제43회 ICHO 이론문제풀이

43rd International Chemistry Olympiad

국제화학올림피아드 | 2011년 7월 14일 | 터키 앙카라

상수와 공식

아보가드로 상수	$N_A = 6.0221 \times 10^{23}\ mol^{-1}$	이상기체 방정식	$PV = nRT$
기체 상수	$R = 8.314\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$ $0.08205\ atm{\cdot}L{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$	빛의 에너지	$E = \frac{hc}{\lambda}$
패러데이 상수	$F = 96485\ C{\cdot}mol^{-1}$	깁스 자유 에너지	$G = H - TS$
플랑크 상수	$h = 6.6261 \times 10^{-34}\ J{\cdot}s$	$\Delta_r G^o = -RT \ln K = -nFE^o_{cell}$ $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$	
빛의 속도	$c = 3.000 \times 10^8\ m{\cdot}s^{-1}$	패러데이 공식	$Q = it$
섭씨 0도	273.15 K	아레니우스 식	$k = Ae^{-E_a/RT}$
$1\ N = 1\ kg\ m\ s^{-2}$	$1\ eV = 1.602 \times 10^{-19}\ J$	$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$	at 25 °C
$1\ atm = 760\ torr = 1.01325 \times 10^5\ Pa$			
0차 반응의 반응 속도 법칙 적분식		$[A] = [A]_o - kt$	
1차 반응의 반응 속도 법칙 적분식		$\ln [A] = \ln [A]_o - kt$	

주기율표

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											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 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

문제1

총점 중 7.0%

a	b	c	d			e	Problem 1	x%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1.5	1	2.5	22	7.0

질소산화물은 주변 공기 중에 흔한 오염물질인데, 주로 NO와 NO_2이다. 공기 중 NO는 주로 번개와 내연기관에서 만들어진다. 높은 온도에서 NO와 H_2가 반응하면 온실 가스인 N_2O가 만들어진다.

$$2\,NO(g) + H_2(g) \rightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$$

820 °C에서 위 반응을 연구하기 위해, NO와 H_2의 초기 부분 압력을 변화시키면서 N_2O의 초기 생성 속도를 아래와 같이 측정하였다.

실험	초기 압력, torr		N_2O의 초기 생성 속도 torr·s^{-1}
	P_{NO}	P_{H_2}	
1	120.0	60.0	8.66×10^{-2}
2	60.0	60.0	2.17×10^{-2}
3	60.0	180.0	6.62×10^{-2}

이 문제 전체에서 농도대신 압력을 사용하라. 압력 단위로 torr, 시간 단위로 sec를 사용하라.

a. 실험 결과로부터 반응 속도 법칙을 결정하고, 속도 상수를 계산하라.

$$\text{Rate} = R = k(P_{NO})^a(P_{H_2})^b$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.99 = \frac{k \times 120^a \times 60^b}{k \times 60^a \times 60^b} \qquad 2^a = 3.99 \Rightarrow a = 2$$

$$\frac{R_3}{R_2} = \frac{6.62 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.05 = \frac{k \times 60^a \times 180^b}{k \times 60^a \times 60^b} \qquad 3^b = 3.05 \Rightarrow b = 1$$

$$\text{Rate} = k(P_{NO})^2(P_{H_2})$$

$$k = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{120^2 \times 60} = 1.00 \times 10^{-7}\ \text{torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \qquad (2.5 + 0.5\ \text{pt})$$

b. 820 °C에서 2.00×10^2 torr의 NO와 1.00×10^2 torr의 H_2를 혼합하여 반응할 때 NO가 없어지는 초기 속도를 계산하라(만약 앞에서 반응속도 상수를 구하지 못하였으면, 2×10^{-7} 값을 올바른 단위를 달아 사용하라).

$$\text{Rate} = \frac{\Delta P_{N_2O}}{\Delta t} = -1/2\,\frac{\Delta P_{NO}}{\Delta t} = 1.0\times10^{-7} \times 200^2 \times 100 = 0.40\ \text{torr}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$-\frac{\Delta P_{NO}}{\Delta t} = 0.80\ \text{torr}\cdot\text{s}^{-1}$$ (1.5+0.5 pt)

c. 820 °C에서 8.00×10^2 torr의 NO와 1.0 torr의 H_2를 혼합하여 반응할 때 H_2의 부분 압력이 초기값의 절반으로 감소하는데 걸리는 시간을 계산하라(만약 앞에서 반응 속도 상수를 구하지 못하였으면, 2×10^{-7} 값을 올바른 단위를 달아 사용하라).

$$\text{Rate} = k(P_{NO})^2 P_{H_2}$$

as $P_{NO} >> P_{H_2}$

$$\text{Rate} = k'\,P_{H_2} \Rightarrow k' = k(P_{NO})^2$$

$$k' = 1.0\text{x}10^{-7} \times (8.00\times10^2)^2 = 0.064\ \text{s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = 10.8\ \text{s}$$ (5.5+0.5 pt)

d. NO와 H_2의 반응에 대하여 아래 반응 메커니즘이 제안되었다:

$$2\,NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g)$$

$$N_2O_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_2} N_2O(g) + H_2O(g)$$

i. 중간체에 대하여 정류상태 근사법(steady-state approximation)을 적용하여, 제안된 메커니즘으로부터 N_2O 생성에 관한 반응 속도 법칙을 유도하라.

$$\frac{\Delta P_{N_2O}}{\Delta t} = k_2(P_{N_2O_2})(P_{H_2})$$

steady state approximation for N_2O_2

$$\frac{\Delta P_{N_2O_2}}{\Delta t} = 0 = k_1(P_{NO})^2 - k_{-1}P_{N_2O_2} - k_2P_{N_2O_2}P_{H_2} = 0$$

$$P_{N_2O_2} = \frac{k_1(P_{NO})^2}{k_{-1} + k_2P_{H_2}}$$

$$\frac{\Delta P_{N_2O}}{\Delta t} = k_2P_{H_2}\frac{k_1(P_{NO})^2}{k_{-1} + k_2P_{H_2}}$$

$$\text{Rate} = \frac{\Delta P_{N_2O}}{\Delta t} = k_1.k_2\frac{(P_{NO})^2P_{H_2}}{k_{-1} + k_2P_{H_2}}$$ (6 pt)

ii. 앞의 문제 **i**에서 유도한 반응 속도 법칙이 문제 **a**에서 실험적으로 결정한 반응 속도 법칙으로 근사되는 조건은 다음 중 어느 것인가?

☐ If $k_{-1} << k_2P_{H_2}$

☐√ If $k_{-1} >> k_2P_{H_2}$

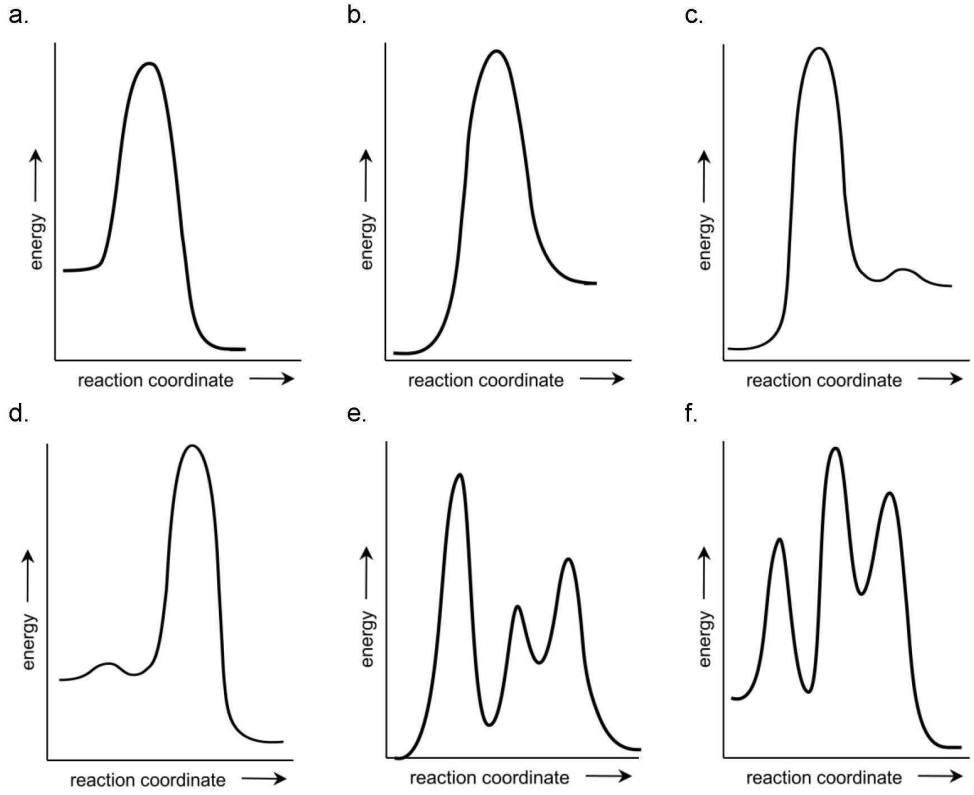
☐ If $k_{-1} > k_2$

☐ If $k_1 > k_{-1}$ (1.5 pt)

iii. 실험적으로 결정한 반응 속도 상수 k를 k_1, k_{-1}, k_2 로 나타내어라.

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$ (1 pt)

e. 앞에 제안된 반응 메커니즘 및 실험 반응 속도 법칙과 일치하는 반응 에너지 도식을 하나 골라 표시하라.



a) b) c) √d) e) f) (2.5 pt)

문제2

총점 중 7.0%

a	b			Problem 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7.0

무수 암모니아는 매우 청정하고 에너지 밀도가 높은 대체 액체 연료이다. 암모니아는 연소 될 때 온실 가스를 배출하지 않는다. 아래 반응식에 따라, 기체 NH_3와 산소의 연소 반응을 부피가 변하지 않는 용기에서 실험하였다.

$$4\ NH_3(g)\ +\ 3\ O_2(g)\ \rightarrow\ 2\ N_2(g)\ +\ 6\ H_2O(l)$$

반응의 초기 및 최종 상태의 온도는 298 K이다. NH_3의 일부는 14.40 g의 O_2와 반응한 후에도 남아있다.

a. 반응과정 동안 발생된 열(heat)을 계산하라.
$\Delta_f H°(NH_3(g)) = -46.11\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta_f H°(H_2O(l)) = -285.83\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ 이다.

$q_v = \Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$
for 1 mole of NH_3

$\Delta H = 3/2 \times (-285.83) - (-46.11) = -382.64$ kJ

$\Delta n_g = -1.25$ mol

$\Delta E = -382.64 - (-1.25) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}$

$= -379.5$ kJ for 1 mol of NH_3

$$n(O_2) = \frac{14.40}{32.0} = 0.450 \text{ mol}$$

$$n(NH_3) \text{ reacted} = 0.450\left(\frac{4}{3}\right) = 0.600 \text{ mol}$$

$q_v = \Delta E = 0.600 \times (-379.5) = -227.7$ kJ $= -228$ kJ

발생된 열 (heat) = 228 kJ (6 pt)

b. 연소 반응 후 남아서 물에 용해된 NH_3 기체의 양을 결정하기 위해, 반응 용기에서 수용액 10.00 mL를 시료로 취하여 0.0100 M의 H_2SO_4 용액 15.0 mL에 가하였다. 이 결과 얻어진 용액을 0.0200 M의 NaOH 표준용액으로 적정하였고 10.64 mL를 넣어주었을 때 당량점에 도달하였다. ($K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$; $K_a(HSO_4^-) = 1.1 \times 10^{-2}$)

i. 연소 반응 이후 용기에 남아있는 용액의 pH를 계산하라.

Total mmol H_2SO_4 = (15.00 mL)(0.0100 mol·L^{-1}) = 0.150 mmol H_2SO_4

$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

After back titration with NaOH,

mmol H_2SO_4 reacted = ½(mmol NaOH reacted)= ½ (10.64 mL × 0.0200 mol·L^{-1})

mmol H_2SO_4 reacted = 0.1064 mmol H_2SO_4

Total mmol H_2SO_4 = 0.1064 mmol + mmol H_2SO_4 reacted with NH_3 = 0.150 mmol H_2SO_4

mmol H_2SO_4 reacted with NH_3 = 0.0436 mmol H_2SO_4

$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

mmol NH_3 = 2(mmol H_2SO_4 reacted with NH_3) = 2(0.0436 mmol NH_3) = 0.0872 mmol NH_3

$$[NH_3] = \frac{0.0872\ \text{mmol}}{10.0\ \text{mL}} = 8.72\times10^{-3}\ \text{M}$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$[NH_3]_o - x$ $\quad$ x $\quad$ x

$$K_b = 1.8\times10^{-5} = \frac{x^2}{(0.00872-x)}$$

$$-1.57\times10^{-7} + 1.8\times10^{-5}x + x^2 = 0$$

$$x = \frac{-1.8\times10^{-5} \pm \sqrt{(1.8\times10^{-5})^2 + 4\times1.57\times10^{-7}}}{2}$$

$x = [OH^-] = 3.96\times10^{-4}$ mol·L^{-1}

$pOH = -\log[OH^-] = 3.41$

$pH = 14.00 - 3.41 = 10.59$ (9 pt)

ii. 종말점에 도달했을 때, 용액에는 NH_4^+ 이온과 SO_4^{2-} 이온이 존재한다. 이 이온들은 각각 평형 반응을 통해 용액의 pH에 영향을 준다. 각각의 평형 반응식들을 쓰고, 각각의 평형상수를 계산하라.

$SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HSO_4^-(aq) + OH^-(aq)$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.1\times10^{-2}} = 9.1\times10^{-13}$$

$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$

(6 pt)

iii. 당량점에서 용액의 pH를 옳게 나타낸 것에 표시하라.

(2 pt)

☐ pH > 7.0 ☐ pH =7.0 √☐ pH <7.0

문제3 총점 중 8.0%

a	b	c		d	Problem 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8.0

0 K에서 기체 상태 이원자 분자 AB의 총 에너지는 근사적으로 다음과 같다:

$$E = E_o + E_{vib}$$

여기서 E_o는 바닥상태의 전자적 에너지 (electronic energy), E_{vib}는 진동 에너지이다.
허용되는 진동 에너지는 다음과 같다:

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2})\,\varepsilon \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \qquad \varepsilon = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu(AB) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

여기서 h는 플랑크 상수, v는 진동 양자수, k는 힘 상수, μ는 분자의 환산 질량(reduced mass)이다. 0 K에서, v는 0으로, 또 E_o 와 k는 분자에서 동위원소로 치환되더라도 달라지지 않는다고 가정할 수 있다.

a. 0 K에서 다음 반응의 엔탈피 변화 ΔH를 $kJ\cdot mol^{-1}$ 단위로 계산하라.

$H_2(g) + D_2(g) \rightarrow 2\,HD(g)$

중수소 D는 질량수 2인 수소의 동위원소이다. H_2분자의 경우 k는575.11 $N\cdot m^{-1}$이며, 동위원소H와 D의 질량은 각각 1.0078과 2.0141 $g\cdot mol^{-1}$이다. 0 K에서 $\varepsilon_{H_2} = 1.1546\ \varepsilon_{HD}$이고, $\varepsilon_{D_2} = 0.8167\ \varepsilon_{HD}$이다.

$H_2(g) + D_2(g) \rightarrow 2\,HD(g) \qquad \Delta H = ?$

$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT \qquad \Delta n_g = 0 \quad \text{Thus } \Delta H = \Delta E$

$\Delta E = 2E(HD) - E(H_2) - E(D_2)$

$E_{vib} = \frac{1}{2}\varepsilon \quad \text{as} \quad v = 0 \text{ at } 0\text{ K}$

$\Delta E = 2(E_o + \frac{\varepsilon_{HD}}{2}) - (E_o + \frac{\varepsilon_{H_2}}{2}) - (E_o + \frac{\varepsilon_{D_2}}{2}) = \varepsilon_{HD} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{H_2} + \varepsilon_{D_2})$

$\Delta E = \varepsilon_{HD}(1 - \frac{1}{2}(1.1546 + 0.8167)) = 0.01435\varepsilon_{HD}$

$$\mu(HD) = \frac{m_H m_D}{m_H + m_D}$$

$$= \frac{1.0078\times10^{-3}\,kg\cdot mol^{-1} \times 2.0141\times10^{-3}\,kg\cdot mol^{-1}/N_A{}^2}{(1.0078\times10^{-3}\,kg\cdot mol^{-1} + 2.0141\times10^{-3}\,kg)/N_A}$$

$$= 1.1154\times10^{-27}\ kg$$

$$\varepsilon_{HD} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{6.6261\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}}{2\pi}\times\sqrt{\frac{575.11\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}}{1.1154\times10^{-27}\ \mathrm{kg}}}$$

$$= 7.5724\times10^{-20}\ \mathrm{J}$$

$$\varepsilon_{HD} = 7.5724\times10^{-20}\ \mathrm{J}\times N_A$$

$$= 7.5724\times10^{-20}\ \mathrm{J}\times6.0221\times10^{23}\times\frac{1\ \mathrm{kJ}}{1000\ \mathrm{J}}$$

$$= 45.600\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta H = \Delta E = 0.01435\ \varepsilon_{HD} = 0.6544\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ (7 pt)

b. HD 분자가 흡수할 수 있는 적외선 영역 빛의 진동수를 sec^{-1} 단위로 계산하라.
(만약 앞에서 ε_{HD} 값을 구하지 못하였으면, 8.000×10^{-20} J을 사용하라.)

$$h\nu = \Delta E$$

$$\Delta E = E_{v1} - E_{v0} = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right)\varepsilon_{HD} = \varepsilon_{HD}$$

$$h\nu = \varepsilon_{HD} \Rightarrow \nu = \frac{\varepsilon_{HD}}{h}$$

$\varepsilon_{HD} = 7.5724\times10^{-20}$ J from part a

$$\nu = \frac{7.5724\times10^{-20}\ J}{6.6261\times10^{-34}\ J\cdot s} = 1.1428\times10^{14}\ s^{-1}$$ (4 pt)

c. 허용되는 H 원자의 전자적 에너지 (electronic energy)는 다음과 같다:

$$E = -\frac{R_H}{n^2},\quad n = 1, 2, \ldots$$ 여기서 R_H = 13.5984 eV, 1 eV = 1.602×10^{-19} J

i. 바닥상태 H_2 분자의 총 에너지는 –31.675 eV인데, 이는 H 원자의 전기적 에너지를 계산할 때와 같은 기준을 적용한 값이다. 바닥상태H_2 분자의 해리 에너지, 즉 바닥상태 H_2 분자에서 바닥상태 H 원자들을 만드는 데 필요한 에너지를 eV단위로 계산하라.

$H_2 \rightarrow 2H$

For n = 1, $\Delta E = 2(-13.5984) - (-31.675) = 4.478$ eV (2 pt)

ii. 파장이 77.0 nm인 빛을 바닥상태 H_2 분자에 쪼여 원자들로 해리시켰다. 이 때 생기는 두 개의 H 원자들이 가질 수 있는 전자적 상태의 모든 조합들을 찾아라. 각 조합을 앞 식의 *n* 값을 써서 표현하고, 각 조합에서 수소 원자들이 갖는 총 운동 에너지를 eV 단위로 계산하라.

$H_2 + h\nu \rightarrow$	H	+	H
n =	1		1
	1		2
	2		1
	2		2
	⋮		⋮

The energy of H_2 molecule in its ground state is -31.675 eV

λ = 77.0 nm

$$E(\text{photon}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.6261\times10^{-34})(3.00\times10^{8})}{77.0\times10^{-9}} = 2.58\times10^{-18}\text{J}$$

$$= 2.58\times10^{-18}\text{J}\,\frac{1\text{ eV}}{1.602\times10^{-19}\text{J}} = 16.1\text{ eV}$$

$$\Delta E = E_{n_1} + E_{n_2} - E_{H_2} = -\frac{R_H}{n_1^2} - \frac{R_H}{n_2^2} - (-31.675) < 16.1\text{ eV}$$

$n_1 = 1,\ n_2 = 1,$

$$\Delta E = -\frac{13.5984}{1^2} - \frac{13.5984}{1^2} + 31.675 = 4.478\text{ eV};$$

K.E. = 16.1- 4.478 = 11.6 eV

$n_1 = 1, n_2 = 2$ or $n_1 = 2, n_2 = 1,$

$$\Delta E = -\frac{13.5984}{1^2} - \frac{13.5984}{2^2} + 31.675 = 14.677\text{ eV};$$

K.E. = 16.1 – 14.677 = 1.4 eV

$n_1 = 2, n_2 = 2,\quad \Delta E = -\frac{13.5984}{2^2} - \frac{13.5984}{2^2} + 31.675 = 24.880\text{ eV} > 16.1\text{ eV}$

(5 pt)

Thus possibilities are

$H_2 + h\nu \rightarrow$	H	+	H
n =	1		1
	1		2
	2		1

d. H_2^+ 분자 이온의 해리 에너지가 2.650 eV일 때, H_2^+ 분자 이온의 전자친화도를 eV 단위로 계산하라(만약 문제 **c**의 i에서 H_2 분자의 해리 에너지를 구하지 못하였으면, 4.500 eV를 사용하라).

$$IP(H) = \Delta E_{n\to\infty} = -\frac{13.5984}{\infty^2} - \frac{-13.5984}{1^2} = 13.598\ eV$$

$H_2^+ + e^- \rightarrow H_2$ $\quad EA(H_2^+) = -IP(H_2)$

$H_2^+ \rightarrow H^+ + H$ $\quad DE(H_2^+) = 2.650\ eV$

$H \rightarrow H^+ + e^-$ $\quad IP(H) = 13.598\ eV$

$H_2 \rightarrow H + H$ $\quad DE(H_2) = 4.478\ eV$

$EA(H_2^+) = DE(H_2^+) - IP(H) - DE(H_2) = 2.650 - 13.598 - 4.478 = -15.426\ eV$

전자 친화도 = −15.426 eV (5 pt)

문제4 총점 중 9.0%

a	b	c	d	e	f	g	Problem 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9.0

수소는 지속 가능한 에너지로 가장 유력한 에너지원이다. 수소를 사용하는 가장 효율적인 방법은 연료 전지를 통해 전기에너지를 만드는 것이다. 그러나 대용량의 수소 저장 문제는 연료 전지를 보편화하는데 해결해야 할 과제이다. 고체 수소 저장 재료로 고려되는 수소 화합물 (chemical hydrides) 중에서 $NaBH_4$ (sodium borohydride)는 독성이 없고 안정하며, 환경친화적이어서 가장 바람직한 것으로 여겨진다. H_2 기체를 방출하는 $NaBH_4$의 가수분해 반응은 상온에서 느리게 일어나기 때문에 촉매가 필요하다.

$$NaBH_4(aq) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{catalyst}} Na^+(aq) + BO_2^-(aq) + 4\,H_2(g)$$

콜로이드 루테늄(0) 나노클러스터는 실온에서도 이 가수분해 반응에 가장 좋은 촉매이고, $NaBH_4$로부터 H_2 방출이 완전히 일어나도록 한다. 반응 속도 연구 결과, $NaBH_4$ 촉매 가수분해 반응이 촉매에 대해서는 1차 반응이지만, 기질에 대해서는 0차 반응임이 알려져 있다. 루테늄 1몰당 수소 발생 속도는 25 °C 에서 92 mol H_2·(mol Ru)$^{-1}$· min^{-1} 이다.

a. 휴대용 연료전지에 필요한 수소 기체를 25 °C, 1.0 atm에서 0.100 L·min^{-1}의 속도로 공급하기 위해, 1.0 mol·L^{-1}의 $NaBH_4$ 용액 0.100 L 에 가해야 하는 루테늄 촉매의 양을 mg 단위로 계산하라.

$$n_{H_2} = \frac{(100\times10^{-3}\,\text{L·min}^{-1})\times(1.0\text{ atm})}{(0.082\text{ atm·L·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})(298\text{ K})} = 4.1\times10^{-3}\text{ mol H}_2\text{·min}^{-1}$$

$$\frac{(4.1\times10^{-3}\text{mol H}_2\text{·min}^{-1})}{(92\text{ mol H}_2\text{·(mol Ru)}^{-1}\text{·min}^{-1})} = 4.5\times10^{-5}\text{ mol Ru}$$

$(4.5\times10^{-5}\text{ mol Ru})\times(101.07\text{ g·mol}^{-1}) = 4.5\times10^{-3}\text{ g Ru} = 4.5\text{ mg Ru}$ (4 pt)

b. 이 시스템에서 이 속도로 수소기체를 공급할 수 있는 시간을 min 단위로 계산하라.

$(1.00\times10^{-1}\text{L})\times(1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 0.10\text{ mol NaBH}_4$

$(0.10\text{ mol NaBH}_4)\times4\text{ mol H}_2\text{·(mol NaBH}_4)^{-1} = 0.40\text{ mol H}_2$ to be released

$$\frac{(0.40\text{ mol H}_2)}{(4.1\times10^{-3}\text{mol H}_2\text{·min}^{-1})} = 98\text{ min}$$ (3 pt)

c. $NaBH_4$ 촉매 가수분해 반응에 대한 아레니우스 활성화 에너지 E_a = 42.0 kJ·mol^{-1} 이다. 25 °C에서 앞서 계산된 루테늄 촉매량의 절반을 사용해서 같은 속도로 수소를 발생시키는데 필요한 온도를 계산하라.

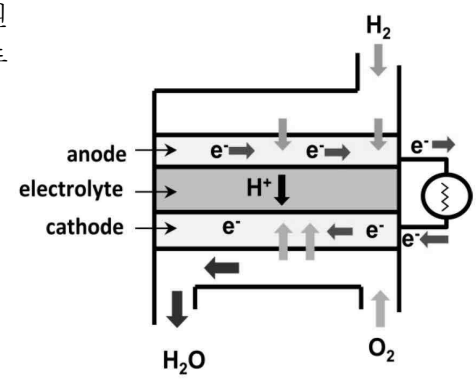
Rate = k[Ru] = $(Ae^{-E_a/RT})$[Ru]

$$\frac{(e^{-E_a/R\,298})}{(e^{-E_a/RT})} = \frac{1}{2}$$

$$-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right) = ln\left(\frac{1}{2}\right),\ \frac{4.20\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right) = ln(2),$$

T = 311 K or T = 38 °C (6 pt)

d. 연료전지는 샌드위치 형태를 이룬 세 부분 [산화전극 (anode), 전해질, 환원전극 (cathode)]으로 이루어져 있다. 수소는 연료이고 산소는 산화제이다. 두 화학 반응은 그림과 같이 계면들에서 일어난다.



$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

$H_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$

두 반응의 알짜 결과는 다음과 같다:

$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$

연료전지의 수소는 $NaBH_4$의 가수분해로부터 공급받는다.

만일 산화전극 (anode)의 반쪽 반응에 대한 표준환원전위가 –0.83 V이고, $\Delta_f G^o$ ($H_2O(l)$) 는 –237 kJ·mol^{-1}일 때, 환원전극(cathode)의 반쪽 반응에 대한 표준 전위를 계산하라.

Since $\Delta G° = -nFE°$

$2(-2.37\times10^5) = -4\times96485\times E°_{cell}$ $E°_{cell} = +1.23$ V

$1.23\ V = E°_{cathode} - (-0.83)$ $E°_{cathode} = +0.40$ V (3 pt)

e. 연료전지에서 3시간 동안 일정하게 2.5 A 전류를 발생시키기 위해 25 °C 1.0 atm에서 필요한 공기의 부피를 계산하라. 공기 중에는 부피로 20%의 $O_2(g)$가 포함되어 있다고 가정하라.

$(2.5\ A)\times(3.0\ h)\times(3600\ s\cdot h^{-1}) = 27000\ C$

$$n(O_2) = (27000\ C)\times\left(\frac{1\ mol\ O_2}{4\times96485\ C}\right) = 0.070\ mol$$

$$V(O_2) = \frac{(0.070\ mol)\times(0.082\ atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\times(298\ K)}{(1.0\ atm)} = 1.7\ L \quad V_{air} = 8.6\ L$$ (4 pt)

f. 연료전지의 효율은 전지 반응 동안 생기는 열 대비 발생된 일의 비율로 나타낸다. 그래서 연료전지의 최대 효율은 아래와 같다:

$$\eta_{\text{fuel cell}} = \frac{\text{work}}{\text{heat}}$$

아래 자료를 사용하여 25 °C, 표준 압력에서 연료전지에 대한 최대 효율을 계산하라.

	S° ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
$H_2(g)$	130.7
$O_2(g)$	205.2
$H_2O(l)$	70.0

$\Delta_{rxn}G^\circ = \Delta_{rxn}H^\circ - T\Delta_{rxn}S^\circ$

$\Delta_{rxn}S^\circ = [2\times S^\circ(H_2O(l))] - [2S^\circ(H_2(g)) + S^\circ(O_2(g))] = 2\times 70.0 - (2\times 130.7 + 205.2) =$

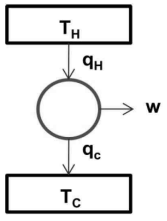
$\Delta_{rxn}S^\circ = -326.6\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$\Delta_{rxn}H^\circ = \Delta_{rxn}G^\circ + T\Delta_{rxn}S^\circ = (-474) + 298.15\times(-326.6\times 10^{-3}) = -571.4\ kJ$

maximum $w = \Delta_{rxn}G^\circ = -474\ kJ$

$$\eta = \frac{-474000\ J}{-571400\ J} = 0.83$$ (6 pt)

g. 열역학 제2법칙에 따르면 온도가 T_H인 고온 저장소의 모든 열(q_H)을 일로 바꾸는 것은 불가능하다. 적어도 열에너지의 일부(q_C)는 온도가 T_C인 저온 저장소로 옮겨져야 한다. 그러므로 효율 100%의 열 기관(heat engine)을 만드는 것은 불가능하다. 카르노 사이클에서처럼, 열 기관이 가역적으로 작동할 때 효율은 최대가 된다.



두 저장소 사이에서 가역적으로 작동하는 열 기관에는 아래 관계식이 적용된다:

$$q_H = w + q_C$$

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

저온 저장소의 온도Tc가 40 °C인 카르노 열 기관의 효율을 앞의 문제 f에서 계산된 연료전지의 효율과 같게 만들려면, 이 기관의 고온 저장소의 온도T_H는 몇 도이어야 하는가? (만약 앞에서 연료전지의 효율을 계산하지 못하였다면, 0.80을 사용하라)

$$\eta_{\text{engine}} = \frac{w}{q_H} = \frac{q_H - q_C}{q_H} = 1 - \frac{q_C}{q_H}$$

Since $\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$ $\quad \frac{q_C}{q_H} = \frac{T_C}{T_H}$

Thus; $\eta_{\text{engine}} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$

$0.83 = 1 - \frac{313}{T_H}$ $\quad T_H = 1.8\times 10^3\ K$ or $T_H = 1.6\times 10^3\ °C$ (4 pt)

문제5

총점 중 7.0%

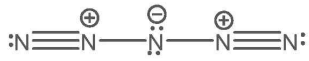
a		b	c	d	e	f	g	Problem 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7.0
5	3								

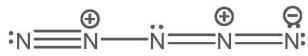
다중질소 (polynitrogen) 화합물은 에너지밀도가 높은 물질로 사용될 잠재력이 크다. 이들 물질은 열역학적으로 불안정하다. 이들이 좀 더 안정한 생성물로 변하는 분해 과정이나 반응으로부터 엄청난 에너지가 방출된다. 지금까지 알려진 다중질소 화학종은 N_2, N_3^-와 N_5^+ 뿐이며 이들은 각각 1772, 1890, 1999년에 발견되었는데, 최근에 고리형 음이온인 N_5^-가 보고되었다.

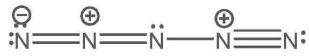
a. (i) N_5^+에 대하여 에너지 면에서 선호되는 3 가지 공명구조의 루이스 구조들을, 고립 전자쌍과 형식 전하를 포함하여 그려라. 또한 N_5^+의 분자 기하 구조를 그려라.

N_5^+

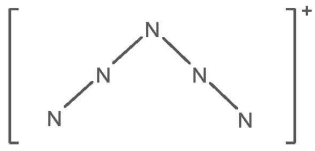
루이스 구조 (Lewis Structure)







분자 기하 구조 (The molecular geometry)

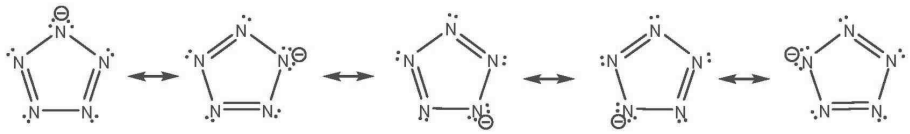


5 point

(ii) 고리형 N_5^-에 대하여 에너지 면에서 선호되는 5가지 공명구조의 루이스 구조들을, 고립 전자쌍과 형식 전하를 포함하여 그려라. 또한 고리형 N_5^-의 분자 기하 구조를 그려라.

Cyclic N_5^-

루이스 구조 (Lewis Structure)



분자 기하 구조 (The molecular geometry)

(3 pt)

b. 하얀색 이온성 고체인 $[N_5^+][AsF_6^-]$의 합성은 –78 °C의 액체 HF 속에서 $[N_2F^+][AsF_6^-]$와 HN_3 (hydrazoic acid)와의 반응을 통해 이루어졌다. 이 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

$$[N_2F^+][AsF_6^-] + HN_3 \xrightarrow[\text{in HF}(l)]{-78\ ^\circ C} [N_5^+][AsF_6^-] + HF$$

(1 pt)

$[N_2F^+][AsF_6^-]$는 다음과 같이 N_2F_2를 강한 루이스 산인 AsF_5와 반응시켜 만든다:

x C(graphite) + $AsF_5 \rightarrow C_x{\cdot}AsF_5$ (x = 10 ~ 12인 graphite intercalate)

$2\ C_x{\cdot}AsF_5 + N_2F_4 \rightarrow 2\ [C_x^+][AsF_6^-] + \textit{trans}\text{–}N_2F_2$

$\textit{trans}\text{–}N_2F_2 + AsF_5 \rightarrow [N_2F^+][AsF_6^-]$

N_2F_2의 합성에서 트랜스 이성질체가 형성되는데, 이것이 *cis*–N_2F_2보다 열역학적으로 덜 안정하다. 그러나 *trans*–N_2F_2가 *cis*–N_2F_2로 변환될 때 251 kJ/mol의 높은 에너지 장벽을 넘어야 하기 때문에 적당한 촉매 없이는 트랜스–시스 이성질체 사이의 평형이 잘 이루어지지 않는다.

촉매로 소량의 SbF_5를 넣고 *trans*–N_2F_2를 상온에서 6일 간 닫힌 용기에 놓아두면 트랜스–시스 사이의 평형이 이루어진다.

$$\textit{trans}\text{-}N_2F_2 \underset{}{\overset{25\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} \textit{cis}\text{-}N_2F_2$$

trans–N_2F_2와 *cis*–N_2F_2의 표준 생성 엔탈피는 각각 67.31, 62.03 kJ/mol이고, 25 °C에서 이들의 표준 엔트로피는 각각 262.10, 266.50 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$이다.

c. 25 °C, 평형상태에 도달한 혼합물에서 *trans*–N_2F_2 분자 수에 대한 *cis*–N_2F_2 분자 수의 비율을 구하라.

The desired ratio is the value of the equilibrium constant, K, of the *trans*→*cis* reaction shown above.

$$K = \frac{[cis]}{[trans]}$$

$\Delta G° = -RT \ln K$

$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$

$\Delta H° = 62.03 - 67.31 = -5.28\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta S° = 266.50 - 262.10 = 4.40\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

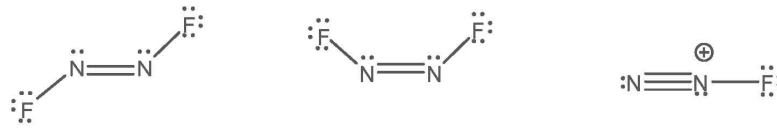
$\Delta G° = -5.28\times10^3 - (298)(4.40) = -6.59\times10^3\ J\cdot mol^{-1}$

$K = e^{-\Delta G°/RT} = e^{-(-6.59\times10^3)/(8.314\times298)} = 14.3$

$\frac{[cis]}{[trans]} = 14.3$ at 25 °C. (6 pt)

d. N_2F^+ 이온과 N_2F_2의 트랜스–이성질체 및 시스–이성질체의 기하 구조를 나타내는 루이스 구조들을 그려라. 고립 전자쌍과 형식 전하들을 모두 포함시켜라. N_2F_2의 두 이성질체와 N_2F^+에 있는 모든 질소 원자에 대하여 각각 적절한 혼성궤도함수를 써라.

trans-N_2F_2 *cis*-N_2F_2 N_2F^+



sp^2 sp^2 sp^2 sp^2 sp sp

(5 pt)

고체 $[N_5^+][AsF_6^-]$는 상온에서 안정한 편이지만, 물과는 폭발적으로 반응하여 오플루오르화 비소(arsenic pentafluoride), 플루오르화 수소(hydrogen fluoride), 질소 분자 및 산소 분자를 생성한다.

e. $[N_5^+][AsF_6^-]$와 물과의 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

$$4\,[N_5^+][AsF_6^-] + 2\,H_2O \rightarrow 4\,AsF_5 + 4\,HF + 10\,N_2 + O_2$$ (2 pt)

$[N_5^+][SbF_6^-]$는 다음과 같은 복분해(metathesis) 반응을 통해 N_5^+의 다른 염으로 변환될 수 있다:

$$[N_5^+][SbF_6^-] + [M^+][X^-] \rightarrow [N_5^+][X^-] + [M^+][SbF_6^-]$$

$M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$; $X^- = SnF_6^{2-}$ 및 $B(CF_3)_4^-$와 같이 크기가 큰 이온.
$[Cs^+][SbF_6^-]$는 무수(anhydrous) HF에 대한 용해도가 낮고 $[K^+][SbF_6^-]$는 SO_2에 대한 용해도가 낮기 때문에, 이 두 용매가 각각 –78 °C와 –64 °C에서의 복분해 반응을 수행할 때 널리 쓰였다.

f. $[Cs^+]_2[SnF_6^{2-}]$와 $[K^+][B(CF_3)_4^-]$로부터 각각 출발하여 $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$와 $[N_5^+][B(CF_3)_4^-]$를 만드는 반응에 대한 균형 화학반응식들을 써라. 적당한 용매도 각각 적어라.

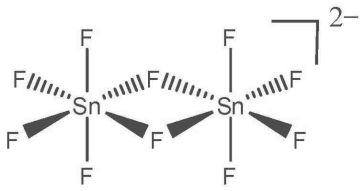
$$2\,[N_5^+][SbF_6^-] + [Cs^+]_2[SnF_6^{2-}] \xrightarrow{HF,\ -78\ ^oC} [N_5^+]_2[SnF_6^{2-}] + 2\,[Cs^+][SbF_6^-]$$

$$[N_5^+][SbF_6^-] + [K^+][B(CF_3)_4^-] \xrightarrow{SO_2,\ -64\ ^oC} [N_5^+][B(CF_3)_4^-] + [K^+][SbF_6^-]$$ (2 pt)

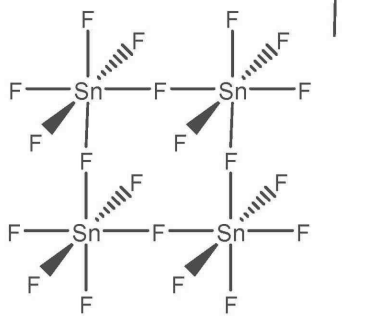
25–30 °C에서 $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$를 신중하게 조절된 조건에서 분해시키면 $[N_5^+][SnF_5^-]$와 N_5F가 형성된다. $[N_5^+][SnF_5^-]$ 염은 흰색 고체이고 $[N_5^+][SbF_6^-]$와 비슷한 열적 안정성을 갖는다(50–60 °C). 용액 상태의 ^{119}Sn NMR 스펙트럼은 이 화합물에서 SnF_5^- 음이온이 이합체(dimeric)와 사합체(tetrameric) 다중음이온들의 혼합물임을 보여준다. 이 두 가지 다중음이온에서 Sn 원자의 배위수는 6이고, 연결하는(bridging) 플루오르 원자들이 있다.

g. 이합체 다중음이온과 사합체 다중음이온의 기하 구조를 각각 그려라.

dimer, $Sn_2F_{10}^{2-}$



tetramer, $Sn_4F_{20}^{4-}$



(6 pt)

문제6

총점 중 7.0%

a	b	c	d	e	f	g	Problem 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7.0

맹독성 화학물질인 시안화 소듐(sodium cyanide)을 사용하는 금의 추출은 소위 "시안화 공정(cyanide process)"이라고 하는 방법을 사용함으로써 심각한 환경 문제를 야기한다. 이에 싸이오설페이트(thiosulfate)로 금을 녹여내는(leaching) 대안이 등장했다. 이 공정에서 주요 시약은 독성이 덜한 $(NH_4)_2S_2O_3$ (암모늄 싸이오설페이트, ammonium thiosulfate)이다. 이 공정이 친환경적이지만 관련된 화학은 매우 복잡하다. 금을 녹여내는 데 사용하는 용액에는 $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+}, NH_3 및 용해된 산소가 포함되어 있다. 용액의 pH는 자유 암모니아(free ammonia)가 존재할 수 있도록 8.5보다 커야 한다.
제안된 메커니즘에 따르면, 용해 공정에서는 부분적으로 볼타 마이크로–전지(voltaic micro–cell)가 금 입자 표면에 형성되어 다음과 같이 작동한다:

<u>산화전극 (Anode):</u>

$Au(s) + 2\ NH_3(aq) \rightarrow [Au(NH_3)_2]^+(aq) + e^-$

$[Au(NH_3)_2]^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + 2\ NH_3(aq)$

<u>환원전극 (Cathode):</u>

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + e^- \rightarrow [Cu(NH_3)_2]^+(aq) + 2\ NH_3(aq)$

$[Cu(NH_3)_2]^+(aq) + 3\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 2\ NH_3(aq)$

a. 위 볼타 전지의 전체 전지 반응을 써라.

Net anode half reaction:

$$Au(s) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow [Au(NH_3)_2]^+(aq) + e^-$$

$$[Au(NH_3)_2]^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + 2\ NH_3(aq)$$

$$Au(s) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + e^-$$

Net cathode half reaction:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow [Cu(NH_3)_2]^+(aq) + 2\ NH_3(aq)$$

$[Cu(NH_3)_2]^+(aq) + 3\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 2\ NH_3(aq)$

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 3\ S_2O_3^{2-}(aq) + e^- \longrightarrow [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 4\ NH_3(aq)$

Overall cell reaction:

$Au(s) + [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 5\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 4\ NH_3(aq)$

(5 pt)

b. 암모니아 존재 하에서 O_2는 $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$를 산화시켜 다시 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$가 되도록 한다. 염기성 용액에서 이 산화–환원 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

Oxidation half reaction:

$4\times/\quad [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 4\ NH_3(aq) \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 3\ S_2O_3^{2-}(aq) + e^-$

Reduction half reaction:

$1\times/\quad 4\ e^- + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4OH^-(aq)$

Oxidation-Reduction Reaction:

$4\ [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 16\ NH_3(aq) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow$

$4\ [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 12\ S_2O_3^{2-}(aq) + 4\ OH^-(aq)$ (3 pt)

c. 이 녹임(leaching) 공정에서 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 착이온은 촉매로 작용하여 금의 용해(dissolution) 과정을 빠르게 한다. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 착이온이 촉매로 작용하는 금속 금의 용해(dissolution) 반응에 대한 전체 산화–환원 알짜 반응식을 써라.

$4\times/\ Au(s) + [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 5\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 4\ NH_3(aq)$

$4\ [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 16\ NH_3(aq) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow$

$4\ [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 12\ S_2O_3^{2-}(aq) + 4\ OH^-(aq)$

$4\ Au(s) + 8\ S_2O_3^{2-}(aq) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + 4\ OH^-(aq)$ (4 pt)

d. 착이온 $[Au(NH_3)_2]^+$ 와 $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ 에 있는 금속의 배위 기하 구조를 각각 그려라. 이 때, 금속과 직접 배위 결합하는 원자를 명시하라.

	$[Au(NH_3)_2]^+$	$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$
배위 기하 구조 (Coordination geometry)	$[H_3N\text{-}Au\text{-}NH_3]^+$	$[O_3S\text{-}S\text{-}Au\text{-}S\text{-}SO_3]^{3-}$

(2 pt)

e. $[Au(NH_3)_2]^+$ 와 $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ 착물의 형성 상수(formation constant) K_f는 각각 1.00×10^{26}과 1.00×10^{28}이다. 다음과 같은 평형농도를 갖는 녹임 용액이 있다:

$[S_2O_3^{2-}] = 0.100$ M; $[NH_3] = 0.100$ M; gold(I) 의 전체 농도 = 5.50×10^{-5} M

gold(I) 이온 중 싸이오설페이트 착물의 형태로 존재하는gold(I) 비율(퍼센트)을 계산하라.

(-1)×/ $Au^+(aq) + 2\ NH_3(aq) \rightarrow [Au(NH_3)_2]^+(aq)$ $K_f\ (1) = 1.00\times10^{26}$

1×/ $Au^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}\ (aq)$ $K_f\ (2) = 1.00\times10^{28}$

$[Au(NH_3)_2]^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + 2\ NH_3(aq)$

$K_{eq} = K_f(2)/K_f(1) = 1.00\times10^2$

$[Au(NH_3)_2^+] + [Au(S_2O_3)_2^{3-}] = 5.50\times10^{-5}$ M

$$K_{eq} = \frac{(0.100)^2 x}{(5.50\times10^{-5} - x)(0.100)^2} = 1.00 \times 10^2, \quad x = 5.445 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\frac{5.445\times10^{-5}}{5.50\times10^{-5}} \times 100 = 99.0$$ % of Au(I) in the form of $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ (5 pt)

f. O_2 농도가 충분히 높지 않고 pH > 10일 때, $S_2O_3^{2-}$는 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$를 $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$로 환원시키면서 $S_4O_6^{2-}$ (테트라싸이오네이트, tetrathionate) 이온으로 된다:

$$2\ [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 8\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\ [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) + 8\ NH_3(aq)$$

염기성 용액에서 테트라싸이오네이트는 $S_3O_6^{2-}$ (트라이싸이오네이트, trithionate)와 싸이오설페이트(thiosulfate)로 불균등화 반응(disproportionation)을 한다. 이 불균등화 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.

5×/ $S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow 2\ S_2O_3^{2-}(aq)$

1×/ $12\ OH^-(aq) + 3\ S_4O_6^{2-}(aq) \rightarrow 4\ S_3O_6^{2-}(aq) + 6\ H_2O(l) + 10\ e^-$

$4\ S_4O_6^{2-}(aq) + 6\ OH^-(aq) \rightarrow 5\ S_2O_3^{2-}(aq) + 2\ S_3O_6^{2-}(aq) + 3\ H_2O(l)$ disproportionation

(3 pt)

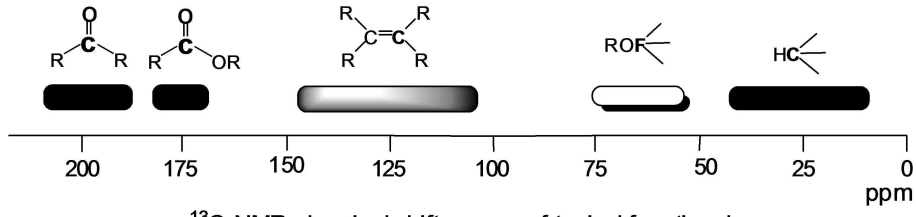
g. O_2 농도가 너무 높으면, O_2는 $S_2O_3^{2-}$를 산화시켜 트라이싸이오네이트(trithionate)와 황산 이온(sulfate)이 되도록 한다. 이 반응의 균형 화학반응식을 써라.

$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + 2\ O_2(g) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + S_3O_6^{2-}(aq)$ (1 pt)

문제7

총점 중 8.5%

A	S	B	C	D	E	F	G1	G2	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Problem 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5



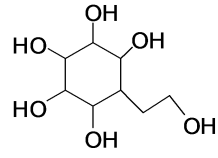
^{13}C-NMR chemical shift ranges of typical functional groups

전형적인 작용기의 ^{13}C-NMR 화학적 이동값(chemical shift)의 범위

탄소치환당(carbasugar)의 합성

탄수화물은 살아있는 세포의 필수 성분이며 동물의 에너지원이다. 탄수화물은 분자량이 작은 분자부터 고분자형태에 이르기까지 다양하게 존재한다. 탄수화물의 고리에 있는 산소(고리내 산소)가 메틸렌기(methylene group)로 치환된 화합물을 *유사탄수화물*(*pseudosugar*) 또는 *탄소치환당*(*carbasugar*)이라고 한다. 탄소치환당들은 산 또는 효소에 의한 가수분해 반응에 안정해서, 어떤 탄소치환당들은 당분해효소 억제 작용(glycosidase inhibition) 연구에 응용되기도 한다.

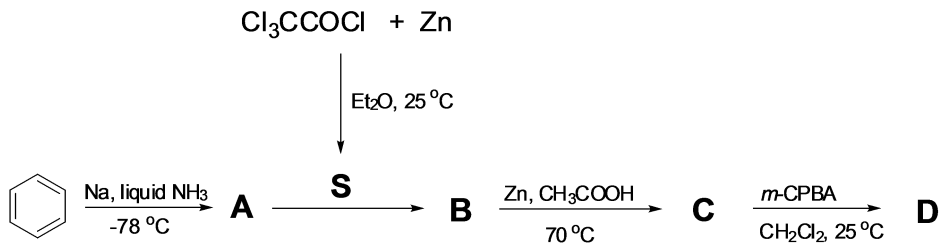
아래 **1**과 같은 골격구조를 갖는 두 개의 탄소치환당이성질체를 전합성하는 과정이 다음에 주어져 있다.



1

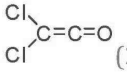
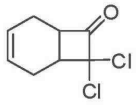
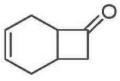
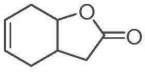
이 전합성의 첫 번째 단계는 액체 암모니아에 있는 소듐(sodium)을 써서 벤젠을 환원하여 **A**를 만드는 것이다. **A**의 C–13 NMR 스펙트럼에서는 124.0 과 26.0 ppm에서 두 개의 피크만 관찰된다.

트라이클로로아세틸 클로라이드(trichloroacetyl chloride)를 아연(Zn)으로 처리하면 반응성이 높은 화합물 **S**가 생성된다. **A**는 1 당량의 **S**와 [2+2] 고리첨가반응(cycloaddition)을 하여 라세미 혼합물 형태로 **B**를 만든다. **B**를 아세트산 존재 하에 Zn와 반응시키면 **C**가 생성된다. **C**는 오직 탄소, 수소, 산소만 가지고 있는 화합물이다: **C**의 C–13 NMR 스펙트럼은 210.0, 126.5, 125.3 ppm에서 3개의 sp^2–탄소 피크들을 포함한다.



메틸렌 클로라이드에서**C**와 1당량의 *m*–클로로과산화벤조산 (*m*–CPBA)을 반응시키면 **D**가 주 생성물로 얻어진다. **D**의 C–13 NMR 스펙트럼에서도177.0, 125.8, 124.0 ppm에서 3 개의 sp^2–탄소 피크들이 관찰되었다.

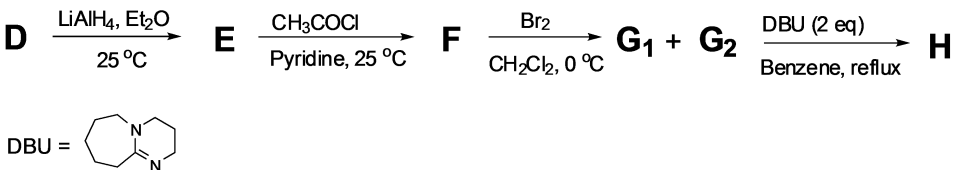
화합물 **A, B, C, D**와 중간 생성물 **S**의 구조를 그려라.

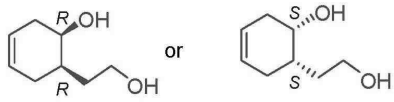
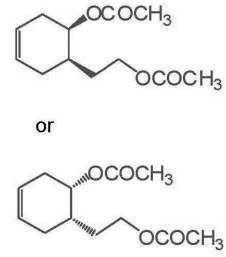
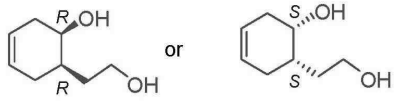
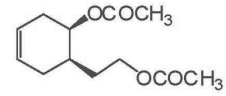
A (2 pt)	**S**  (2 pt)	**B**  (2 pt)
C  (2 pt)	**D**  (2 pt)	

D를 $LiAlH_4$로 환원시키면 **E**가 생성되고, 이 생성물을 피리딘(pyridine) 존재 하에 과량의 아세틸 클로라이드(acetyl chloride)와 반응시켜서 **F**가 얻어졌다. **E**와 **F**의 구조를 점선–쐐기선 (dashed–wedged line) 표시를 사용하여 그려라(한 가지 광학이성질체만 그려라). **E**에 있는 비대칭 탄소들의 입체화학 (*R* 또는 *S*)을 표시하라.

화합물 **F**는 (본인이 그린 한 가지 광학이성질체만 사용하라) 브롬(bromine)과 반응하여 서로 입체이성질체인 $\mathbf{G_1}$과 $\mathbf{G_2}$를 생성한다. $\mathbf{G_1}$과 $\mathbf{G_2}$의 구조를 점선–쐐기선 표시를 사용하여 그려라.

$\mathbf{G_1}$과 $\mathbf{G_2}$의 혼합물을 강한 염기인2 당량의1,8–diazobicyclo[5.4.0]undec–7–ene (DBU)와 반응시켰더니 **H**가 생겼다. **H**의 구조를 점선–쐐기선 표시를 사용하여 그려라.



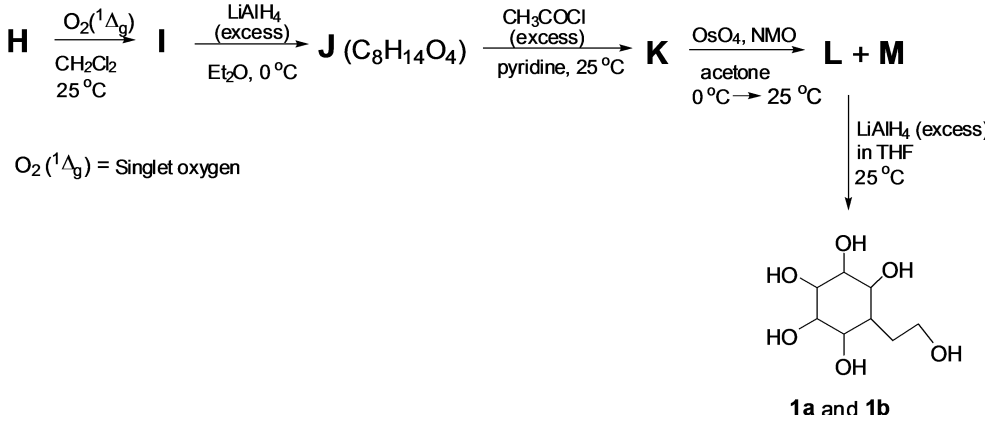
E  (2 pt)	**F**  (1 pt)
G_1 and G_2  (2 pt)	**H** 

H를 (즉석에서 생성시킨) 단일항 산소 (singlet oxygen)와 반응시키면 **I**가 생긴다. 이 때 이론적으로는 두 가지 이성질체가 생길 수 있지만, 입체장애와 전기적 반발 때문에 한 가지 이성질체 **I**만 얻어졌다.

I를 과량의 $LiAlH_4$와 반응시켰더니 **J**가 얻어졌다. **J**의 C–13 NMR 스펙트럼에는 sp^2 구간에 있는 2개 피크를 포함하여 총 8개 피크가 관찰되었다.

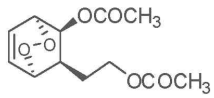
피리딘 존재 하에 **J**를 과량의 아세틸 클로라이드 (acetyl chloride)와 반응시켰더니 **K**가 생성되었다. 그 다음, 4–methylmorpholine–4–oxide (NMO) 존재 하에 **K**를 OsO_4와 반응시켰더니 서로 입체이성질체인 **L**과 **M**이 얻어졌다.

L과 **M**을 과량의 $LiAlH_4$로 환원시켰더니 각각 **1a**와 **1b**로 바뀌었고 이들은 서로 입체이성질체이다.



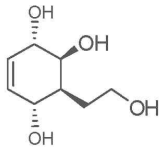
I, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a**, **1b**의 구조를 점선–쐐기선 표시를 사용하여 그려라.

I



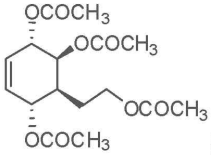
(1 + 1 pt)

J



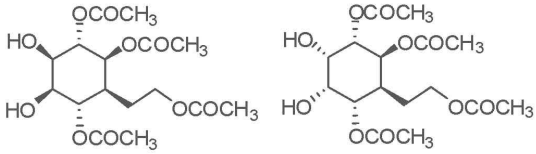
(1 + 1 pt)

K



(1 pt)

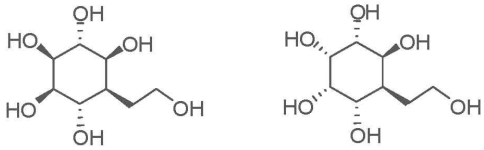
L and **M**



(1 + 1 pt)

1a and **1b**

(1 + 1 pt)



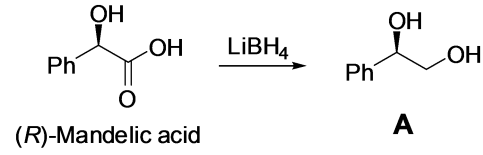
문제8

총점 중 6.5%

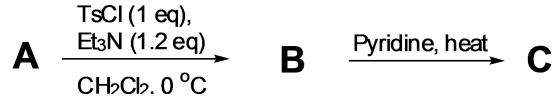
B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Problem 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6.5

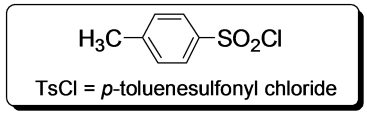
클릭 화학 (Click chemistry)은 2001년 샤플리스 (K. B. Sharpless)에 의해 도입된 개념으로, 까다롭지 않은 반응조건에서 생성물이 빨리, 신뢰성 있게, 그리고 정량적으로 얻어지는 일련의 반응들을 일컫는다. 이 합성방법은 최근에 아래와 같은 두고리 (bicyclic) 화합물들을 합성하는데 주요 반응으로 사용되었다.

만델릭 산 (Mandelic acid)은 용도가 많은 천연물로, 합성할 때 널리 쓰이는 "카이랄 원료 (chiral pool)"이다. (*R*)–만델릭 산 [(*R*)–mandelic acid]을 $LiBH_4$로 환원시키면 **A**가 된다.



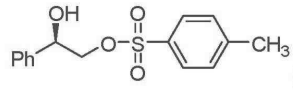
A를 1당량의 *p*–톨루엔설포닐 클로라이드(*p*–toluenesulfonyl chloride)와 반응시키면 **B**가 된다. **B**를 피리딘에서 가열하면 **C**가 된다. 이 변환과정에서 화합물 **B**와 **C**의 절대 입체화학구조(absolute configuration)는 바뀌지 않는다.





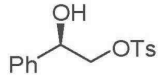
B와 **C**의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라. 이 문제 전체에서 점선–쐐기선 표시를 사용하라.

B



(2 pt)

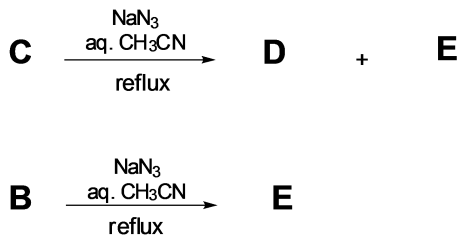
or



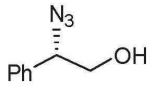
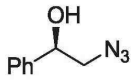
C

(2 pt)

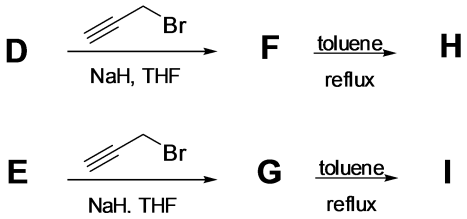
C를 물과 아세토나이트릴(aqueous acetonitrile) 혼합 용매에서 소듐 아자이드(sodium azide)와 반응시키면 서로 위치이성질체(regioisomer) 관계인 **D**와 **E**가 3:1로 섞인 혼합물이 얻어진다. 한편, 같은 반응조건에서 **B**를 반응시키면 단일 생성물로 **E**만 얻어진다.



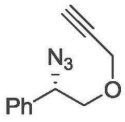
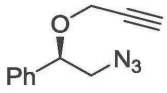
D와 **E**의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라.

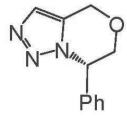
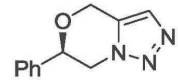
D	E
 (1 + 1 pt)	 (1 + 1 pt)

Part I. 화합물 **D**와 **E** 각각에 대하여 NaH 를 써서 프로파질 브로마이드 (3–bromoprop–1–yne)와 반응시키면 각각 **F**와 **G**가 얻어진다. **F**와 **G**를 각각 톨루엔에서 가열하면 두고리 (bicyclic) 화합물 **H**와 **I**가 각각 생성물로 얻어진다.

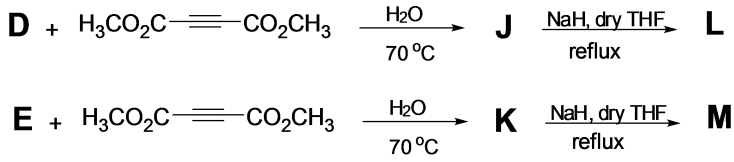


화합물 **F, G, H, I**의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라.

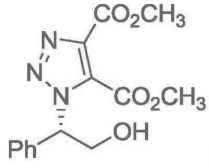
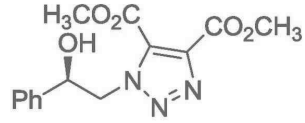
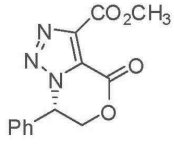
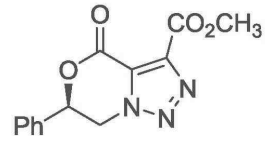
F	G
 (1 pt)	 (1 pt)

H	I
 (1 pt)	 (1 pt)

Part II. 70 °C 물에서 **D**와 **E**를 각각 다이메틸아세틸렌 다이카복실레이트(dimethylacetylene dicarboxylate)와 반응시키면, 광학활성이 있고 단일고리이며 서로 위치이성질체(regioisomer)인 **J**와 **K**가 각각 생성된다. **J**와 **K**를 NaH로 처리하면 최종 두고리(bicyclic) 화합물인 **L**과 **M**이 각각 얻어지고, 이 두 화합물은 모두 $C_{13}H_{11}N_3O_4$의 화학식을 갖는다.



화합물 **J, K, L, M**의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라.

J	K
 (1.5 pt)	 (1.5 pt)
L	**M**
 (1.5 pt)	 (1.5 pt)

제43회 ICHO

43rd International Chemistry Olympiad

실험문제

국제화학올림피아드 | 2011년 7월 12일 | 터키 앙카라

실험 기구

실험대 위	실험에서 공통으로 사용되는 기구들
500 mL PET 씻기병 (증류수)	감점 없이 사용할 수 있는 증류수 통
보안경	고무장갑 (맞는 크기를 요청하여 사용할 것)
연필, 자, 유성펜	실험 1에서 생기는Aqueous Waste 통
교반자석	실험 3에서 생기는Organic Waste 통
	깨진 유리와 모세관 폐기용 통

실험 1	
실험대 위	
피펫 3개 – 1 mL, 10 mL, 25 mL 각 1개	
플라스틱 깔때기 2개	
50 mL 뷰렛 2개 – 스탠드에 클램프로 세워져 있음	
실험대 아래 장에 있는 상자	
250 mL 삼각플라스크 2개	
피펫용 벌브 1개	
실험 2	
실험대 위	
조립장치	눈금관 (부피가 mL 로 표시)
	밸브 (valve), 고무마개(septum), 교반 자석이 들어 있는 50 mL Schlenk 용기
	눈금관을 Schlenk 용기 및 벌브와 연결한 Tygon 튜브
실험대 아래 장에 있는 상자	
깔때기 1개	
타이머 1개 (사용법을 모르면 감독관에게 문의)	
실험 3	
실험대 위	
2 mL 피펫 1개	
250 mL 눈금 실린더 1개	
클램프로 스탠드에 고정된 플래쉬 컬럼(Flash column) (유리 마개 포함) 1 개	
실험대 아래 장에 있는 상자	
TLC 판 2개 – 지퍼백에 들어 있는 TLC1과 TLC2	
TLC 전개용기(마개 포함) 1개	
모세관 6개	
100 mL 삼각플라스크 3개, 250 mL 삼각플라스크 1개	
50 mL 눈금실린더 1개	
플라스틱 마개가 달린 10 mL 부피 플라스크 1개	
경로 길이 1.0 cm UV–Vis 셀 2개	
어댑터가 달려 있는 가압용 고무구(bulb) 및 플라스틱 클립 1개	
2.0 mL 주사기 2개	
파스퇴르 피펫 6개 및 소형 벌브(bulb)	

시 약

		위험 정도	안전 수칙
실험1	미지 용액 (unknown solution) 100 mL	36 38	26 37 39
	지퍼백에 들어 있는 Eppendorf 튜브 속 덱스트린 (dextrin) 3개		
	다이클로로플루로레센 (Dichlorofluorescein) 지시약	36 37 38	26 36
	0.1 M* $AgNO_3$ 100 mL	8 22 34 50 53	26 45
	0.01 M* EDTA 100 mL	36	26
	pH 10 완충용액 (NH_3/NH_4Cl) 5 mL	10 23 24 34 50	9 16 26 33 36 37 39 45 61
	EBT 지시약	36 37 38	26

*정확한 값은 라벨에 적혀 있음

실험2	용액 A (Solution-A) H_3NBH_3, 29.5 mg을 10 mL 물에 녹인 용액	5	15
	용액 B (Solution-B) poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) 137.7 mg을 9 mL 물에 녹인 용액	26	26 36
	용액 C (Solution-C) Potassium tetrachloropalladate(II), $K_2[PdCl_4]$, 6.7 mg을 1 mL 물에 녹인 용액	36/38	26 37/39
실험3	Rxn RB 0.50 mmol 2,3-dibromo-1-ferrocenylpropan-1-one 과 교반자석		
	V1 1.0 mmol triethylamine 을 1.0 mL $CHCl_3$에 녹인 용액	11 20 21 22 35 38 40 48	3 16 26 29 36 37 39 45
	V2 1.0 mmol (R)-1-phenylethanamine을 0.5 mL $CHCl_3$에 녹인 용액	11 20 21 22 34 35 38 40 48	6 26 28 29 36 37 39 45
	SM TLC확인용 시작 물질 용액 (2,3-dibromo-1-ferrocenylpropan-1-one)		
	전개액 (ELUENT) 500 mL, heptane:ethyl acetate 3:2혼합물	11 20 22 36 66 67	16 23 29 33

위험 및 안전 수칙

위험 정도	R5	가열하면 폭발
	R8	가연성 물질과 접촉하면 화재 발생
	R10	가연성
	R11	높은 가연성
	R20	호흡하면 해로움
	R21	피부와 접촉하면 해로움
	R22	삼키면 해로움
	R23	호흡하면 유독
	R24	피부와 접촉하면 유독
	R26	호흡하면 매우 유독
	R34	화상 유발
	R35	심각한 화상 유발
	R36	눈에 자극
	R37	호흡기에 자극
	R38	피부에 자극
	R40	제한적 발암 효과
	R48	오래 노출될 때 건강에 심각한 손상
	R50	수중 생물에 매우 유독
	R53	수중 환경에 장기적으로 유해효과를 유발 가능
	R66	반복하여 노출되면 피부 건조 혹은 손상 유발 가능
	R67	증기가 졸음이나 어지럼증 유발
안전 수칙	S3	차가운 장소에 보관
	S9	환기가 잘 되는 장소에 용기를 보관
	S15	열을 피할 것
	S16	화기에서 멀리 보관
	S23	증기를 호흡하지 말 것
	S26	눈에 접촉되었을 때는 즉시 과량의 물로 씻고 진료를 받을 것
	S29	하수구에 버리지 말 것
	S33	정전기에 대하여 주의할 것
	S36	적절한 보호 의류를 입을 것
	S37	적절한 장갑을 사용할 것
	S39	눈과 얼굴 보호 장구를 사용할 것
	S45	사고가 나거나 상태가 안 좋을 때에는 즉시 진료를 받을 것(언제든지 라벨을 보일 것)
	S61	환경에 노출되지 않도록 할 것. 특별 지시/안전 수칙 자료를 참조할 것

상수와 공식

이상기체 방정식	$PV = nRT$
기체 상수	R = 8.314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 0.08205 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
섭씨 0도	273.15 K
비어-램버트(Beer-Lambert) 방정식	$A = \varepsilon bc$
1 atm = 760 torr = 1.01325×10^5 Pa	

주기율표

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											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 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

실험 1 염화물 혼합물의 분석

염화마그네슘 ($MgCl_2$)과 염화나트륨 (NaCl)만 포함된 용액의 조성은 다음과 같이 결정한다: 먼저 간접적인 침전 적정 방법을 통해 염화물의 전체 양을 결정하고, 그 다음에 착물형성 적정을 통해 마그네슘 이온의 양을 결정한다.

용액에 존재하는 염화이온의 양을 결정하는데 가장 많이 사용하는 방법은 파얀스(Fajans) 방법이다. 이 은적정법(argentometric procedure)에서, 용액에 존재하는 염화이온을 침전시키는 적정제(titrant)로 질산은($AgNO_3$)을 사용한다. 약한 유기산인 dichlorofluorescein을 흡착 지시약으로 사용하여 종말점을 결정한다. 종말점에 도달하기 전에는 용액에 존재하는 과량의 염화이온이 염화은 입자에 흡착하여 음전하를 띤다. 지시약 음이온은 염화은 입자 표면에 있는 음전하에 의해 반발하여 용액에 머물기 때문에 연두색을 띤다. 그러나 당량점 이후에는 염화은 입자에 은이온들이 흡착된다. 그래서 양으로 하전된 층이 형성되어 dichlorofluoresceinate이온들을 끌어들이면 분홍-빨간(pink-red) 색이 나타난다. 덱스트린(dextrin)은 염화은 입자들이 서로 뭉치지 않도록 안정화하는데 사용된다.

용액에 존재하는 마그네슘 이온의 양은 EDTA로 착물분석 적정을 하여 결정할 수 있다. EDTA는 여섯 자리 리간드로, 알칼리 금속 이온들을 제외한 모든 금속 이온들과 양이온의 전하에 상관없이 1:1 비율로 착물을 형성한다. EBT (Eriochrome Black T)는 EDTA 적정에 많이 사용되는 지시약이다. pH가 7.00보다 클 때, EBT는 금속 이온이 없는 용액에서 파란색을, 금속 이온과 결합하면 빨간색을 띤다.

이 실험에서 염화마그네슘과 염화나트륨을 포함하는 용액 중 염화물의 농도는 파얀스 방법으로, 마그네슘 이온의 농도는 EDTA 적정법으로 결정한다.

여기에 주어진 미지시료 용액 100 mL는 염화마그네슘과 염화나트륨을 녹여서 만든 것이다. 이 실험의 목적은 염화마그네슘과 염화나트륨의 농도를 g/100 mL단위로 결정하는 것이다.

A. 파얀스 방법에 의한 전체 염화물의 정량.

1. 10-mL 피펫으로 "미지 용액(unknown solution)" 라벨이 붙은 병에서 10.0 mL를 취하여 250-mL 삼각플라스크로 옮긴다. 여기에 증류수를 가하여 부피를 대략 100 mL로 만들어라.
2. "덱스트린(dextrin)" 라벨이 붙은 지퍼백 안에 있는 Eppendorf 튜브 중 하나를 꺼내 그 안의 모든 내용물을 삼각플라스크로 옮긴다.
3. Dichlorofluorescein 지시약 5방울을 넣어라.
4. 질산은 표준용액의 병에 적혀있는 정확한 농도를 기록하라.
5. 뷰렛 중의 하나를 질산은 표준용액으로 채운다.
6. 전체용액이 분홍-빨간색(pink-red)이 될 때까지 미지 용액(unknown solution)을 적정하라.
7. 사용한 질산은 용액의 부피를mL로 기록하라.

8. 적정을 반복할 때에는 사용했던 삼각플라스크를 사용하라. 이 경우에 삼각플라스크의 내용물을 수용성 폐기물 용기에 버리고 증류수로 두 번 헹군 다음 사용한다.

B. EDTA로 직접 적정에 의한 Mg^{2+}의 정량

1. 두 번째 뷰렛을 EDTA 표준 용액으로 채워라.
2. EDTA 표준 용액의 병에 적혀있는 정확한 농도를 기록하라.
3. 25-mL 피펫으로 "미지 용액(unknown solution)" 25.0 mL 를 취해 250-mL 삼각플라스크로 옮긴다. 여기에 증류수를 가하여 부피를 대략 100 mL로 만들어라.
4. 1-mL 피펫으로 pH 10 완충용액 (pH 10 buffer) 1.0 mL 를 가한다.
5. EBT 지시약 3~4 방울을 가한다.
6. 용액이 빨간색에서 파란색으로 변할 때까지 EDTA 표준 용액을 넣어 미지 용액(unknown solution)을 적정하라.
7. 사용한 EDTA 용액의 부피를 mL로 기록하라.
8. 적정을 반복할 때에는 사용했던 삼각플라스크를 사용하라. 이 경우에 삼각플라스크의 내용물을 수용성 폐기물 용기에 버리고 증류수로 두 번 헹군 다음 사용한다.

데이터 처리

1. 100 mL 미지 용액의 염화 이온(Cl^-) 양을 mmole단위로 결정하라.
2. 100 mL 미지 용액의 마그네슘 이온(Mg^{2+}) 양을 mmole 단위로 결정하라.
3. 미지 용액에 들어 있는 $MgCl_2$와 NaCl의 농도를 g/100 mL 단위로 계산하라.

실험 2 암모니아 보레인(ammonia borane)으로부터의 수소 제조

수소는 지속 가능한 에너지의 미래를 향한 길목에서 새롭고 친환경적인 청정 에너지원으로 고려되고 있다. 효율적이고 안전한 수소의 저장은 수소 경제에서 핵심 이슈 중 하나이다. 수소 화합물 가운데 고체 수소 저장 물질로 촉망받고 있는 물질이 암모니아-보레인($H_3N \cdot BH_3$)인데, 이것은 수소 함량이 높을 뿐만 아니라 연료 전지 작동 조건에서의 안정성 때문에 아주 많은 관심을 끌어 왔다. 암모니아 보레인은 식 (1)에 제시된 가수 분해를 통해 수소를 방출할 수 있다.

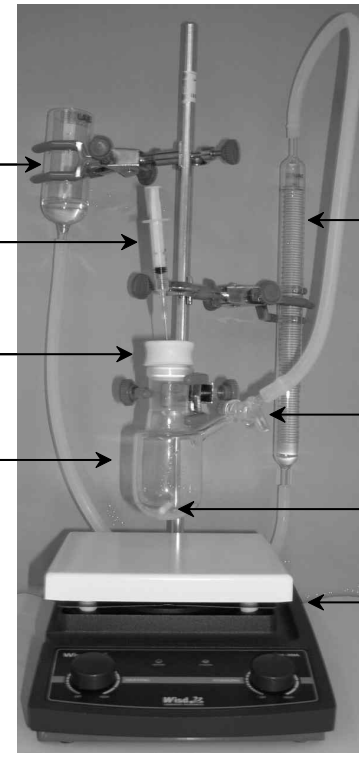
$$H_3N{\cdot}BH_3(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow NH_4BO_2(aq) + 3H_2(g) \qquad (1)$$

암모니아 보레인 수용액은 안정하고, 이것의 가수분해는 적당한 촉매가 있을 때만 일어난다. 최근 연구에 의하면 수용성 고분자에 의해 안정화된 팔라듐(0) 나노클러스터가 암모니아 보레인의 가수분해에 매우 활성이 큰 촉매임이 밝혀졌다. 팔라듐(0) 나노클러스터는 [poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid), PSSA-MA]가 존재할 때 암모니아 보레인에 의해 potassium tetrachloropalladate(II) [K_2PdCl_4]가 환원되어 바로 생성된다.

이 실험에서는 PSSA-MA를 포함하는 용액 중에서 K_2PdCl_4를 넣어주어 암모니아 보레인의 가수분해 촉매반응을 수행한다. 암모니아 보레인에 의해 환원될 K_2PdCl_4를 전촉매(precatalyst)로 사용하고, 이로부터 형성되는 팔라듐(0) 나노클러스터를 PSSA-MA로 안정화시킨다. 이들 나노클러스터가 암모니아 보레인 가수분해 반응의 촉매가 된다.

실험 장치 준비

1. 사진과 같이, 실험 장치가 지지대에 고정되어 있고, 눈금관이 Tygon 튜브에 의해 Schlenk 용기에 연결되어 있으며, Schlenk 용기에 교반자석이 들어있는지 확인하라.
2. 고무마개(septum)가 닫혀 있고 밸브가 열려 있는지 확인하라.
3. 벌브(bulb) 높이를 변화시켜 눈금관의 물높이를 0으로 맞춰라.
4. Schlenk 용기의 밸브를 잠가라.



[실험 장치]

암모니아 보레인의 가수분해

A. 촉매가 없는 경우

1. 깔때기를 이용하여 유리 바이알에 담긴 암모니아-보레인 용액(**Solution-A**) 전부를 Schlenk 용기로 옮겨 담아라.
2. 깔때기를 이용하여 유리 바이알에 담긴 고분자 용액(**Solution-B**)을 Schlenk 용기에 더하라.
3. Schlenk 용기를 고무마개로 막고, 600 rpm (교반기에 표시된 대로)으로 젓기 시작한 후, 눈금관에 연결된 밸브를 열어라. 이 시간을 0으로 하고 이 때의 물높이를 V_0로 기록하라. 타이머로 시간을 재기 시작하라.
4. 생성되는 기체의 전체 부피를 답안지의 주어진 표에 매 분마다 기록하라. 이를 10분 동안 계속하라. 타이머를 멈춰라.

B. 촉매가 있는 경우

1. 교반이 계속되는 동안 2.0 mL 주사기를 사용하여 유리 바이알에 있던 K_2PdCl_4 용액 (**Solution-C**) 전부를 취한 후 고무마개를 통해 Schlenk 용기 안으로 주입하라. 고무마개에 꽂힌 주사기는 실험하는 동안 그대로 두어라. 타이머로 시간을 재기 시작하라.
2. 생성된 기체의 전체 부피를 답안지의 주어진 표에 매 분마다 기록하라. 이를 10 분 동안 계속하라. 타이머를 멈춰라.

데이터 처리

A. 촉매가 없는 경우의 암모니아-보레인 반응

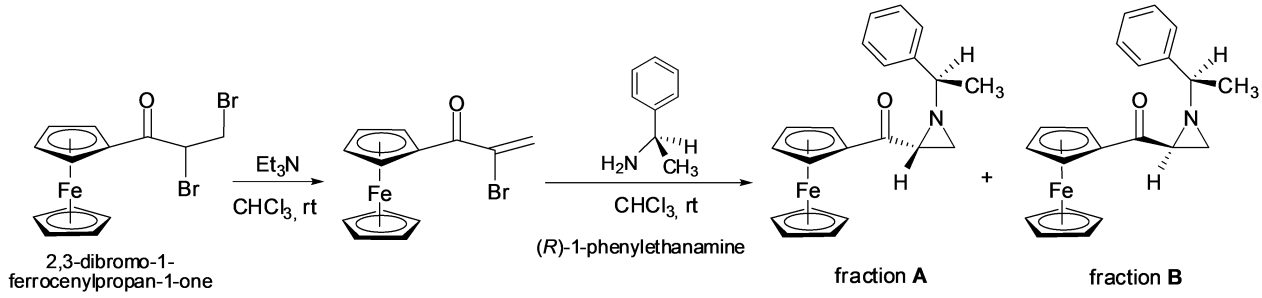
1. 시간에 대한 기체의 부피를 그래프 1에 그려라.
2. 발생한 기체의 부피를 $V_{uncatalyzed}$로 기록하라.

B. 촉매가 있는 경우의 암모니아-보레인 반응

1. 시간에 대한 기체의 부피를 그래프 2에그려라.
2. 25 ℃에서 97% (질량/질량)의 순도를 가진 29.5 mg의 암모니아 보레인으로부터 가수분해반응을 통하여 발생할 수 있는 수소 기체의 이론적 최대 몰수와 최대 부피(mL)를 계산하라. 이 때, 대기압은 690 torr이다.
3. 수행한 실험에서 수소의 발생 속도를 계산하라.
   i) 분당 H_2의 부피 (mL H_2/min)
   ii) 온도가 25 ℃라고 가정했을 때 분당 H_2의 밀리몰 수(mmol H_2/min). 이 때, 대기압은 690 torr이다.
4. 수행한 실험에서 팔라듐 1몰 당 수소 생성 속도를(mol H_2) · (mol Pd)$^{-1}$ · (min)$^{-1}$ 단위로 계산하라. 단, K_2PdCl_4의 순도는 98%(질량/질량)이다.

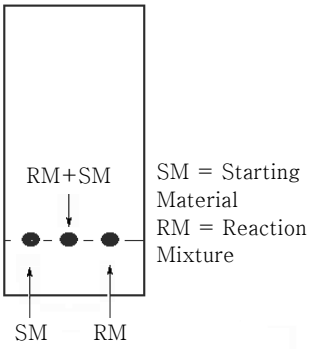
실험 3 부분입체이성질체 혼합물의 합성, 정제, 그리고 분리

자연계에는 당, 아미노산, 스테로이드처럼 많은 화합물들이 한 가지 광학이성질체 또는 한 가지 부분입체이성질체로 존재한다. 이들 중 일부는 생리활성이 있어 약으로 쓰이기도 한다. 그러므로 유기화합물의 비대칭 합성은 중요하다. 유기화합물의 비대칭 합성 방법 중의 하나로, 카이랄 리간드가 금속원자에 배위결합을 하고 있는 형태의 금속-촉매를 사용하는 경우가 있다. 이 실험에서는 두 개의 카이랄 리간드를 합성한다.

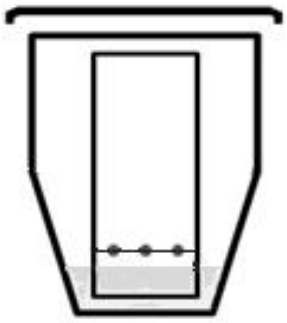


A. 합성

1. 0.50 mmol 2,3-dibromo-1-ferrocenylpropan-1-one이 들어있는 10 mL 크기 둥근바닥 플라스크(**Rxn RB**)에 바이알 1 (**V1**)에 들어있는 트라이에틸아민(triethylamine) 용액을 주사기를 사용하여 고무마개를 통해 주입하라.
2. 반응 혼합물을 상온에서 30분 동안 자석교반기를 사용하여 600 rpm의 속도(교반기에 표시된대로)로 교반하라.
3. 30분이 지나면 바이알 2 (**V2**)에 들어 있는 (*R*)-1-phenylethanamine 용액을 앞서 사용했던 주사기를 사용하여 고무마개를 통해 반응 플라스크로 옮겨라.
4. 이 혼합물을 상온에서 60분 동안 교반하라.
5. 60분이 지나면 자석 교반기를 끄고 아래와 같이 TLC 분석을 하라:
   i) 시작하기 전에 TLC 판을 점검하라. 손상된 TLC 판은 벌점 없이 교환할 수 있다.
   ii) 연필을 사용하여 TLC 판의 아래쪽에 [그림 1]처럼 시작선을 그려라.
   iii) **SM** 이라고 표시된 바이알에 들어있는 시작물질 용액을 사용하여 왼쪽에 두 번씩 점(spot)을 찍고 가운데에 두 번씩 점(spot)을 찍어라. 같은 TLC 판에다 [그림 1]처럼 반응 용기에서 취한 반응혼합물(**RM**)을 오른쪽에 한번, 가운데에 한번 점(spot)을 찍어라(각 샘플마다 다른 모세관을 사용하라).
   iv) 전개액(**ELUENT**)을 사용하여 TLC 전개용기에서 TLC를 전개하라. 전개 후 용매 끝선을 연필로 표시하라.
   v) TLC 판이 마르면 **TLC1**이라고 표시된 지퍼백에 TLC판을 넣어라.



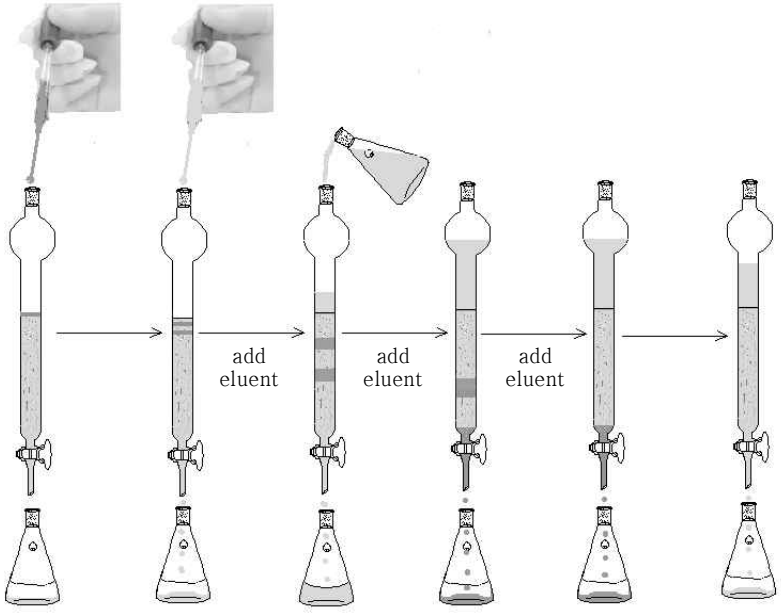
[그림 1] TLC 판



[그림 2] TLC 판이 전개용기에서 전개되고 있는 모양.

B. 플래쉬 컬럼 크로마토그래피

1. 유리 마개를 제거하고, 밸브를 열어 이미 들어 있는 전개액이 실리카겔 바로 위에 도달할 때까지 흘려라.
2. 밸브를 잠근 후 반응용기에 있는 반응 혼합물을 파스퇴르 피펫을 사용하여 플래쉬 컬럼 위쪽에 로딩하라([그림 3]).



[그림 3] 플래쉬 컬럼 크로마토그래피

3. 깨끗한 주사기를 사용하여 **ELUENT** 라고 표시된 병에서 전개액 0.5 mL를 취해 반응용기를 헹구어라. 이 헹군 용액을 앞서 사용했던 파스퇴르 피펫을 사용하여 컬럼에 로딩하라.
4. 밸브를 열어 용매가 실리카겔 바로 위에 도달할 때까지 흘려라.
5. 밸브를 막고 파스퇴르 피펫으로1.0 mL의 전개액를 넣어라. 밸브를 열어라. 전개액이 실리카겔 바로 위에 도달했을 때 밸브가

열려있는 상태에서 2-3 mL의 전개액을 천천히 넣어라.

6. 전개액을 더 넣어 컬럼을 채워라. 주의: 전개액을 더할 때 실리카겔이 흐트러지지 않도록 주의하라.
7. 빠른 정제를 위하여 가압용 고무구(pressure applying bulb)를 컬럼 위쪽에 연결하여 약간의 압력을 걸 수 있다. 주의: 이 때 너무 많은 압력이 걸리지 않도록 주의하라. 그리고 간간이 전개액을 넣어주어 실리카겔이 마른 상태가 되지 않도록 하라.
8. 주요 분취물 (fraction) **A**와 **B**를 얻는 것이 목적이다. 분취물 **A**전에 나오는 전개액이나 분취물 **A**와 **B**사이에 나오는 전개액은 유기폐기물 (**Organic Waste**) 폐기통에 버려라.
9. 첫 번째 주요 분취물(fraction) **A** 를 100 mL 삼각플라스크에 받아 fraction **A** 라고 표시하라.
10. 두 번째 주요 분취물(fraction) **B** 를 250 mL 삼각플라스크에 받아 fraction **B** 라고 표시하라.
11. 분취물 **B**를 다 모았으면 밸브를 잠가 더 이상 전개액이 흐르지 않도록 하라.

C. 분석

1. 또 다른 TLC 판의 왼쪽에 시작물질(**SM**)을 두 번씩 찍고, 가운데에 분취물 **A** 를 두 번씩 찍고, 오른쪽에 분취물 **B**를 다섯 번씩 찍은 후 전개하라. 전개 후TLC 판이 마르면 이를 **TLC2** 라고 표시된 지퍼백에 넣어라.
2. 50 mL 눈금실린더를 사용하여 분취물 **A** 의 부피를 측정하고 답안지에 그 부피를 적어 라.
3. 250 mL 눈금실린더를 사용하여 분취물 **B** 의 부피를 측정하고 답안지에 그 부피를 적어라.
4. 2 mL 피펫으로 분취물 **A**를 2.0 mL 취하여 10 mL 부피 플라스크(volumetric flask) 에 옮기고 전개액(**ELUENT**)을 넣어 총 부피가 10 mL가 되도록 묽혀라. 플라스크를 흔들어 균일하게 한 후 파스퇴르 피펫을 사용하여 UV-Visible 셀을 이 용액으로 채운다 (적어도 3/4이상). 감독관에게 450 nm에서의 흡광도 측정을 요청하여 그 결과를 그대로 답안지에 기록하라.
5. 새 파스퇴르 피펫으로 분취액 **B**를 취하여 다른 UV-Visible 셀을 채운다(적어도 3/4이상)(이 때에는 용액을 묽힐 필요가 없다). 감독관에게 450 nm에서의 흡광도 측정을 요청하여 그 결과를 그대로 답안지에 기록하라.

데이터 처리

1. TLC1판의 모양을 답안지에 그려라.
2. TLC2 판의 모양을 답안지에 그려라.
3. TLC2판에 나타난 점들(분취물 **A**, 분취물 **B**, 시작물질 **SM**)의 R_f 값들을 계산하여 기록하라.
4. 450 nm에서 **A**의 몰흡광계수 (molar extinction coefficient) ε는 404 L mol^{-1} cm^{-1}, **B**의 몰흡광계수는 400 L mol^{-1} cm^{-1}이다. 아래 값들을 계산하라:
   i) 시작물질에 대한 **A**의 퍼센트 수율.
   ii) 시작물질에 대한 **B**의 퍼센트 수율.