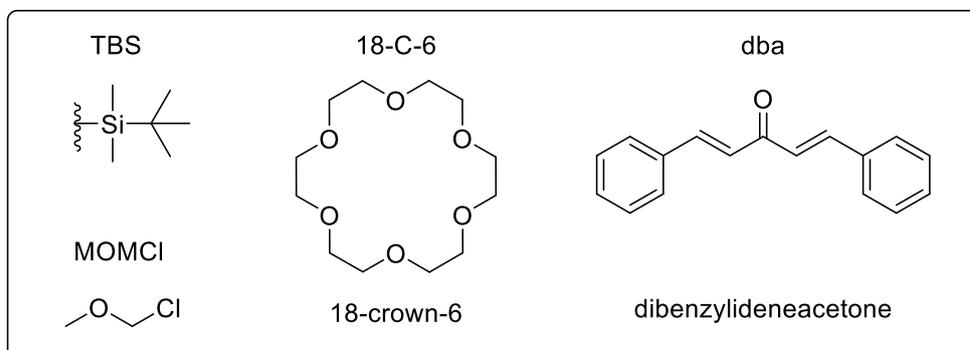
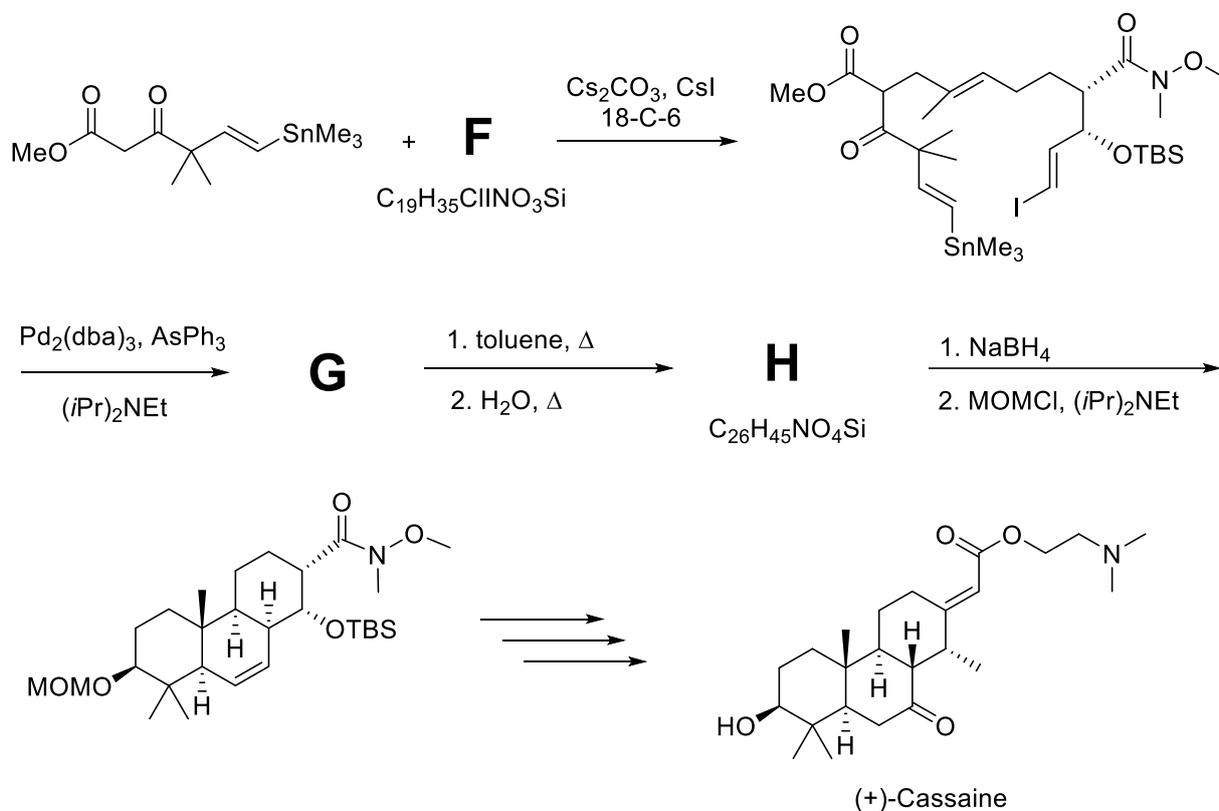
26.1. 화합물 **A**에서 **E**까지 구조를 그리시오 (입체화학은 필요하지 않습니다).

힌트:

- B**는 두 개의 접합 고리와 두 개의 탄소-탄소 이중결합을 포함합니다.
- E**는 두 개의 탄소-탄소 이중결합을 포함합니다.

부분 B

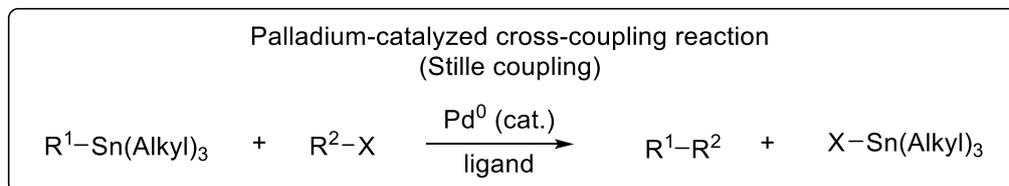
(+)-카사인은 에리트로플렘(*Erythrophleum*) 속의 나무에서 발견되는 독성 화합물입니다. 고대부터 아프리카 부족들에 의해 (고통을 인내하는 것으로 죄의 유무를 심판하는) 시련의 독으로, 세네갈 카사망스 사람들에 의해 화살 독으로 사용되었습니다. 카사인은 Na^+ , K^+ -ATP아제 효소를 억제하여 심장 근육 수축의 힘과 에너지를 변화시킵니다. (+)-카사인 합성경로 한 가지가 아래에 묘사되어 있습니다.



26.2. 입체화학을 포함하여 화합물 **F-H**의 구조를 그리시오.

힌트:

1. **G**는 팔라듐 촉매 교차 짝지음 반응으로 합성되었습니다."



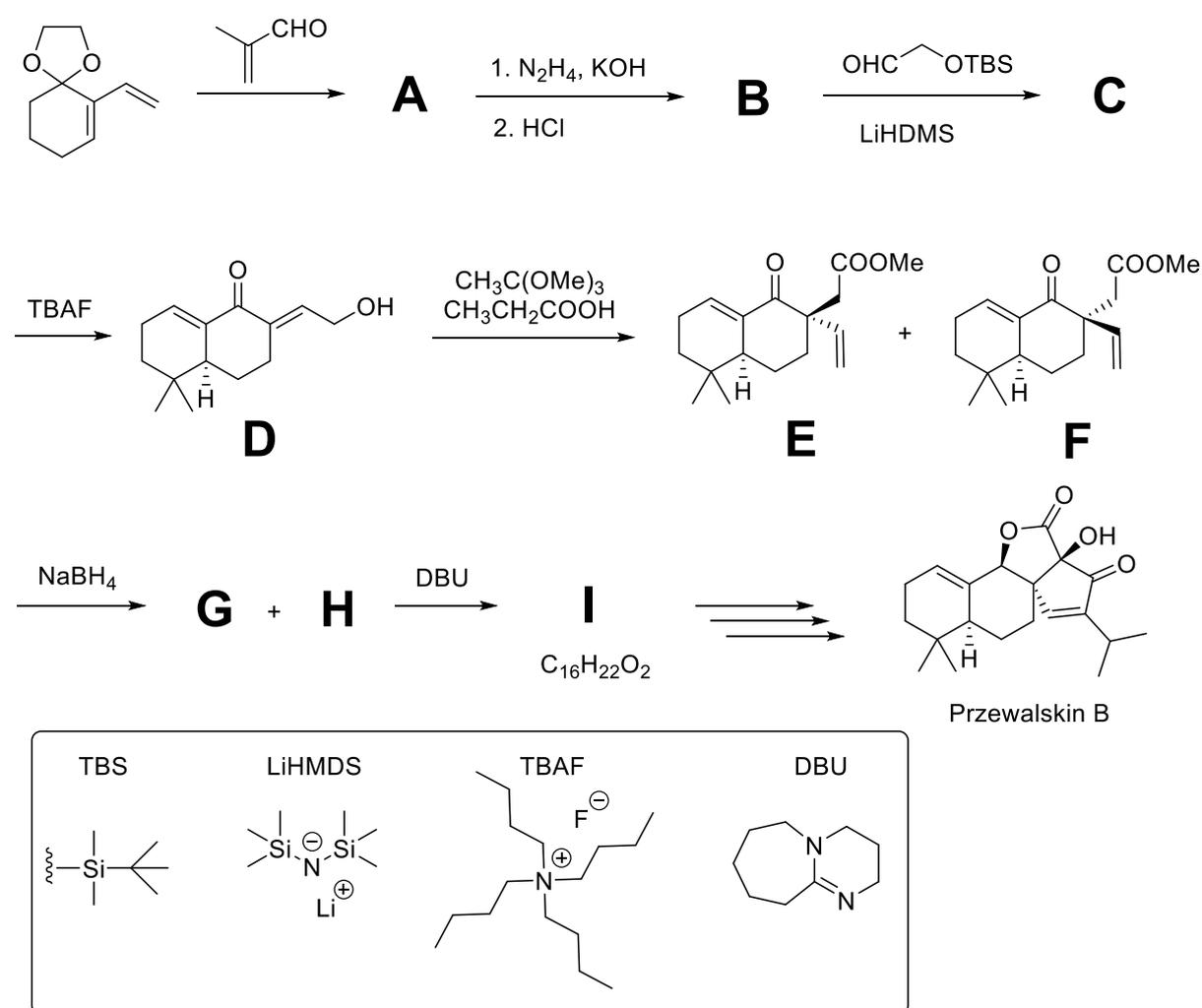
- 2) **G**에서 **H**로 가는 첫 번째 반응은 Diels–Alder 반응입니다.

26.3. 18-C-6의 역할을 설명하시오.

26.4. (+)-카사인의 모든 카이랄성 입체중심을 식별하시오. 별(*)표로 표시하고 각각에 대해 R/S 배열을 지정하시오.

27. 프제발스킨(Przewalskin) B: 심장질환 약

(±)-프제발스킨은 중국 식물인 살비아 프제발스키(*Salvia przewalskii*)에서 발견되는 다이테르펜 (diterpenoid) 화합물로, 꿀풀과 식물에 속한다. 널리 분포된 이 속(genus)의 많은 종(species)들은 수 세기 동안 다양한 질병을 치료하는 민간 의약품으로 사용되어 왔다. 2007년에 처음으로 분리된 프제발스킨은 심혈관 질환 치료에 사용된다. Zhixiang Xie' 그룹에서 아래와 같은 전합성 과정을 제시하였다.



화합물 **A** 는 Diels–Alder 고리첨가반응 과정을 통해 입체선택적(regioselectively)으로 합성할 수 있다. 그리고 **A** 는 Wolff–Kishner 환원반응을 통해 환원되고 HCl 를 사용하여 보호기를 제거한다. 화합물 **B** 와 보호된 알데하이드 사이의 알돌 축합반응을 통해 화합물 **C** 가 생성된다. TBAF 를 사용하여 화합물 **C** 의 보호기를 제거하면 이중고리 중간체 **D** 가 생성된다. 다음 단계에서는 분리할 수 없는 입체 이성질체 **E** 와 **F** 가 생성된다. **E** 와 **F** 에 있는 **옥소그룹**을 NaBH₄ 를 사용하여 환원시키면 각각 화합물 **G** 와 **H** 가 생성된다. 이 과정에서 화합물 **G** 와 **H** 모두 (S) 구조를 가지는 새로운 카이랄 중심이 생성된다.

27.1. 화합물 A, B, C, G, H 의 구조를 그리세요(화합물 **A, B, C** 의 입체 구조는 그릴 필요 없음).

27.2. 화합물 **E** 와 **F** 사이에는 어떤 입체화학적 관계가 있는가?

G 와 **H** 에서 환원된 기능기를 염기 DBU 와 반응시킬 때, 다른 그룹이 고리의 같은 면에 있으면 고리화 에스터를 합성할 수 있다.

27.3. 화합물 **I** 의 구조를 그리시오. 어떤 화합물이 고리화 에스터를 합성할 수 있는가?.

G,

H,

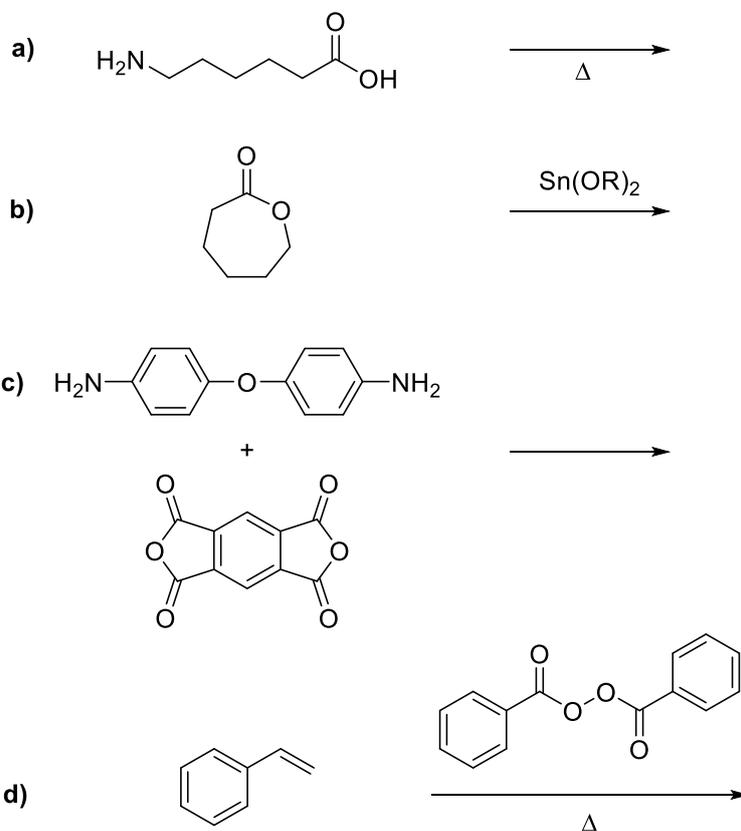
두 화합물 모두

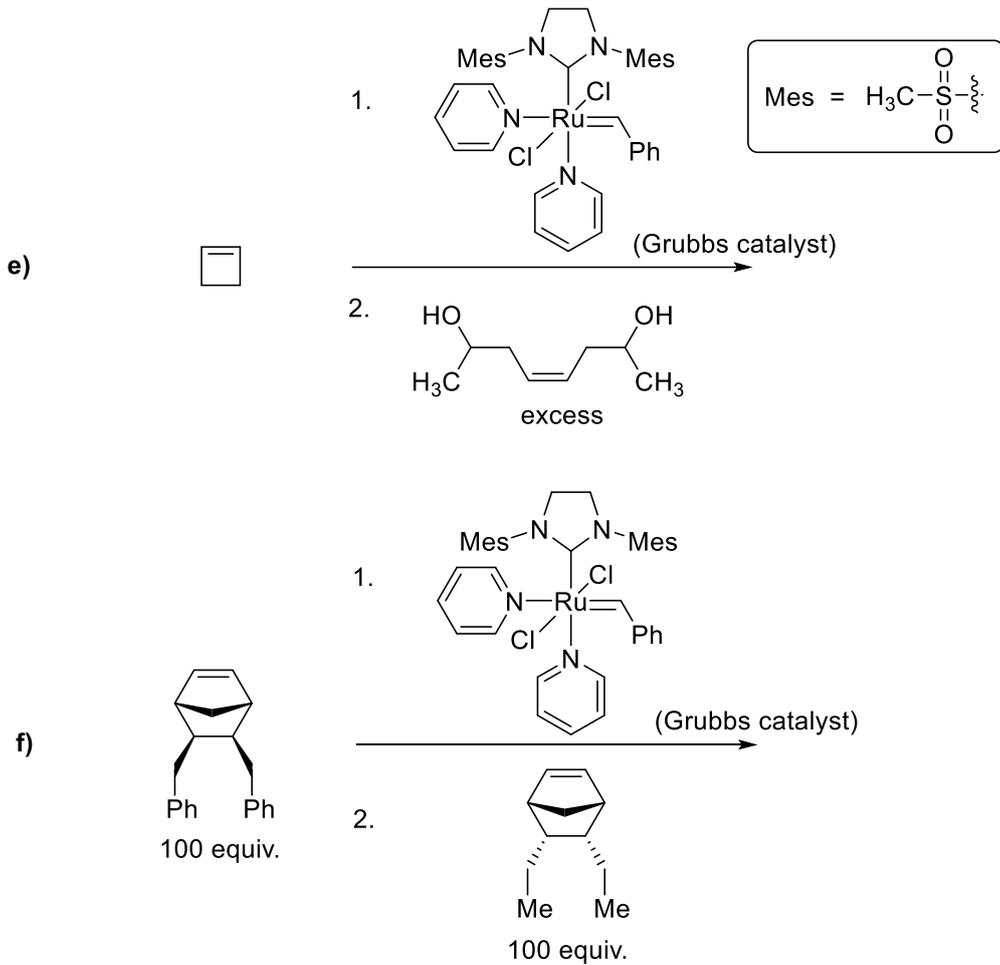
둘 다 아님

28. 고분자

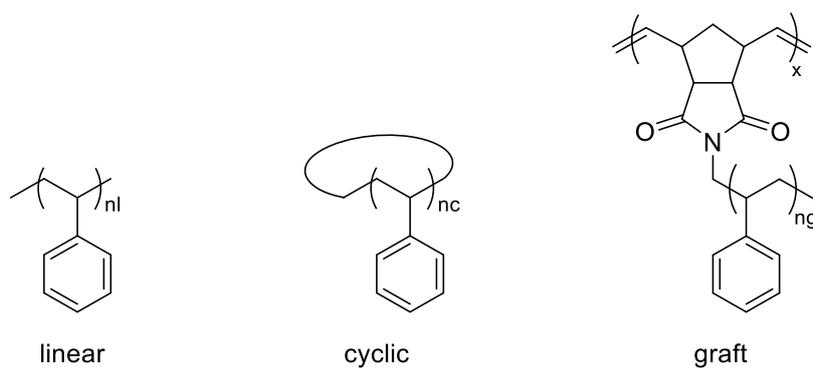
고분자화 공정은 석유화학 및 제조산업에서 매우 중요한 역할을 하며, 올레핀 상호교환반응(metathesis)과 같은 기술 덕분에 이전에 합성할 수 없었던 복잡한 고분자를 합성할 수 있게 되었다.

28.1. 아래의 각 중합 반응에 대해 생성된 고분자의 반복 단위(repeating units) 구조를 그리시오. 그리고 각 중합 반응을 단계성장(step growth), 사슬성장(chain growth), 그리고 리빙중합(living polymerization) 반응으로 분류하시오.





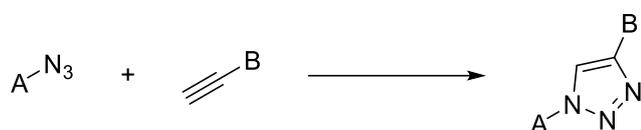
3 가지 종류의 구조(선형, 고리형, 접목)가 혼합된 폴리스타이렌 혼합물이 있다. 이 폴리스타이렌 혼합물은 비록 구조가 서로 다름에도 불구하고 정확히 같은 수 평균 및 무게 평균 분자량을 가지고 있다고 가정하자.



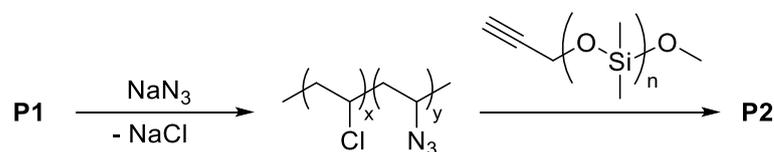
28.2. 젤-투과 크로마토그래피(GPC) 결과는 어떻게 나올지 예상하시오. 예상되는 농도 신호를 그리고 이유를 설명하시오.

29. 고분자 기능화

"click 화학"은 비교적 온화한 반응 조건하에서 높은 특이성과 효율성을 가지고 두 분자를 서로 연결할 수 있는 유기화학 반응들을 총칭하는 이름이다. 이 중 가장 대표적인 예는 구리(Cu(I)) 촉매를 사용하는 아자이드-알카인 고리첨가반응이다. 이 과정에서 아자이드 그룹과 탄소-탄소 삼중 결합이 1,2,3-triazole 고리를 형성하면서 다 가지 다른 기능기를 가진 종을 서로 공유결합으로 연결시켜준다.

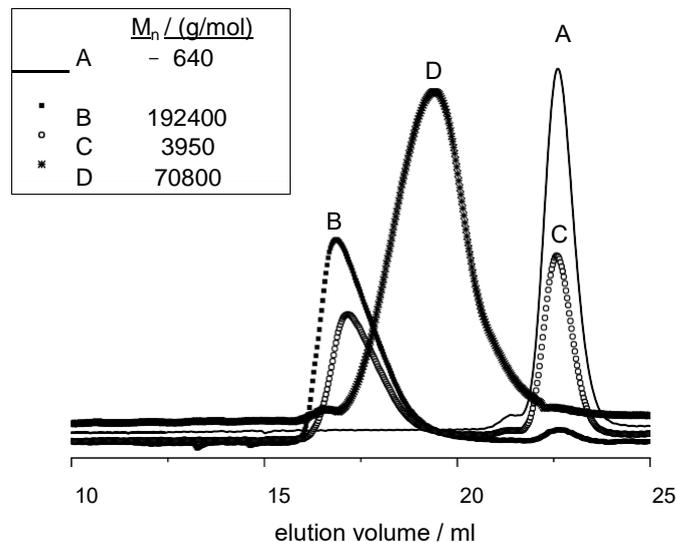


다음에서 우리는 이 반응을 이용하여 폴리염화비닐(PVC) 기능화 반응에 사용하고자 한다. 이 반응은 일부 Cl 원자를 아자이드 그룹으로 치환한 뒤, 약간 과잉으로 첨가한 propargyl-poly(dimethylsiloxane)-monomethyl ether(프로파길-폴리 (디메틸실록산)-모노메틸 에터)과 함께 넣어 아자이드-알카인 고리첨가반응을 시킨다. 반응 과정은 다음과 같다.



29.1. 위 반응 과정에서 고분자 P1 과 P2 의 구조를 그리시오.

프로파길-폴리 (디메틸실록산)-모노메틸 에터, 매우 높은 분자량을 가지는 부분적으로 아자이드화된 PVC, 반응 종료 후 고리첨가 반응 혼합물, 정제된 P2 생성물 모두를 젤투과 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 크로마토그래피 결과는 아래와 같다.



- 29.2. 각 시료들을 GPC 그래프 결과와 서로 연결하시오.
- 29.3. 정제된 P2 생성물에서 PVC 분자당 poly(dimethylsiloxane) 곁가지의 평균 개수를 구하시오..
- 29.4. 기능화 반응에서 아자이드화된 PVC 에 과응으로 첨가한 프로파길-폴리(디메틸실록산)-모노메틸 에터의 양(mol%)을 계산하시오.

30. 폴리우레탄 네트워크

우리는 헥사메틸렌 다이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate (HDI, $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$), 폴리에틸렌 글라이콜(poly(ethylene glycol) ($\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$, $M_n = 500 \text{ g/mol}$)), 자체 제작한 폴리올 가교제 polyol crosslinker)를 사용하여 새로운 폴리우레탄 네트워크를 만들고자 한다. 먼저 폴리올 가교제에 있는 하이드록실기를 무수화 아세트산을 이용하여 아세테이트로 치환한다. 얻은 생성물인 아세테이트화 폴리올과 초기 폴리올을 젤-투과 크로마토그래피로 분석한 결과는 다음과 같다

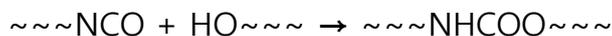
	$M_n / \text{g/mol}$	$M_w / \text{g/mol}$	f_p
시료 1	1383	2531	1.83
시료 2	1240	2232	1.80

폴리우레탄 합성을 위해 1.6820 g 의 HDI 와 4.0000 g 의 폴리에틸렌 글라이콜, 그리고 하이드록실 그룹과 아이소시아네이트 그룹 수가 같도록 충분한 양의 가교제 폴리올을 섞어준다.

30.1. 가교제 폴리올 분자당 평균 하이드록실 그룹의 수를 결정하시오.

30.2. 폴리우레탄 합성을 위해 필요한 가교제 폴리올의 질량을 계산하시오.

isocyanate 그룹과 hydroxyl 그룹 사이의 반응을 다음 식으로 간단히 나타내었다. 부피와 온도 변화는 무시하고 서로 다른 환경에서도 동일한 그룹간의 반응성은 동일하다고 가정한다.



각 반응물에 대한 1 차 반응 속도법칙을 이용하여 반응 과정에 대한 시간적 변화를 예측할 수 있다..

반응을 시킨 뒤 3 시간 후 시료를 채취하고 얻은 GPC 결과는 다음과 같다.

	$M_n / \text{g/mol}$	$M_w / \text{g/mol}$	f_p
시료 3	1227	3288	2.68

30.3. 3 시간 후 전환율을 계산하시오.

가교 고분자는 점도가 급격히 증가하는 젤화가 이루어진다. 간단한 모델을 통해 M_n 이 무한대로 커질 때 젤화점이 발생하는 것을 예측할 수 있다.

30.4. 이 모델에서 젤화점에 해당하는 전환율을 계산하시오.

30.5. 반응이 젤화점에 도달하는 반응 시간을 계산하시오

실험 및 안전

31. 배터리를 사용한 식별

책상에는 다음과 같은 시약 및 기구들이 있다:

- 시험관 거치대 1 개
- 9 개의 번호가 매겨진 미지시료 시험관
- 10 개의 빈 시험관
- 작은 결정화 접시 3 개
- 간단한 회로: LED 조명과 강철 와이어가 있는 9V 배터리
- 유니버설 지시약 용액
- 지시약용 색도표 1 개
- 거름종이 3 개
- 휴지

계산기와 펜 외에 이것들만 사용할 수 있습니다. 재사용하기 전에 모든 장비를 매우 조심스럽게 씻으십시오

9 개의 번호가 매겨진 시험관에는 다음과 같은 재료가 들어 있습니다:

- 증류수
- 붕산 (B(OH)_3), 0.1 mol/dm^3 수용액
- 만니톨 (hexane-1,2,3,4,5,6-hexol), 0.1 mol/dm^3 수용액
- KNO_3 , 0.1 mol/dm^3 수용액
- KI , 0.1 mol/dm^3 수용액
- H_3PO_4 , 1 mol/dm^3 수용액
- KH_2PO_4 , 0.1 mol/dm^3 수용액
- K_2HPO_4 , 0.1 mol/dm^3 수용액
- Na_3PO_4 , 0.1 mol/dm^3 수용액

다음 질문에 답하고, 각 시험관의 내용물을 확인하세요.

전기장에서 이온의 이동에 의해 용액의 전도도가 발생합니다. 이온 농도가 증가함에 따라 전도도 또한 증가합니다. 수용액에서 옥소늄(oxonium)과 수산화 이온이 가장 높은 전도도를 보입니다.

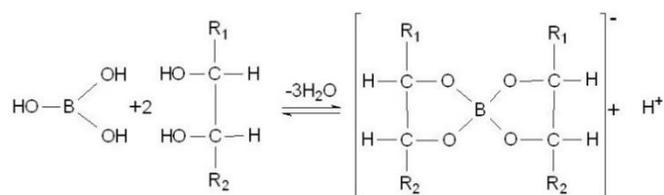
붕산은 약산으로, 놀랍게도 물의 이온 외에 $B(OH)_4^-$ 이온만이 수용액에 포함되어 있습니다.

31.1. 붕산과 물의 반응에 대한 균형 이온 방정식을 쓰고, 생성된 음이온의 입체구조를 그리세요.

0.1 mol/dm³ 붕산 수용액에서, $B(OH)_4^-$ 이온의 농도를 측정하였습니다. 결과는 용액 내 $B(OH)_4^-$ 이온의 양이 용해된 붕산의 0.0085%에 해당함을 나타냅니다.

31.2. 붕산 0.1 mol/dm³ 의 pH 를 계산하세요.

붕산 용액에 만니톨을 첨가하면 1 개의 복합산이 형성되며, 이 산은 아세트산과 유사한 산의 세기를 나타냅니다.



31.3. 0.1 mol/dm³ 아세트산의 pH 를 계산하세요. $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

31.4. KI 용액과 인산 용액을 강철 전극 사이에 전기 분해할 때 발생하는 양극(애노드) 및 음극(캐소드) 반응을 쓰시오.

31.5. 장치를 분해하지 않고 양극(+)선(적색 또는 검은색)을 결정하세요. 어떤 실험과 관찰이 당신의 결정에 도움이 되었습니까?

31.6. 실험을 수행하고 각 번호의 시험관에 든 용액을 알아내세요. 용액을 식별하는 데 도움이 된 관찰 결과를 설명하세요.

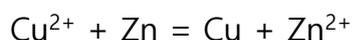
GHS 코드

이 실험에 사용된 화학 물질에 대해 제공된 GHS(Global Harmonized System) 위험 코드 표는 참고용으로만 사용됩니다. 제공된 정보가 완벽하거나 완전하다는 보장은 없습니다. 이 목록이 현지 규정과 실제 화학 물질 공급업체가 제공하는 안전 정보에 전문적인 주의를 기울일 필요성을 대체하지는 않습니다.

화합물	GHS 위험코드
H ₃ BO ₃ 수용액	H360FD
만니톨 수용액	No hazard
KNO ₃ 수용액	H272
KI 수용액	H372
H ₃ PO ₄ , 수용액	H314
KH ₂ PO ₄ 수용액	No hazard
K ₂ HPO ₄ 수용액	No hazard
Na ₃ PO ₄ 수용액	H315, H319

32. 산화-환원 과정의 방향

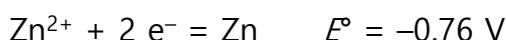
산화-환원 반응은 항상 산화와 환원의 두 반쪽 반응으로 나눌 수 있습니다. 예를 들어, 다음 반응



에 대한 두 반쪽 반응은 다음과 같습니다:



각각의 반쪽 반응에는 표준 전극 전위 값이 할당될 수 있습니다. 이 값들을 비교함으로써 산화-환원 과정이 일어날 가능성을 예측할 수 있습니다. 기본적인 규칙은 표준 전위가 높은 시스템의 산화된 형태가 더 낮은 전위 시스템의 환원된 형태를 산화시킨다는 것입니다.



(관례적으로 반쪽 작용은 환원 반응 형태로 작성됩니다.)

여기서 Cu^{2+} 는 Zn 를 산화시킬 수 있습니다.

표준 전위는 반쪽 반응의 균형식에 정렬된 표준 조건과 관련이 있으며, 따라서 표시된 각 물질의 단위 농도에 해당합니다. 전극 전위는 수소 이온을 포함한 다른 화학종의 농도에 의해 영향을 받습니다. 예를 들어, 중크롬산 이온이 크롬(III) 이온으로 환원되는 것을 들 수 있습니다:



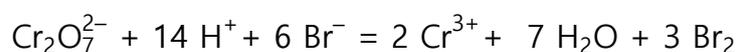
이 경우, 수소 이온의 농도는 전극 전위에도 영향을 미칩니다. 위에 주어진 표준 전극 전위는 $[\text{H}^{+}] = 1 \text{ mol/dm}^3$ 일 때, 즉, 강산성 매질에서 유효합니다. 수소 이온 농도가 더 낮으면 전극 전위도 더 작아집니다.

그게 무슨 뜻일까요? 한 예를 볼까요.

반쪽 반응 $\text{Br}_2 + 2 e^- = 2 \text{Br}^-$ 의 표준 전극 전위 $E^\circ = +1.09 \text{ V}$.

중크롬산 이온이 브로민 이온을 산화시키나요? 표준 전극 전위를 기반으로 하면 그렇습니다. 이 예측은 표준 전극 전위가 약 1.33 V 인 강한 산성 조건에서 잘 작동합니다. 그러나 pH 가 증가하면 중크롬산 이온/크롬(III) 이온 반응 전위가 감소합니다. 일반적으로 환원 방정식의 왼쪽에 있는 종의 농도를 줄이면 전극 전위가 감소합니다.

실제로 다음 반응은 강산성 매질에서 발생하지만 중성에 가까운 pH 에서는 발생하지 않습니다.



간단히 말하면 식에서 보여주는 것처럼 반응이 일어나기 위해서는 산성 매질이 필요하다고 할 수 있습니다.

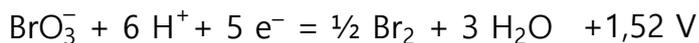
이런 문제를 풀때, 이러한 원칙을 적용해야 합니다.

Part A 전위는 반응에 대해 무엇을 말합니까?

책상 위에 시험관 안에 몇가지 시약 수용액이 있습니다. tasks 1 과 tasks 3 에 명시된 두 가지 반쪽 반응 각각에 대해 어떤 반응이 일어날 것으로 예상되는지 예측하십시오. 그런 다음 올바른 결론을 도출했음을 실험적으로 보여주십시오. 무엇이 어떻게 반응했는지, 관찰한 내용은 무엇인지 주의 깊게 설명하십시오.

사용 가능한 시약은 수용액에 들어있는 다음과 같은 물질입니다: 브로민수, 브로민산 칼륨, 브로민화 칼륨, 염화 칼륨, 염소수, 염산, 염화 주석(II), 염화 주석(IV).

표준 전극 전위 (E°):



32.1. 브로민/브로민 이온 및 주석(IV)/주석(II) 커플에 대해 산화-환원 반응을 할 것으로 예상되는 반응물을 쓰세요. 반응을 수행하고 관찰한 내용과 함께 실험에 대해 자세히 설명하세요

32.2. 일어나는 화학 반응의 균형식을 쓰세요.

32.3. 염소/염소 이온 및 브롬산 이온/브롬화 이온 커플에 대해 산화환원 반응을 할 것으로 예상되는 반응물을 쓰세요. 허용되는 경우(일부 화학물질은 많은 지역에서 학생들에게 금지된 것으로 분류됨), 반응을 수행하고 관찰한 내용과 함께 실험에 대해 자세히 설명하세요.

32.4. 일어나는 화학 반응의 균형식을 쓰세요.

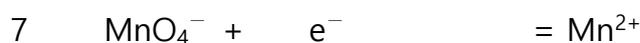
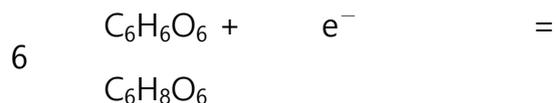
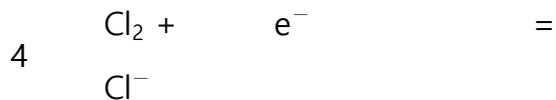
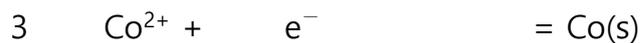
Part B 반응은 전위에 대해 무엇을 말합니까?

당신은 다음의 반쪽 반응을 공부하고 표준 전극 전위의 순서를 찾을 것입니다.

32.5. 반쪽 반응식의 계수를 맞추세요. 예상되는 관찰 결과를 표에 채우세요.

번호	반쪽반응	환원 반응이 일어날 때 눈에 보이는 변화가 있습니까? 만약 그렇다면 어떻게 됩니까?
----	------	--





표에서 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 는 아스코르브산, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ 는 디하이드로아스코르브산을 나타냅니다.

시험관에서 다음과 같은 용액을 찾을 수 있습니다

32.6. 표의 두 번째 열을 채우시오.

번호	이들은 위 쌍의 산화 또는 환원된 형태입니까?
----	---------------------------

1 산성화된 KIO_3 용액

2 KI 용액

3 CoSO_4 용액

4 산성화된 MnSO_4 용액

5 산성화된 ascorbic acid 용액

6 chlorine water

7 FeCl_3 용액

제공된 7 개의 용액에 대해 표준 전극 전위를 기반으로 산화-환원 쌍(1-7)의 순서를 설정하는 실험을 수행합니다. 표준 전위를 기반으로 한 모든 예상 반응은 실제로 이러한 시스템에서 상당히 느린 반응 없이 일어납니다. 문제를 해결할 때 다른 산화-환원 과정의 가능성을 고려할 필요가 없습니다.

32.7. 아래 템플릿을 사용하여 실험 보고서를 작성합니다. 어떤 용액을 혼합했는지(화학식을 써서) 쓰고 관찰한 내용을 작성합니다(눈에 보이는 변화가 없더라도). 각 실험이 증명하는 표준 전위 간의 관계를 표시해야 합니다.

혼합된 용액:		관찰결과:
반응이 일어나는가? +/-	(반응식)	이 실험이 증명하는 전위의 관계: >

32.8. 번호가 매겨진 산화환원 쌍(1-7)을 표준 전위에 따라 증가하는 순서로 배열하십시오.

장비 및 자재 목록

시험관 스탠드

다음 용액을 포함하는 드롭퍼가 있는 시험관:

bromine water,

0.25 mol/dm³ KBrO₃,

0.1 mol/dm³ KBr,

0.1 mol/dm³ KCl,

chlorine water,
0.1 mol/dm³ HCl,
0.25 mol/dm³ SnCl₂ (with HCl added to stop hydrolysis),
0.25 mol/dm³ SnCl₄ (with HCl added to stop hydrolysis),
1:1 mixture of 0.25 mol/dm³ KIO₃ and 0.1 mol/dm³ HCl,
0.1 mol/dm³ KI,
0.5 mol/dm³ CoSO₄,
1:1 mixture of 0.25 mol/dm³ MnSO₄ and 0.1 mol/dm³ HCl,
1:1 mixture of 0.1 mol/dm³ ascorbic acid and 0.1 mol/dm³ HCl,
chlorine water,
0.5 mol/dm³ FeCl₃ (with HCl added to stop hydrolysis)
15개 빈 시험관

GHS 코드

이 실험에 사용된 화학 물질에 대해 제공된 GHS(Global Harmonized System) 위험 코드 표는 참고용으로만 사용됩니다. 제공된 정보가 완벽하거나 완전하다는 보장은 없습니다. 이 목록이 현지 규정과 실제 화학 물질 공급업체가 제공하는 안전 정보에 전문적인 주의를 기울일 필요성을 대체하지는 않습니다.

Chemical	GHS Hazard code
bromine water	H302, H314, H400, H410
0.25 mol/dm ³ KBrO ₃	H272, H302, H315, H319, H335, H350, H410
0.1 mol/dm ³ KBr	No hazard
0.1 mol/dm ³ KCl	No hazard
chlorine water	H290, H314, H400
0.1 mol/dm ³ HCl	H290, H314, H335
0.25 mol/dm ³ SnCl ₂	H290, H302, H314, H317, H335, H373, H412
0.25 mol/dm ³ SnCl ₄	H314, H412
1:1 mixture of 0.25 mol/dm ³ KIO ₃ and	H272, H302, H319

0.1 mol/dm ³ HCl	
0.1 mol/dm ³ KI	H372
0.5 mol/dm ³ CoSO ₄	H302, H317, H334, H341, H350i, H360F, H372, H400
1:1 mixture of 0.25 mol/dm ³ MnSO ₄ and 0.1 mol/dm ³ HCl	H373, H411
1:1 mixture of 0.1 mol/dm ³ ascorbic acid and 0.1 mol/dm ³ HCl	No hazard
chlorine water	H302, H315, H319, H331, H335, H400
0.5 mol/dm ³ FeCl ₃	H290, H302, H314

33. 강황의 옥살산 함량

강황은 아랍 음식에 많이 사용되는 특징적인 향신료이다. 최근 연구 결과에 따르면 일부 향신료는 유익한 성분뿐 만 아니라 독성화합물도 함유할 수 있기 때문에 향신료의 과도한 사용에 주의가 필요하다. 예를 들어 강황은 다량의 옥살산을 함유하고 있다. 옥살산은 소변을 통해 배출되는데 칼슘 이온과 결합하여 칼슘-옥살산 침전물을 생성할 수 있다. 이 침전물은 심한 경우 신장을 막히게 할 수 있다. 이 실험에서는 강황에 있는 옥살산 함량을 결정할 것이다

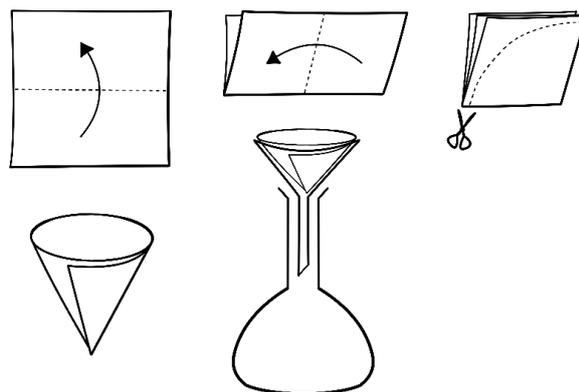
옥살산은 다음의 과망가니즈산염과의 반응을 통해 적정할 수 있다. (반응식은 균형이 맞춰져 있지 않음):



옥살산 이온과 과망가니즈산 이온의 반응은 처음에는 느리지만 Mn^{2+} 이온은 촉매 효과가 있다. 따라서 적정은 가열된 조건에서 진행되며 Mn^{2+} 이온을 추가한다. 강황은 과망가니즈산 염과 반응할 다른 화합물을 포함하고 있으므로 강황에서 옥살산을 선택적으로 용해시키기 위해 적정 전에 분리해야 한다.

분리의 첫 단계에서, 강황에 물을 넣어 물에 잘 녹는 옥살산을 용해시킨다. 대부분의 다른 성분들(지방, 기름, 방향성 화합물 등)은 녹지 않는다. 고체 성분들은 여과하여 제거한다. 여과액은 옥살산과 다른 성분들을 포함하고 있다. 다음 단계에서는 CaCl_2 용액을 이용하여 옥살산을 선택적으로 침전시킨다. 대부분의 간섭물질들은 용액에 남아 있게 된다. 칼슘-옥살산 침전물을 여과하여 분리한다. 마지막 단계로, 20% H_2SO_4 용액을 이용하여 침전물을 녹이고 과망가니즈염으로 적정한다.

여과를 위해 삼각플라스크 위에 작은 플라스틱 깔대기를 놓는다. 용액은 플라스크에 모은다. 여과지를 깔대기 위에 놓는다. 이를 위해 여과지를 반으로 두 번 접고 가위로 사분원 호선을 따라 자른다. 그리고 종이를 펼쳐 닫힌 원뿔을 만든다.



혼합물을 깔때기에 붓는다. 모든 고체들을 여과지 위에서 씻어낸다. 녹는 모든 화합물을 제거하기 위해 권장량의 용매로 고체를 씻어낸다.

시료 준비 단계

1. **0.001 g**의 정밀도로 1-1.5 g의 강황을 준비하여 삼각플라스크에 넣는다.
2. 강황에 증류수 10 cm³를 부어주고 흔들면서 섞어준 뒤 적어도 15 분간 방치한다.
3. 깨끗한 삼각플라스크 위에 놓인 여과지에 혼합물을 옮긴다.
4. 약 3 분 후에 삼각플라스크에 증류수 5 cm³를 추가하고 남아있는 고체를 여과지 위에 부어준다. 이 과정은 이미 여과지에 있던 고체도 씻어낸다.
5. 3 분 후에 다시 삼각플라스크에 증류수 5 cm³를 추가하고 이 과정을 반복한다.
6. 여과지에서 물이 더 이상 떨어지지 않을 때까지 기다린다. 장갑을 낀 손으로 여과지를 약간 눌러 과정을 빠르게 진행시킬 수도 있다. 이 때 여과지 종이가 찢어지지 않도록 주의한다. 가능한 많은 용액을 고체에서 얻기 위해 노력한다.
7. 여과지를 버리고 깔대기를 제거한다.
8. **1 mol/dm³ CaCl₂** 용액 **1 cm³**를 액체에 첨가한다. 수 초 후에 칼슘-옥살산 이온 결정이 생김을 관찰할 수 있다. 결정이 더 잘 걸리도록, 추가로 1 분간 기다려 결정이 좀 더 자라게 한다.

9. 두 번째 여과지 원뿔을 만든다. 이 과정에서는 여과지 위에 있는 결정을 사용할 것이므로 모액(액체 상태)를 모으기 위해 첫 번째 더러운 플라스크를 이용할 수 있다.

10. 여과지 위에 침점물이 있는 용액을 부어 넣는다.

11. 과정 4 처럼, 결정을 증류수 5 cm^3 로 2 번 씻어준다. 세척수를 이용하여 모든 결정을 여과지 위로 옮긴다.

12. 여과지에 더 이상 액체가 남아 있지 않으면, 적정에 사용할 깨끗한 삼각플라스크에 깔대기를 놓는다.

13. 칼슘-옥살레이트를 녹이기 위해 20% 황산을 사용한다. 이 때 일회용 플라스틱 파스퇴르 피펫(dropper)을 사용한다. 파스퇴르 피펫에 있는 눈금을 이용하여 부피를 측정한다. 황산 3 cm^3 를 3 번 사용하시오. 이 때 이전에 넣은 양이 흘러내려간 뒤 다음 양을 넣는다. 피펫을 사용하여 깔대기 안의 액체를 섞어 빠르고 완전히 용해되도록 한다. 이 때 여과지가 찢려 구멍나지 않도록 주의한다. (황산은 부식성이 있으므로 주의한다.)

14. 여과가 끝나면 집게와 비커를 사용하여 여과지를 쓰레기통에 버린다. (황산이 옷에 떨어지면 구멍이 생기므로 주의한다.)

적정

이 과정에서 뷰렛을 사용하는 대신 무게 측정을 사용할 것이다. 과망가니즈산염 용액을 비커에 붓고 플라스틱 파스퇴르 피펫을 넣는다. 비커(+용액 + 피펫)의 무게를 0.001 g 정밀도로 측정한다. 피펫을 이용하여 시료 용액을 적정한다. 과망가니즈산염 용액을 흘리거나 낭비하지 않기 위해 주의한다. 적정하는 동안 황산 삼각플라스크 안의 용액을 잘 섞어주시오. 과망가니즈산염 이온은 매우 강한 색을 가지고 있으며 당량점에서 용액은 옅은 분홍색이 된다. (색은 최소 10 초 이상 지속되어야 한다.)

당량점에 도달하면, 비커, 피펫, 남은 과망간니즈산염 용액의 무게를 다시 잰다. 무게 차이를 이용하여 적정에 사용액 용액의 양을 계산한다.

KMnO_4 용액의 농도는 약 0.32 wt. %이며 정확한 값은 플라스크에 표시되어 있다.

적정 시작 전에 산화 과정을 촉진시키기 위해 $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ MnSO}_4 \text{ s}$ 용액 1 cm^3 를 첨가하고 히팅건을 이용하여 플라스크 용액을 약 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열한다.

실험 계획하기

가능한 한 많은 적정을 추가로 수행한다. 시료 준비 과정이 길기 때문에 여러 개의 시료를 동시에 준비한다.

33.1. 결과를 다음 표에 기록하시오.

강황 무게 (g)	비커 + 피펫 + 과망가니즈산염 용액	
	적정 전 무게 (g)	적정 후 무게 (g)

채택한 결과를 보고하시오. : g 적정용액 / 1 g 강황

33.2. 강황에 있는 옥살산의 함량을 질량백분율로 계산하시오.

33.3. 실험 결과를 고려할 때 10 g 의 향신료 섭취는 신장 건강에 잠재적 위험이 되는지 결정하시오. 옥살산의 권장 하루 섭취량은 50mg 이하이다.

일반적으로 과망가니즈산염 적정에서 황산은 적정 전에 시료에 넣어 준다.

33.4. 이 실험에서 황산을 넣지 않은 이유는 무엇인가?

칼슘-옥살레이트 적정에서 시료에 염화 이온이 남아있는 경우 적정 오차가 발생한다.

33.5. 이 오차를 유발하는 반응의 균형반응식을 작성하시오. 이 오차는 옥살산 함량을 더 높게 할지 낮게 할지 결정하시오.

강황과 마찬가지로 계피 역시 옥살산 함량이 높지만 높은 칼슘 함량 때문에 상당량의 옥살산이 칼슘-옥살레이트 형태로 존재한다.

33.6. 계피에 있는 총 옥살산 함량을 측정하기 위해 수정이 필요한 실험 과정을 모두 고르시오.

실험 과정을 변경할 필요가 없다.

첫 용해과정에서, 20% 황산을 사용하고 다른 과정은 동일하다.

첫 용해과정에서, 2 mol/dm³ HCl 용액을 사용하고, 다른 과정은 동일하다.

첫 용해과정에서, 2 mol/dm³ NaOH 용액을 사용하고, 다른 과정은 동일하다.

첫 용해과정에서, 20% 황산을 사용한다. 시료에 CaCl₂ 용액 1 cm³을 넣기 전에 용액을 중화시킨다.

첫 용해과정에서, 2 mol/dm³ HCl 용액을 사용한다. 시료에 CaCl₂ 용액 1 cm³을 넣기 전에 용액을 중화시킨다.

무해한 젓산(CH₃-CHOH-COOH)은 부식성 있는 황산 대신에 칼슘 옥살레이트를 용해시킬 때 대안으로 사용할 수 있다.

33.7. 이 실험 과정에서 황산을 젓산으로 대체하여 사용할 수 있는가? 답변에 대한 이유를 제시하시오.

이 실험에서 중요한 과정은 옥살산을 강황에 있는 수천 가지 다른 화합물로부터 분리하는 것이다. 황산에서 수용성 화합물만 용해시키고, 칼슘 이온을 이용하여 침전이 된 화합물만 걸러낸 뒤 황산에 용해되는 칼슘 화합물만 용해시킨 다음에 과망가니즈산염과 반응하는 화합물을 측정하여 다양한 성분의 수를 줄일 수 있다.

33.8. 강황에 있는 다음 화합물은 적정 중에 존재하는가? 그리고 이 들 화합물은 적정 결과에 영향을 미치는가? 다음 표를 완성하십시오.

화합물	적정 과정에서 존재하는가?	적정 결과에 영향을 미치는가?	영향이 없는 경우 이유를 설명하십시오
alanine			알라닌의 칼슘염은 물에 녹는다.
sulfate ion			
glycerol tristearate ("fat")			
glycerol			
stearic acid (saturated)*			
oleic acid* (monounsaturated)*			
curcumin**			

* 지방산의 수용성은 0.3 에서 0.6 g/dm³ 사이이다.

** 커큐민은 강황에서 발견되는 황색 염료로 자연 식품 색소로 사용된다. 0.1 μg/cm³ 농도에서도 강한 노란색이다.

실험기구 및 시약

모든 용액과 증류수는 실내 온도와 열적 평형상태에 있어야 하므로 미리 준비하고 해석해야 한다..

각 실험대 위에 있는 물품:

2 g 강황

여과지

약 0.32 wt. % KMnO₄ 용액 100 cm³, 플라스크에 정확한 조성 표시

1 mol/dm³ CaCl₂ 용액 10 cm³

20% 황산 용액 50 cm³

삼각 플라스크 6개 (100 cm³)

플라스틱 깔때기 3개

증류수

눈금있는 플라스틱 파스퇴르 피펫(1 cm³) 2개

눈금있는 플라스틱 파스퇴르 피펫(3 cm³) 5개

비이커 (100 cm³) 2개

부피 실린더(25 cm³)

집게

보호안경

휴지

공유하는 물품:

mg 정밀도 저울 (학생 5명당 1개)

가위

여과지

장갑

GHS 문구

실험에 사용되는 화합물들의 GHS 유해성 코드표는 참고용으로만 제공되는 것이다. 제공된 정보가 완벽하다는 보장은 없다. 본 목록은 현지 규정과 화합물 공급자가 제공하는 안전 정보에 대한 전문적인 주의사항을 대체하지는 않는다.

화합물

GHS 유해성 코드

KMnO₄ 용액

H272, H302, H400

1 mol/dm³ CaCl₂ 용액

유해성 없음

20% H₂SO₄

H290, H314, H315, H318, H319

34. pH 미터를 이용한 적정

화학경연대회에서는 보통 지시약을 이용하여 산-염기적정을 수행하게 된다. 최근 디지털 pH 미터가 저렴해 졌으며 슈퍼마켓에서 휴대용 기기들을 쉽게 구할 수 있으며 어떤 경우에는 종이 지시약보다 더 싼 경우도 있다. 이 실험에서는 pH 미터를 이용하여 산-염기 적정을 수행하고자 한다.

이 간단한 장치들은 유사하지만 작동 방식과 형태가 다양할 수 있다. 모든 장치들은 깨지기 쉬운 센서인 유리전극이 있다. 적정을 위해 이 유리전극을 시료용액에 담근다.

제공된 기기장치 매뉴얼 또는 설명서를 보면 pH 미터의 작동법 및 버튼, 용액에 담그는 정도, 전극 세척 및 보호 방법들에 대한 설명이 있을 것이다. 실험 전에 조교는 정확한 결과를 얻기 위해 기기 장치를 보정해야 한다.

스탠드에 pH 미터를 고정하여 쉽고 연속적으로 150 cm³ 부피 용액의 pH 를 읽을 수 있다.

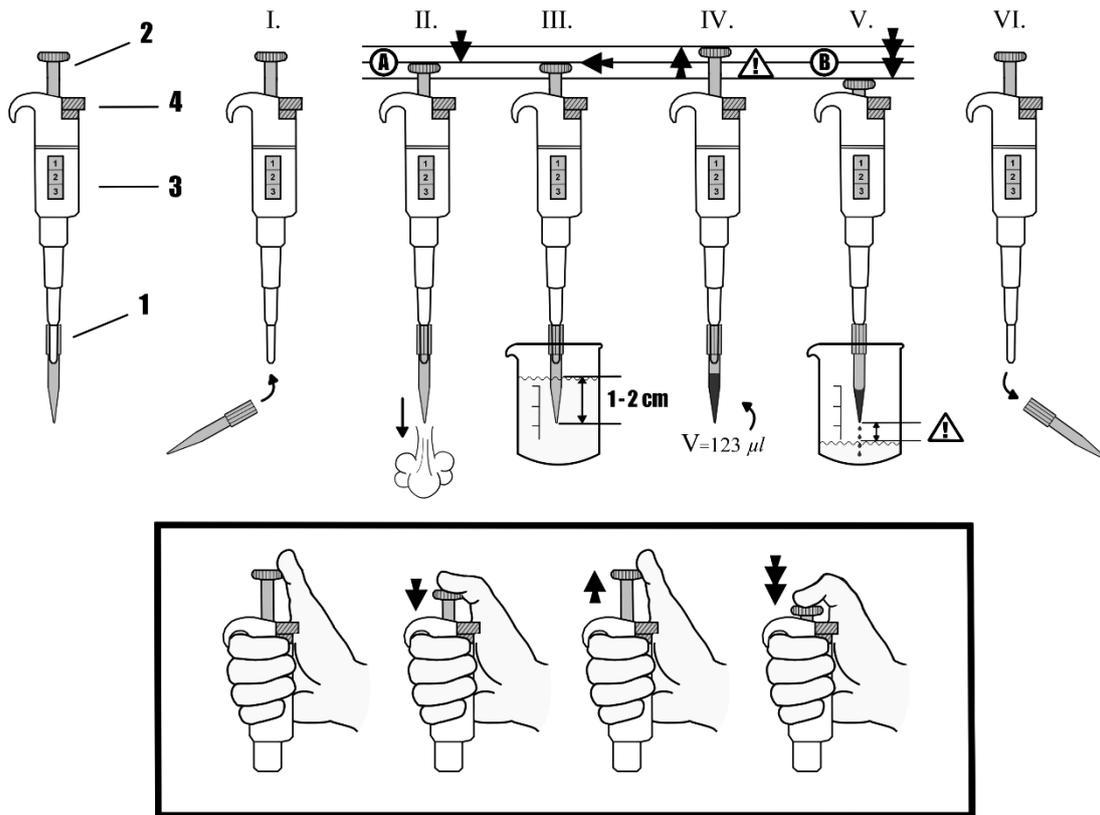
마이크로 피펫 사용

용액을 옮기기 위해 피펫이나 뷰렛 대신에 마이크로피펫을 사용할 것이다. 마이크로피펫은 정확하고 빠르게 작은 부피를 옮길 수 있다. (0.200-1.000 cm³).

마이크로피펫 사용법:

1. **피펫 팁 부착:** 용액은 피펫으로 직접 빨려 들어가는 것이 아니라 장치 끝에 부착된 일회용 플라스틱 피펫 팁(그림 1)으로 들어가게 된다. 용액은 피펫 팁에만 닿아야 한다. 누수를 방지하기 위해 팁이 제대로 부착되었는지 확인한다. 한 종류의 용액에 하나의 피펫 팁을 사용한다
2. **부피 조절:** 미는 손잡이를 돌려 측정할 부피를 조절한다.(2). 현재 부피는 피펫 측면(3) 의 디스플레이에서 마이크로리터 단위로 읽을 수 있다. (e.g., 750 은 0.75 cm³ 를 의미함).
3. **공기 배출:** 피스톤을 첫번째 닿는 곳까지 눌러(II) 피펫 속의 공기를 빼낸다.(A)

-
4. **용액 흡입:** 팁은 용액에 담그고 (III) 손잡이를 천천히 놓아 설정된 부피의 용액을 피펫 팁으로 빨아올린다. 용액을 천천히 (1-2 초) 빨아들여 튀는 것을 방지한다. 용액이 피펫 몸체에 닿지 않도록 항상 피펫 팁이 용액 속에 있도록 주의한다.(IV).
 5. **용액 배출:** 대상 용기에 용액을 넣기 위해서는 플런저를 누른다(V). 만일 피스톤을 처음 닿는 위치보다 더 밀어 끝에 닿으면 용액은 모두 팁에서 배출된다. (B) 팁이 오염되는 것을 방지하기 위해 팁이 비커 안의 용액에 닿지 않도록 주의한다. 팁은 용액 위에 두면서 용액을 비커에 빠르게 배출하여 빠르게 섞이도록 한다.
 6. **용액 교체:** 다른 용액으로 교체하는 경우 마이트로 팁도 새로운 팁으로 교체해야 한다. 피펫에서 팁을 분리하는 별도의 버튼을 사용한다(4, VI). 같은 용액을 다시 사용하는 경우 같은 팁을 재사용할 수 있다. 실수로 용액이 피펫 내부로 들어가지 않도록 주의한다. 만일 용액이 팁 안으로 들어가면 도움을 요청한다.



염산과 아세트산 혼합물 적정

마이크로 피펫을 이용하여 1.000 cm^3 염산을 250 cm^3 비커에 넣는다. 증류수를 150 cm^3 표시선까지 채운다. 유리막대를 이용하여 용액을 저어준다. 스탠드에 적당한 높이로 pH 미터를 고정한다.

용액에 3 방울의 페놀프탈레인 지시약을 첨가하고 pH 미터를 켜준다.

pH 가 11 이 될 때까지 0.500 mol/dm^3 NaOH 용액 0.3 cm^3 씩 비커에 넣어준다. 넣어줄 때마다 유리막대를 이용하여 잘 저어주어야 한다. pH 값이 변하지 않을 때 pH 값을 읽는다. 마지막 숫자의 1-2 단위가 변하는 것은 실질적으로 영향이 없으므로 수 초만 기다린다.

용액을 각각 넣어준 뒤 별도의 종이에 부피와 pH 값을 표로 기록한다. 지시약의 색 변화도 관찰하고 메모한다. 측정이 끝난 뒤 비커를 증류수로 씻고 pH 미터와 유리막대를 헹구고 1.000 cm^3 아세트산 용액으로 측정을 반복한다.

두 측정 결과를 눈금지를 사용하여 첨가한 NaOH 부피에 따른 pH 값을 같은 그래프에 그려준다. 지시약의 색 변화 범위도 표시한다. 그래프에 당량점을 표시하고 해당 부피를 읽는다.

34.1. 두 용액의 농도를 계산하시오.

34.2. 염산은 강산이고 아세트산은 약산이다. 이 것이 그래프에 어떻게 나타나는가? 두 산의 세기가 다를 때 나타내는 것은 무엇인가?

34.3. 그래프를 이용하여 아세트산의 pK_a 를 구하시오.

강산과 약산 혼합물 적정

두번째 실험은 HCl 과 *para*-nitrophenol (PNP) 혼합물의 조성을 결정할 것이다. 미지용액 1.000 cm³ 을 피펫을 이용하여 비커에 넣고 증류수를 150 cm³ 표시선까지 채운다. 3 방울의 페놀프탈레인 지시약을 추가한다. pH 가 11 이 될 때까지 0.5000 mol/dm³ NaOH 용액을 0.3 cm³ 씩 넣으면서 pH 를 측정한다.

각각 첨가할 때마다 별도의 종이에 부피와 pH 값을 표로 기록한다. 눈금지를 이용하여 측정 결과를 그래프로 그리시오. 당량점에 해당하는 부피를 기록하시오.

34.4. 어느 단계의 pH 가 변화가 ('pH jump') *para*-nitrophenol 에 해당하는가?

첫 째.

둘 째.

둘 다.

결정할 수 없음.

34.5. 시료에 있는 HCl 과 PNP 의 농도를 계산하시오.

34.6. PNP 는 약산이다. 이 것이 그래프에 어떻게 나타나는가?

염기성 용액에서 용액의 색은 이전 측정 결과와 다르다.

34.7. 색이 다른 이유를 설명하시오. (힌트: 지시약과 pH 측정 없이 작은 비커에서 실험을 수행하라)

34.8. 만일 지시약만을 사용한다면 정확히 결정할 수 있는 농도는 무엇인가?

없음.

HCl 의 농도만.

PNP 의 농도만.

두 농도의 합만.

두 농도 모두.

산 혼합물을 측정할 때 종종 두가지 지시약을 혼합하여 사용한다.

34.9. 다음 중 HCl-PNP 혼합물을 적정할 때 pH 미터 대신에 사용할 수 있는 지시약 짝을 선택하십시오. 선택하지 않은 경우 이유를 쓰시오.

지시약 1.	지시약 2.	선택, 이유
메틸오렌지 (red→yellow, 3.1-4.1)	커큐민 (yellow→burgundy, 7.8-9.2)	
메틸레드 (red→yellow, 4.4-6.2)	페놀프탈레인 (colorless→pink, 8.3-9.8)	
브로모페놀블루 (yellow→blue, 3.5-4.6)	티몰프탈레인 (colorless→blue, 9.3-10.5)	
콩고레드 (blue→red, 3.0-5.2)	4-나이트로페놀 (colorless→yellow, 5.4-7.5)	

실험기구 및 시약

각 실험대 위에 있는 물품:

약 0.5 mol/dm³ 표준 NaOH 용액 150 cm³ (정확한 농도 제공)

10 cm³ HCl 용액, HCl 로 표시

10 cm³ CH₃COOH 용액, acetic acid 로 표시

10 cm³ HCl+ *para*-nitrophenol 용액, unknown 으로 표시

pH 미터와 스탠드
마이크로피펫과 피펫 팁 6 개
250 cm³ 비커
100 cm³ 비커 2 개
유리막대 2 개
증류수
보호안경
플라스틱 파스퇴를 피펫
페이퍼 타월
눈금지

공유하는 물품:

페놀프탈레인 지시약과 피펫
장갑

GHS 문구

실험에 사용되는 화합물들의 GHS 유해성 코드표는 참고용으로만 제공되는 것이다. 제공된 정보가 완벽하다는 보장은 없다. 본 목록은 현지 규정과 화합물 공급자가 제공하는 안전 정보에 대한 전문적인 주의사항을 대체하지는 않는다.

화합물

GHS 유해성 코드

0.5 mol/dm ³ NaOH	H290, H314, H315
HCl 용액	H290, H314, H335
아세트산 용액	H315, H319
<i>para</i> -nitrophenol 용액	H302, H312, H332, H373
페놀프탈레인 지시약 용액	H315, H341, H350, H361f
isopropanol	H225, H336, H319

35. 구리합금 분석

황동과 백동은 문 손잡이나 동전 등에 널리 사용되는 구리합금이다. 이 실험에서는 질산 용액 속 합금 시료를 적정하고자 한다. 먼저 요오드 적정을 사용하여 구리 함량을 결정할 것이다. 그리고 나서 EDTA 적정을 사용하여 두 금속 이온을 적정할 것이다.

요오드 반응을 이용한 구리(II) 적정은 낮은 용해도의 CuI 를 이용한다. CuI 의 낮은 용해도 때문에 적정 중 Cu(I) 이온의 농도는 매우 낮게 유지된다. 따라서 Cu(II)/Cu(I) 산화-환원계에서 요오드 이온을 정량적으로 산화시킬 수 있다. 생성된 요오드는 티오황산소듐(sodium thiosulphate)을 이용하여 적정한다.

35.1. 구리(II) 이온과 요오드 이온 사이의 반응 및 요오드와 티오황산 이온사이의 반응에 대한 균형 이온 반응식을 쓰시오.

100.00 cm^3 부피 플라스크에 미지 시료가 있다. 조교는 시료가 황동 조각을 이용해 제조하였는지 동전을 이용하여 제조하였는지 알려줄 것이다. 표시선까지 희석하시오.

. 10.00 cm^3 의 시료를 200 cm^3 마개가 있는 삼각플라스크에 넣고 증류수를 이용하여 50 cm^3 로 희석한다. 10% 아세트산 3 cm^3 로 산성화하고, 약 2 g(큰 스푼 하나)의 KI 를 넣는다. 플라스크를 마개로 막고 15 분 동안 기다린다. 이 후 생성된 요오드를 0.01 mol/dm^3 티오황산소듐 용액으로 적정한다. 용액이 옅은 노란색이 되면 녹말 지시약 10 방울을 넣는다. 과다 적정하지 않도록 주의한다. 초과된 티오황산 이온은 두 번째 적정에 영향을 줄 수 있다.

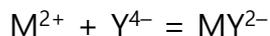
필요한 경우 반복 실험하고 평균 적정 부피 또는 선택한 부피를 쓰시오.

35.2. 적정 전과 적정 후의 용액의 색을 쓰시오. 색이 나타나게 되는 이유(물질)를 쓰시오.

35.3. 적정이 완결된 후 플라스크의 두껍을 열어둔 채 방치하면 어떻게 되는가? 이유는 무엇인가?

구리(I) 이온은 쉽게 구리(II) 이온으로 산화된다. 암모니아를 이용하여 용액을 염

기성으로 만들면 대기 중 산소는 즉시 산화 반응을 완결시킨다.
이가 또는 삼가 금속 이온은 EDTA와 안정적인 1:1 착물을 형성한다.



적정은 금속과 결합하는 지시약을 사용하여 수행할 수 있다. 만일 지시약이 Ind와 $MInd^{2+}$ 가 다른 색을 가지며 금속 이온이 지시약보다 EDTA와 더 안정적으로 착물을 형성할 때 적용할 수 있다.



적정을 시작할 때는 금속-지시약 착물 형태로 존재하여 이 착물의 색이 나타나며, 적정점에서는 자유로운 지시약의 색이 나타나게 된다.

티오황산용액으로 적정한 시료에 농축 암모니아 3 cm³를 넣고 100 cm³로 희석한다. 0.02 M EDTA 용액을 이용하여 적정한다. murexide 지시약을 사용하여 색이 노란색에서 보라색으로 완전히 변할 때까지 적정한다.

필요한 경우 실험을 반복하고 결과를 보고하시오.

35.4. 암모니아를 첨가한 뒤 관찰된 결과와 그 이유는 무엇인가? 용액의 색이 나타나는 원인(물질)은 무엇인가?

35.5. 왜 색이 완전히 변할 때까지 적정해야 하는가?

35.6. 합금의 질량백분율을 계산하시오.

실험기구 및 시약

각 실험대 위에 있는 물품:

0.01 mol/dm³ thiosulfate 용액 150 cm³ (정확한 농도 표시)

0.02 mol/dm³ EDTA 용액 150 cm³ (정확한 농도 표시)

미지시료가 있는 100 cm³ 부피 플라스크

10 cm³ 피펫

피펫 밸브

뷰렛 (12 cm³)

증류수

피펫

3 개의 적정 플라스크 (200 cm³, 마개와 함께)

2 비커 (100 cm³)

보호안경

tissue paper

공유하는 물품:

글러브

10% 아세트산과 눈금있는 플라스틱 피펫 (3 cm³)

후드 안에 농축 암모니아 용액 과 눈금있는 플라스틱 피펫 (3 cm³)

pH 종이

녹말 지시약과 눈금있는 플라스틱 피펫

고체 KI 와 스푼 (약 2 g KI)

murexide 지시약(0.2 m/m% NaCl)과 스푼

GHS 문구

실험에 사용되는 화합물들의 GHS 유해성 코드표는 참고용으로만 제공되는 것이다. 제공된 정보가 완벽하다는 보장은 없다. 본 목록은 현지 규정과 화합물 공급자가 제공하는 안전 정보에 대한 전문적인 주의사항을 대체하지는 않는다.

36. 차아염소산 적정

차아염소산 이온은 강한 산화제이며, 차아염소산 이온과 관련된 반응은 잘 정의된 화학량론으로 빠르게 진행됩니다. 이러한 특성에도 불구하고 차아염소산 이온을 사용한 직접적인 적정은 흔하지 않습니다. 이 과제의 첫 번째 부분에서는 산성 조건에서 발생하는 요오드를 측정하여 차아염소산 이온 농도를 결정합니다. 두 번째 부분에서는 알칼리 조건에서 차아염소산 이온과 요오드화이온의 반응을 살펴보고 온도 변화를 관찰합니다.

차아염소산 이온 용액으로 작업할 때는 장갑을 사용하세요!

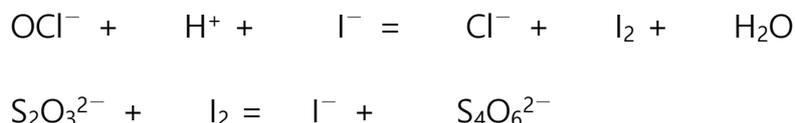
A. 차아염소산 이온 용액의 정확한 농도 측정

차아염소산 이온 용액 20.00 cm³ 를 100.00 cm³ 로 희석하여 원액을 얻는다. 원액 10.00 cm³ 을 취하여, 5 cm³ 1 mol/dm³ 황산 용액과 혼합된 25 cm³ 0.10 mol/dm³ KI 용액을 첨가합니다.

36.1. 황산은 KI 용액과 함께 차아염소산염 샘플에 첨가하며 미리 첨가하지 않습니다. 이 첨가 순서의 이유를 설명하십시오.

형성된 요오드는 즉시 ~0.1 mol/dm³ 의 티오황산나트륨 용액으로 적정해야 합니다. 용액의 정확한 농도는 라벨에서 확인할 수 있습니다. 요오드의 색이 바래기 시작하면 녹말용액 1 cm³ 를 넣고 한 방울씩 적정합니다. 티오황산나트륨 용액의 소모량을 기록하고 필요에 따라 적정을 반복합니다.

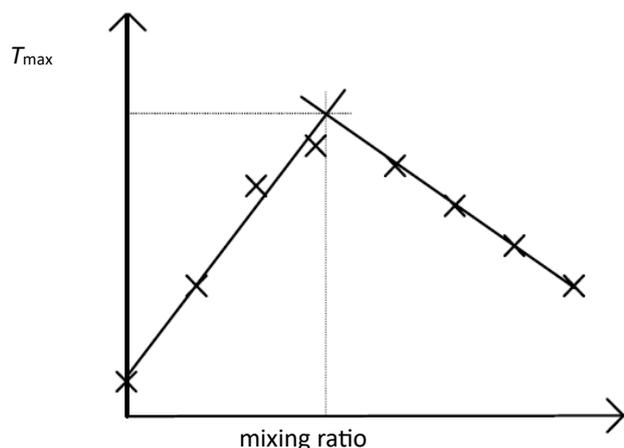
36.2. 반응식의 계수를 맞추고 표백액 중 차아염소산 이온 농도를 계산하세요.



알칼리성 매질에서 차아염소산 이온과 요오드화 이온의 반응 조사

생성물이 무색이면 차아염소산 이온의 반응을 육안으로 추적하기가 어렵습니다. 그러나 당량점을 감지하는 다른 방법은 많이 있습니다. 가장 쉬운 방법 중 하나는 반응 중의 온도 변화를 측정하는 것입니다. 만약 반응이 열적으로 잘 격리된 용기(이 경우 스티로폼 컵)에서 진행된다면, 발생된 열은 용액 자체만을 따뜻하게 하는 것으로 가정됩니다.

현실적인 이유로 반응 혼합물의 부피를 일정하게 유지하는 것이 타당합니다. 우리는 두 용액을 다른 비율로 혼합함으로써 이것을 달성할 수 있습니다. 혼합물의 최대 온도를 혼합 비율의 함수로 표시할 때 발열 반응에 대해 다음과 같은 그래프를 얻을 수 있습니다.



용액을 섞기 전에 온도를 측정하세요. 폴리스티렌 컵에 있는 두 개의 뷰렛을 사용하여 최종 36 cm³ 이 되도록 두 용액 (차아염소산 이온 용액과 0.10 mol/dm³ KI)을 다른 비율로 혼합합니다. 부피가 큰 용액이 먼저 측정되어야 합니다. 온도를 기록하면서 혼합물을 온도계로 저으세요. 온도계 밸브 (또는 감지 부분)는 용액 수면 아래에 완전히 잠겨야 합니다. 모든 혼합물의 최고 온도를 기록하고 그래프를 그립니다.

36.3. 그래프를 이용하여 당량점에서의 부피비를 구하세요. 이때 차아염소산 이온과 요오드화 이온의 몰비를 구하세요.

반응 혼합물의 색상 변화는 소량의 오염 물질로 인해 발생할 수 있으므로 가능한 생성물을 생각할 때 색상을 무시하십시오.

36.4. 당신의 결과에 근거하여 알칼리성 매질에서 차아염소산 이온과 요오드화 이온의 반응에 대한 균형된 반응식을 쓰세요. 가능한 생성물은 Cl_2 , Cl^- , I_2 , I^- , IO_3^- , IO_4^- 입니다.

36.5. 용액의 밀도 (1.0 g/cm^3) 와 열용량 ($4.18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 은 물과 비슷합니다. 측정된 값을 바탕으로 반응 엔탈피를 계산하세요.

장비 및 자재 목록

모든 용액과 사용된 물은 실내와 열적으로 평형을 이루어야 하므로 미리 준비하고 희석해야 합니다.

각 책상에:

페트병에 담긴 250 cm^3 희석된 표백제
 250 cm^3 0.10 mol/dm^3 KI 용액
 60 cm^3 0.1 mol/dm^3 정확한 농도의 티오황산염
0.1도의 정확도로 측정할 수 있는 온도계
 100 cm^3 부피플라스크
 10 cm^3 피펫
 20 cm^3 피펫
피펫 홀러
2 뷰렛 (25 cm^3)
증류수
드래퍼
3 적정 플라스크
3 비커 (100 cm^3)

25 cm³ 부피 실린더

2 폴리스티렌 스티로폼 컵 (200 cm³, coffee cups)

고글

휴지

그룹으로 공유:

장갑

눈금이 표시된 플라스틱 드롭퍼를 사용한 전분 용액

1 mol/dm³ 황산용액과 10 cm³ 부피 실린더

GHS 코드

이 실험에 사용된 화학 물질에 대해 제공된 GHS(Global Harmonized System) 위험 코드 표는 참고용으로만 사용됩니다. 제공된 정보가 완벽하거나 완전하다는 보장은 없습니다. 이 목록이 현지 규정과 실제 화학 물질 공급업체가 제공하는 안전 정보에 전문적인 주의를 기울일 필요성을 대체하지는 않습니다.

Chemical

GHS Hazard code

bleach

H315, H319, H400

0.1 mol/dm³ KI

H372

0.1 mol/dm³ Na₂S₂O₃

No hazard

1 mol/dm³ H₂SO₄

H290, H314, H315, H318, H319

starch solution

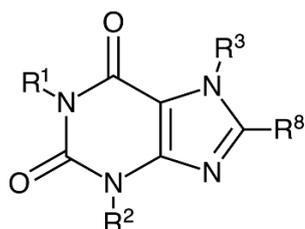
No hazard

준비 과정에 대한 힌트

사용된 표백제는 원래 부피의 2.5 배로 희석된 40g/dm³ 활성 염소를 함유한 시판 표백제입니다.

37. 잔틴 알칼로이드의 TLC 실험

이번 실험에서 생리 활성을 갖는 잔틴 알칼로이드를 함유한 식품들을 탐구한다. 코코아, 초콜릿, 커피, 콜라 너트, 차에는 각성 효과 또는 흥분 효과를 갖는 유사한 화합물들이 함유되어 있다.



카페인: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$, $R^8 = \text{H}$ 테오브로민: $R^1, R^8 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$

분석 화학 분야에서 매우 유사한 구조의 화합물들 분리는 도전 과제이다. 혼합물 내 화합물의 분리를 위해 고체 표면에서의 흡착 평형을 이용하는 얇은층 크로마토그래피 (TLC)는 이러한 상황에 매우 효과적이다.

그림 1 에 고체 표면 (흡착제)과 두 물질의 상호 작용이 설명되어 있다. (●) 표시된 물질은 표면에 강하게 결합하는 반면, (○) 표시된 물질은 표면과 결합이 약하다. 용매가 표면을 따라 흐르면서 이 두 성분을 서로 다른 속도로 운반하고, 이를 통해 두 물질 사이 분리가 된다. 강한 흡착력을 갖는 성분 (●)은 약하게 결합된 성분 (○)보다 전개 속도가 느리다.

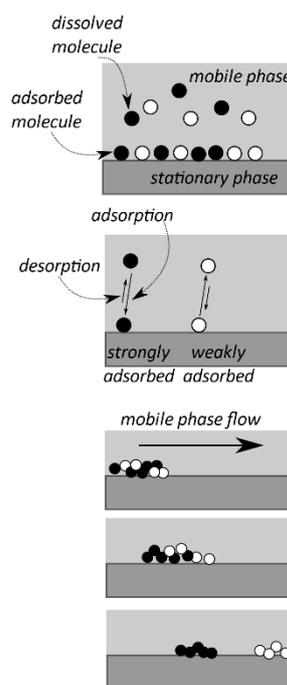


그림 1

적용된 기술은 크로마토그래피로 알려져 있으며, 고체 표면을 고정상, 용매를 이동상 또는 전개액이라 한다.

기술을 숙련하고자 테오브라민과 카페인 샘플을 이용하여 초기 TLC 분석을 수행한다.

사용하는 고정상은 두꺼운 알루미늄 호일에 부착된 미세한 실리카 입자들의 균일한 층으로 구성된다. 본 TLC 시트는 두꺼운 종이와 유사하여 가위로 자르거나 연필로 표시하는 작업이 가능하다. 분리는 시트의 흰색 면에서 진행된다.

TLC 표면에서 분리가 진행되므로, 실리카 층을 만지지 않는 것이 중요하다. 손기름은 TLC 표면의 결합 친화력을 크게 변화시킬 수 있다. 따라서 항상 TLC 시트의 가장자리를 잡거나 핀셋을 사용한다.

i. 두 에펜도르프 튜브 내 테오브로민과 카페인 샘플로 용액을 준비한다. 각 튜브에 80% 에탄올을 0.5-0.5 cm³ 첨가하여 개별적으로 용해시킨다. 테오브로민은 어떤 용매에도 용해되기 어렵다. 튜브에 용해되지 않는 물질이 있다면, 용액의 맑은 부분을 사용한다.

ii. 연필로 시트의 가로 끝에서 대략 1 cm 위치에 선을 그린다(그림 2). 시작선으로 불리는 이 선은 분리할 화합물들이 놓일 곳이다. 시트의 표면의 손상을 최소화하기 위해 항상 뭉툭하고 부드러운 연필로 얇은 시작선을 그린다.

iii. 샘플을 취하기 위해 용액에 모세관을 담근다. 모세관 작용으로 소량의 용액이 모세관으로 올라온다. 모세관 끝을 TLC 판에 대고 시작선을 따라 샘플을 묻힌다. **유리 모세관을 다룰 때 부상을 입을 수 있으므로 주의한다.** 모세관은 비커에

두거나 샘플 옆에 보관한다. 샘플 당 하나의 모세관을 사용하는 것이 이상적이다. 잠재적 부상을 방지하기 위해 사용한 모세관은 휴지통이 아닌 지정된 수거함에 폐기한다.

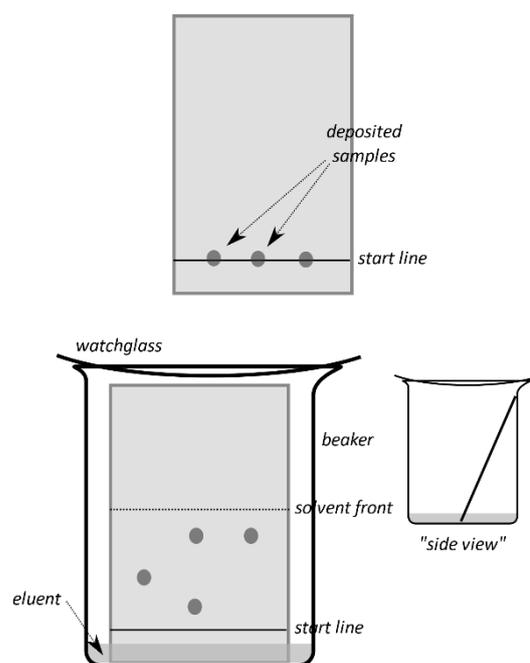


그림 2

연필로 샘플 점적을 표시한다. 점적은 TLC 판 가장자리에서 서로 간 균일한 간격을 둔다. 연필을 사용하여 시작선 아래 각 구성을 시호로 나타낸다.

37.1. 시작선 위가 아닌 아래에 적는 이유가 무엇인가? 펜이 아닌 연필을 사용하는 이유는 무엇인가?

각 샘플에서 소량을 취하여 점적이 가능한 작도록 한다. 모세관을 실리카 층에 살짝 접촉시키는 것으로 충분하다.

iv. 점적이 완전히 마르도록 기다린다 (1-2 분 정도 소요된다). 그렇지 않으면 분리 과정에 문제가 있을 수 있다. 점적이 사라지고 추가로 1 분 정도 기다리는 것이 좋다.

v. 전개액은 준비가 되어 있다: 클로로포름, 다이클로로메테인, 이소프로필 알코올이 4:2:1 부피 비로 섞인 용액을 사용한다. 100 ml 비커에 전개액을 부어 용매 층 높이가 0.75 cm 가 되도록 한다. 전개액 증발을 돕기 위해 심지로 여과지 스트립을 놓는다. 시계 접시로 비커 뚜껑을 덮는다.

vi. 핀셋으로 TLC 판의 시작선 부분이 아래로 놓이게 비커에 넣고, 비커의 벽에 기대어 둔다. 비커 내 전개액이 시작선에 도달하지 않도록 한다 (표 2 참고). 이후 비커를 흔들거나 이동하지 않는다. 시계 접시로 비커 뚜껑을 닫는다. **TLC 판이 내부에 있는 동안 비커를 완전히 덮는 것이 중요하다.**

vii. 전개액은 모세관 현상으로 TLC 판에 흡수된다 (즉 모세관 힘이 이동상을 '이동시킨다'). **전개액이 TLC 판에서 균일한 앞 전개 선(line)을 형성하는지 확인한다.** 만약 앞 전개 선이 TLC 판의 위치 또는 전개액 문제로 옆으로 기울어졌다면, 새 TLC 판으로 시작한다.

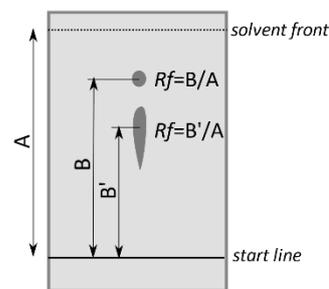
전개액 앞 선이 판 상단 가장자리 약 1 cm 에 도달할 때까지 기다렸다가 핀셋을 사용하여 비커에서 판을 꺼낸다. 판을 실험 테이블 위에 놓고 연필로 전개액 앞 선의 위치를 표시한 후 판을 자연 건조한다.

이번 실험에서 색이 없는 화합물들을 다루기 때문에, 분리 후 결과가 단지 흰 TLC 판이란 사실에 당황하지 않는다. 다행히 잔틴 알칼로이드는 자외선 (UV)을 흡수하고, 이러한 성질을 이용해 TLC 판에서 해당 화합물의 위치를 알 수 있다. TLC 판 내 실리카겔은 자외선을 쬐면 녹색을 띠는 물질과 혼합되어 있다. 자외선을 TLC 판에 조사하면, 실리카겔 표면에 잔틴 알칼로이드가 있는 영역은 빛이 통과하지 못한다. TLC 판의 다른 부분은 녹색으로 빛나므로, 녹색 배경에 어두운 점으로 화합물의 위치를 알 수 있다.

ix. 건조된 TLC 판을 UV 램프 아래에 두고 연필로 점적의 윤곽을 그린다.

분리가 성공적이지 못했다고 생각되면 새 판을 준비하여 실행한다.

흔히 머무름 인자 또는 R_f 값은 분리된 각 화합물을 특징화하는 데 이용된다. 머무름 인자는 해당 화합물 점적의 가운데와 시작선 사이 거리를 구하고 이 값을 시작선과 최종 전개 선 사이 거리로 나누어 구할 수 있다 (그림 3 참고). R_f 값은 그러므로 0 과 1 사이의 숫자이며, 대체로 소수점 이하 두 자리까지 표시한다.



점적이 타원형 또는 길쭉한 경우, 점적의 중심 (가장 어두운 부분)으로부터 시작선 사이 거리를 측정한다.

37.2. 두 알칼로이드 화합물의 R_f 값을 구하시오. R_f 값을 기반으로 TLC 를 통해 카페인과 테오브로민을 명확하게 구별할 수 있는가?

첫번째 실제 실험에서는 식물 샘플 (코코아 콩, 커피 콩, 녹차 잎) 내 잔틴 알칼로이드를 검출을 시도한다.

제공된 3 가지 식물 샘플 (예: 커피 원두 1 개)을 동일한 크기로 잘게 갈고, 80% 에탄올 2~3 mL 를 사용하여 계속해서 분쇄한다. 혼합물 (반죽)을 시험관에 옮기고, 끓을 때까지 헛건으로 가열한다. 고체가 침적되도록 두고, 투명한 용액에서 샘플을 TLC 판에 적용한다.

주방용 세제로 절구(mortar)를 세척한다. 사용하기 전에 닦아서 건조시킨다.

주의! 히건-실제 고출력 헤어드라이어-은 매우 뜨거운 공기를 분사하여 화상을 쉽게 입을 수 있다. 따라서 히건이 본인 또는 타인을 향해 분사되면 안되며, 가연성 물질에 분사되어서도 안된다! 히건 주변에 가연성 물질이 없도록 한다! 히건을 내려 놓을 때에는 금속 노즐이 매우 뜨거우니 주의한다: 테이블, 사람, 특히 전원 케이블에 닿지 않도록 한다. 실습 시작 시, 조교가 히건 사용법을 시연할 것이다.

앞의 과정과 같이, TLC 판에 시작 선을 표시한다. 세 가지 샘플과 앞서 준비한 두 화합물의 샘플을 적용한다. 앞서 사용했던 동일한 전개액을 사용하여 TLC 를 전개하고, UV 램프를 통해 각 화합물 구성을 표시한다. 만약 분리가 성공적이지 않다면, 이 과정을 반복한다.

37.3. 식물 샘플에서 어떤 알칼로이드 화합물을 확인할 수 있는가? 어떤 샘플에 특정 알칼로이드가 더 많이 포함되어 있고 어떤 샘플에 더 적게 포함되어 있는지 추정하시오.

차 샘플의 경우, 자세히 관찰한다면 UV 램프 없이도 희미하지만 독특한 색상의 점적 3 개가 보인다. 이는 다른 두 샘플에서는 관찰되지 않는다.

37.4. 이러한 점적들은 각 무슨 색이며, R_f 값이 얼마인가? 이러한 색을 띠는 물질들은 무엇인가?

본 실험의 세 번째 내용에서는 가공된 제품 (초콜릿)에 알칼로이드가 있는지 조사한다. 제공된 시료 (다크 초콜릿, 화이트 초콜릿, 밀크 초콜릿)를 활용하여 식물 시료와 유사하게 추출물을 제조하고, 알칼로이드 함량을 조사한다.

37.5. 어떤 초콜릿에 어떤 알칼로이드가 들어있는가? 각 제품의 알칼로이드 함량을 비교하시오.

37.6. 실험 결과에 기반하여, 다음 중 어느 서술(들)이 참인가?

화이트 초콜릿은 잔틴 알칼로이드를 포함하지 않는다.

화이트 초콜릿에는 이 방법으로 검출될 양의 잔틴 알칼로이드가 포함되어 있지 않다.

화이트 초콜릿에는 코코아가 많이 포함되어 있지 않다.

모든 초콜릿에는 TLC로 검출될 정도의 카페인을 포함한다.

모든 실험이 끝나면 세 개의 임무에 해당되는 세 개의 TLC 판에 이름을 적고 책상에 있는 지퍼백에 넣는다. 지퍼백에 이름을 적는다. 만약 동일 실험을 반복했다면 가장 성공적이라 생각되는 TLC 판만 제출하십시오.

장비 및 재료 목록

각 책상 위:

에펜도르프 튜브 내 3 mg 테오브로민

에펜도르프 튜브 내 3 mg 카페인

5 개 짧은 시험관

20 cm³ 80% 에탄올

10 cm³ 전개액, 4:2:1 클로로포름: 다이클로로메테인: 이소프로필 알코올 혼합액

절구와 막자

TLC 챔버 (여과지 심지와 시계 접시 뚜껑을 갖춘 비커)

지퍼백 내 3 개 TLC 판 (알루미늄 위 실리카)

8 개 TLC 용 모세관

3 개 눈금이 매겨진 플라스틱 파스츄어 피펫 (1 cm³)

핀셋

연필과 자

종이 타월

보안경

공유:

커피 콩, 코코아 콩, 녹차 잎, 초콜릿 (다크, 우유, 화이트) 샘플

히트건

UV 램프

주방용 세제와 스펀지

폐 모세관 수거함

장갑

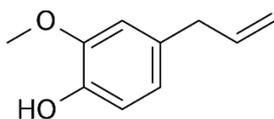
GHS 코드

이 실험에 사용된 화합물들에 대해 제공된 GHS 코드 표는 오직 참고용임을 주의한다. 제공된 정보가 완벽하거나 완전하다는 보장은 없다. 본 목록은 현지 규정과 해당 화합물의 실제 공급자가 제공하는 안전 정보에 대한 전문적 주의의 필요성을 대체하지 않는다.

화합물	GHS 위험 코드
테오브로민	H302, H319
카페인	H302
80% 에탄올	H225, H319
다이클로로메테인	H351
클로로포름	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372
이소프로필 알코올	H225, H336, H319

38. 정향의 유제놀 함량 결정

동양 요리에서 인기 있는 향신료이자 흔한 향수 성분인 정향의 이국적인 향은 유제놀에서 유래합니다. 이 실험에서는 얇은 층 크로마토그래피(TLC)로 정향의 대략적인 유제놀 함량을 결정하려고 합니다.



유제놀

1. 정향 봉오리를 대략 0.50g 정도 무게를 잰다.
2. n-부탄올 2.0 cm³를 추가하고 막자사발로 최소 3 분간 갈아준다.
3. 불용성 부분이 가라앉게 한 후, 맑은 용액 부분을 파스퇴르 피펫을 사용하여 작은 시험관에 옮겨 담는다..
4. 이 용액 0.5 cm³를 깨끗한 시험관에 옮기고 부탄올 0.5 cm³를 추가하여 원래 추출물에서 두 배로 희석된 용액을 만든다. 이 샘플을 1/2 로 표시한다.
5. 이 희석 작업을 반복하여, 샘플의 1/4, 1/8, 1/16 희석 용액들을 만든다.
6. 유제놀 표준 용액(1 wt% 농도)과 미지의 희석 용액들(1/2, 1/4, 1/8, 1/16)을 깨끗한 실리카 TLC 판의 "시작 선"에 동일한 부피(실제로는 동일한 크기의 점)를 찍는다.
7. 열풍기로 판을 건조시킨다. 주의! 가열은 5 초를 넘지 않도록 한다!
8. 디클로로메탄을 용출제로 사용하여 TLC 판을 전개시킨다.
9. 자외선 램프 아래에서 연필로 점을 표시한다.

다음 그림이 작업에 도움이 될 것이다. 필요하다면 TLC 교체판을 요청할 수 있다.

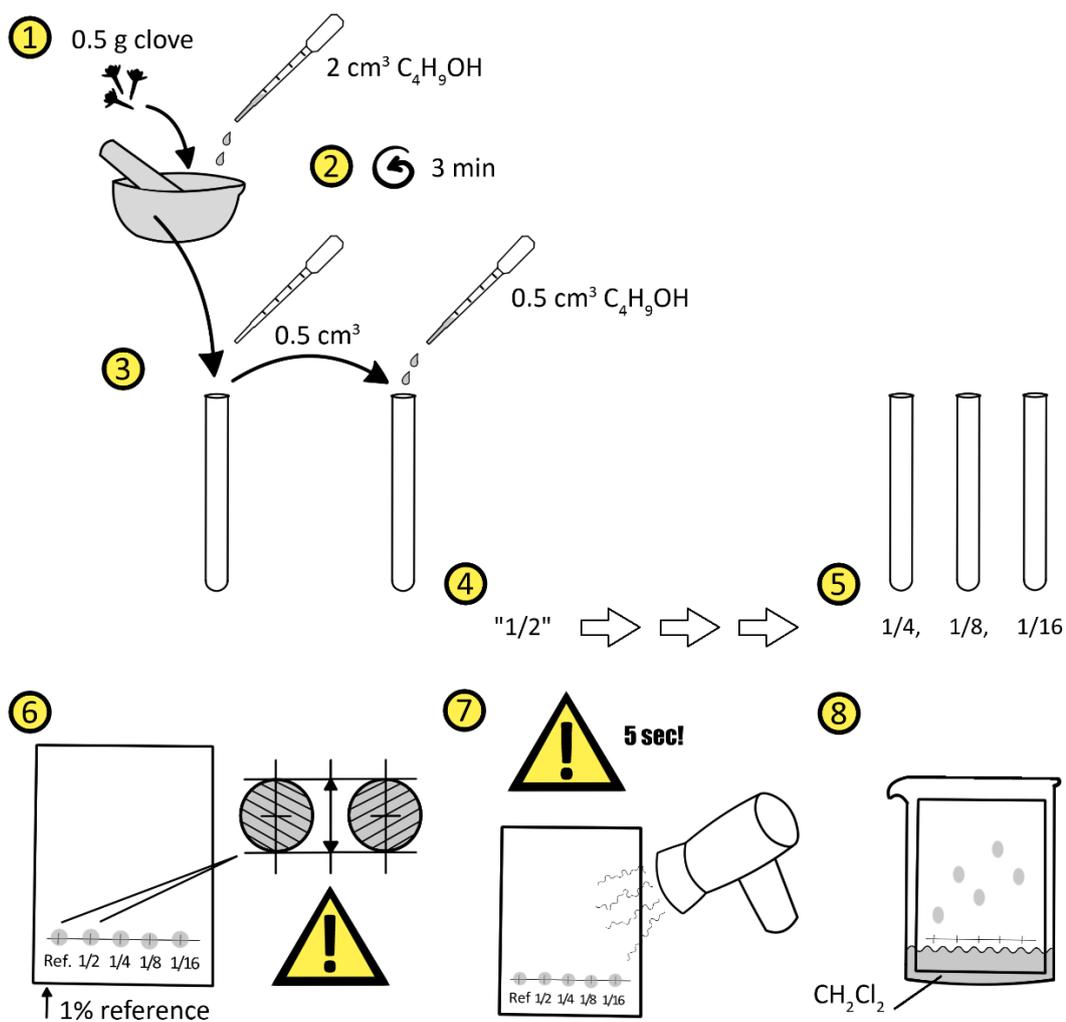
TLC 판을 제출하시오. 점수가 매겨질 것입니다.

n-부탄올의 밀도는 $d = 0.810 \text{ g/cm}^3$ 이다.

38.1. 정향 봉오리의 대략적인 유제놀 함량을 wt%로 계산하시오.

38.2. 유제놀의 Rf 값을 결정하시오.

38.3. 열풍기를 사용하여 판을 건조시키는 데 너무 오래 사용하면 문제가 되는 이유는 무엇인가요?



장비 및 재료 목록

각 책상에는:

시험관 받침대

짧은 시험관 5 개

n-부탄올 8 cm³

디클로로메탄 전개용액 10 cm³

막자사발

TLC 챔버(필터 페이퍼 심이 달린 알루미늄 호일 덮개가 있는 비커)

TLC 판 2 개(알루미늄 위의 실리카)

TLC 모세관 6 개

6 개 눈금 플라스틱 파스퇴르 피펫 (1 cm³)

핀셋

연필과 자

종이 타월

보안경

공동 사용:

저울

열풍기(헤어드라이)

정향

유제놀 1% n-부탄올 용액

자외선 램프

사용 후 모세관 보관통

실험용 장갑