

40 회 국제 화학
올림피아드

이론 문제

2008 년 7 월 17 일

부다페스트, 헝가리

유의사항

- 각 페이지에 이름과 학생코드를 쓰시오.
- 문제 풀이 시간은 5 시간이며, 시작(START) 하라고 하면 시작 합니다.
- 제공되는 펜과 계산기만 사용해야 합니다.
- 모든 답안은 답안지의 박스 내에 기술해야 하며, 그 외 다른 곳에 쓰여진 것은 채점되지 않습니다. 연습장이 필요하면 종이 뒷면을 사용하십시오.
- 필요하면 답안지 박스 내에 상세한 계산 과정을 쓰시오. 복잡한 문제에 대해서 정답만 쓴 경우에는 점수를 받지 못합니다.
- 시험을 마치면 답안지를 제공한 봉투에 넣습니다. 단 봉하지 마십시오.
- 종료(STOP) 하라고 하면 즉시 멈춥니다. 3 분 이상 지체하면 시험이 취소됩니다.
- 감독관이 허락할 때까지 자리를 떠나지 마십시오.
- 시험지는 26 페이지 입니다.
- 번역판이 불분명할 시에 공식 영문판을 요청할 수 있습니다.

상수와 공식

Avogadro 상수:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	이상기체 방정식:	$pV = nRT$
기체상수:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbs 에너지:	$G = H - TS$
Faraday 상수:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Planck 상수:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernst 방정식:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
빛의 속도:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	광자 에너지:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
섭씨 영도의 절대온도:	273.15 K	Lambert-Beer 법칙:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

평형상수 계산에서 모든 농도는 1 mol/dm³의 표준농도에 대한 값이다. 모든 기체는 이상기체로 간주한다.

Periodic table with relative atomic masses

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 72.64	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 -	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	57-71 -	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 -	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 -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	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
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

문제 1

6% of the total

1a	1b	1c	1d	문제 1
4	2	8	8	22

한 가지 산의 묶은 수용액을 담아둔 병의 라벨이 찢어져서 농도만 보였다. 가까이 있는 pH 미터로 수소이온농도를 측정해보니 라벨의 값과 일치하였다.

- a) 용액을 10 배로 묽혔을 때 pH가 한 단위(one unit) 변하였다면, 이 용액 속에 들어 있을 가능성이 있는 네 가지 산의 화학식을 쓰시오.

--	--	--	--

- b) 이 묶은 용액에 황산이 들어있을 가능성이 있는가?

황산: $pK_{a2} = 1.99$

예 아니오

만약 황산이 들어 있다면 pH를 계산하거나 (대략적인 값을 쓰고) 계산과정을 보이시오.

pH:

성명:

코드: KOR-

c) 이 용액에 아세트산이 들어있을 가능성이 있는가?

아세트산: $pK_a = 4.76$

예 아니오

만약 아세트산이 들어 있다면 pH를 계산하거나 (대략적인 값을 쓰고) 계산과정을 보이시오.

pH:

- d) 이 용액에 EDTA (에틸렌디아민테트라아세트산)가 들어있을 가능성이 있는가?
합리적인 근사를 사용해도 좋다.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

예 아니오

만약 EDTA가 들어 있다면 이 용액의 농도를 계산하시오.

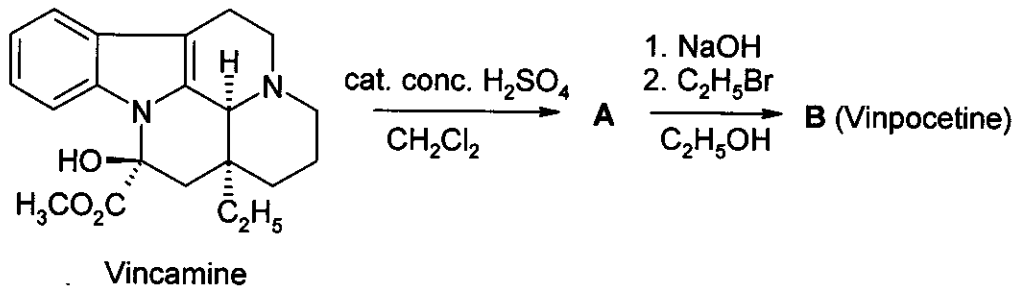
EDTA:

문제 3

6% of the total

3a	3b	3c	문제 3
4	8	2	14

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) 은 헝가리에서 개발된 가장 잘 팔리는 약물 중의 하나이다. 이 약물은 포도나무인 *vinca minor* 에서 분리되는 천연물 전구체, (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$) 으로부터 합성된다. (+)-vincamine 을 vinpocetine 으로 전환하는 두 단계 반응이 아래에 나와있다.



모든 화합물(A – F)은 거울상적으로 순수한 화합물(enantiomerically pure compound)이다.

- A 의 원소 조성: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B 는 3 개의 다른 입체이성질체(3 other stereoisomers)를 갖는다.

a) 중간체 A 와 vinpocetine(B)의 구조를 제안하시오.

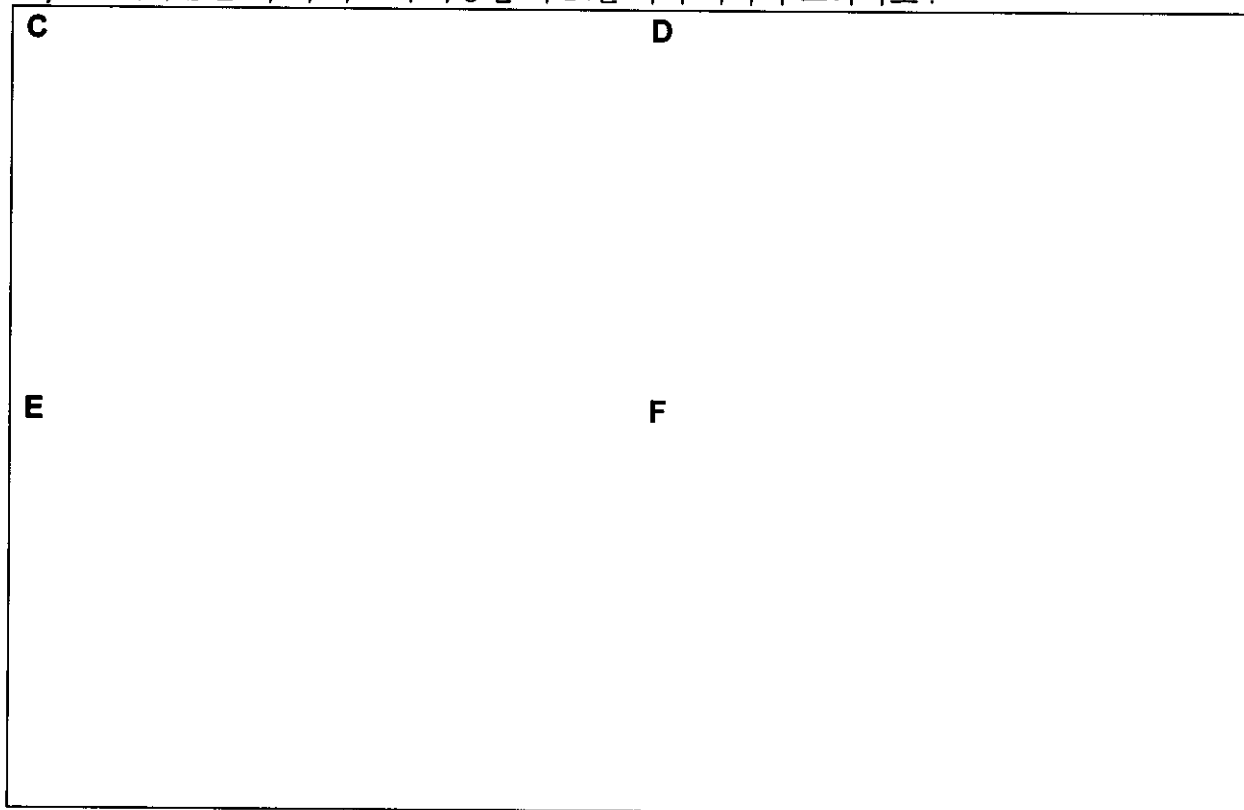
A	B
---	---

약물의 물질대사 자료는 약물설명서의 많은 부분을 차지한다. Vinpocetine(B)으로부터 각각 4 개의 주요 대사물질 (metabolite)이 생성된다: C 와 D 는 가수분해(hydrolysis) 또는 물침가반응(hydration)에 의해서 생성되고, E 와 F 는 산화가 진행된 생성물이다.

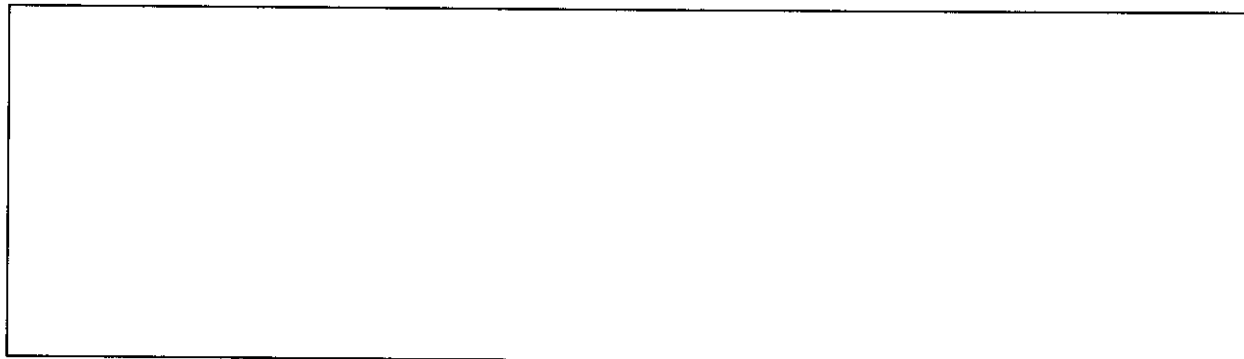
힌트:

- 대사물질의 산성도는 $C \gg E \gg D$ 이다. **F** 는 산성을 띠는 수소를 갖지 않는다.
- **C** 와 **E** 는 각각 3 개의 다른 입체이성질체, 그리고 **D** 와 **F** 는 각각 7 개의 다른 입체이성질체를 갖는다.
- **F** 는 다섯 개의 고리를 갖는 zwitterion 이고, **E** 와 동일한 원소분석 결과를 갖는다: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- **B** 로부터 **E** 의 형성은 친전자 반응 패턴을 따른다.
- **B** 로부터 **D** 의 형성은 위치(regio-) 및 입체 (stereo-) 선택적이다.

b) 대사물질 **C, D, E, F** 의 가능한 구조를 각각 하나씩 그리시오!



c) 대사물질 **D** 가 위치선택적으로 생성되고 특히 다른 위치이성질체(regioisomer)가 생성되지 않음을 동시에 설명할 수 있는 **B** 의 공명구조를 그리시오.



문제 4

6% of the total

4a	4b	4c	4d	4e	문제 4
6	2	6	8	6	28

옥시레인(에폭사이드; oxirane, epoxide) 작용기의 주된 변환은 고리열림 반응이다. 이 반응은 다양한 방법으로 실행될 수 있다.

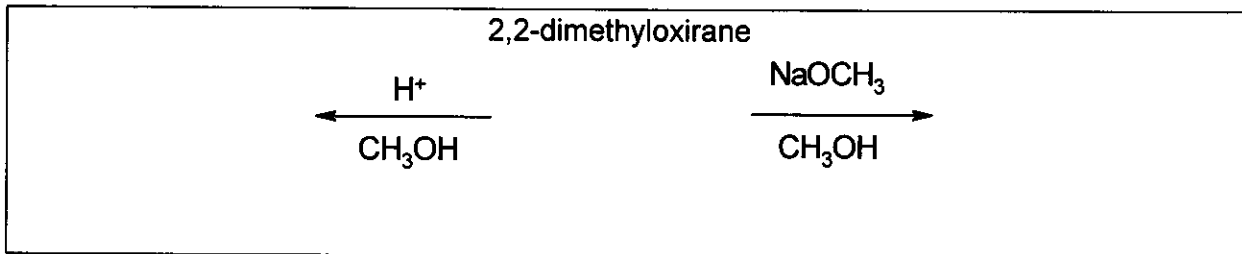
고리열림반응은 산 촉매하에서 양이온-성질(cation-like)을 갖는 화학종을 거쳐서 진행된다. 치환된 옥시레인의 경우에 고리열림(C-O 결합 끊어짐)의 방향은 중간체인 양이온의 안정도와 관계된다. 중간체인 양이온이 더 안정할수록 그 양이온이 더 잘 생성된다. 그러나, (평면구조를 갖는) 열린 양이온은 3 차(tertiary), 벤질(benzy), 알릴(allyl) 양이온인 경우에만 생성된다.

염기 촉매하에서는 입체장애가 적은 C-O 결합이 대부분 끊어진다.

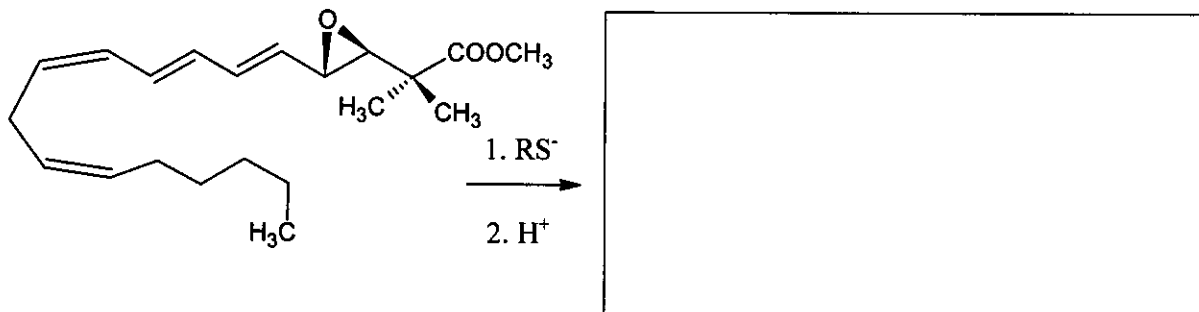
모든 문제를 풀 때 입체화학을 항상 생각하시오. 필요하다면 입체화학을 표시하기 위하여 \leftarrow \rightarrow 의 결합기호만 사용하고, 다른 기호는 사용하지 마시오.

a) 2,2-Dimethyloxirane (1,2-epoxy-2-methylpropane)의 구조를 그리시오. 이 물질이 낮은 온도 및 아래의 촉매조건에서 메탄올(methanol)과 반응할 때 생기는 주 생성물을 그리시오:

- (i) 황산
- (ii) NaOCH₃



b) 아래 류코트라이엔(leukotriene) 유도체의 에폭사이드 고리가 thiolate(RS⁻)와 반응하여 열릴 때 예상되는 주 생성물의 구조를 그리시오.



다양한 산성(acidic)의 다공성 알루미노규산염(aluminosilicate)들을 알킬 옥시레인 변환반응의 촉매로 사용할 수 있다. 고리열림 반응 이외에, 고리생성 이합체화(cyclic

성명:

코드: KOR-

dimerization) 반응이 주로 진행되어 1,4-dioxane(1,4-위치에 산소가 있는 6 각고리 포화화합물) 유도체가 주로 생성됨을 발견하였다.

- c) 출발물질이 (S)-2-methyloxirane ((S)-1,2-epoxypropane)일 때 생성될 가능성이 가장 큰 1,4-dioxane 유도체(들)의 구조(들)을 그리시오. 출발물질의 구조도 함께 그리시오.

(S)-2-methyloxirane

생성물

- d) 출발물질이 (R)-1,2-epoxy-2-methylbutane ((R)-2-ethyl-2-methyloxirane)일 때 치환된 1,4-dioxane 유도체(들)의 구조(들)을 그리시오. 출발물질의 구조도 함께 그리시오.

(R)-1,2-epoxy-2-methylbutane:

- e) 출발물질이 racemic 1,2-epoxy-2-methylbutane (2-ethyl-2-methyloxirane)일 때 치환된 1,4-dioxane 유도체(들)의 구조(들)을 그리시오.

문제 5

7% of the total

5a	5b	문제 5
67	33	100

A와 **B**는 흰색의 결정성 화합물이다. 둘 다 물에 매우 잘 녹으며, 적당히 가열해도(200 °C까지) 아무 변화가 없지만 더 높은 온도에서는 둘 다 분해된다. 만약 **A** 20.00 g의 수용액(이것은 약간 염기성임, $\text{pH} \approx 8.5-9$)을 **B** 11.52 g의 수용액(이것은 약간 산성임, $\text{pH} \approx 4.5-5$)에 첨가하면 흰색 침전 **C**가 생기는데, 여과, 세정, 건조 후 질량은 20.35 g이다. 여과액은 근본적으로 중성이며, 산성화된 KI 용액과 반응시키면 용액이 갈색으로 변하는 반응(brown colour reaction)이 일어난다. 여과액을 끓이면 아무 것도 남지 않고 증발된다.

공기가 없는 상태에서 **A**를 가열하면 흰색 고체 **D**가 얻어진다. **D**는 물과 발열 반응하여 무색의 용액을 만든다. 이 용액을 열린 용기(open container)에 보관하면 흰색 고체 **E**가 천천히 침전되고 물이 남는다. 상온에서 고체 **D**를 공기 중에 오래 노출시켜도 고체 **D**는 역시 **E**로 변한다. 그러나 공기 중에서 **D**를 500 °C로 가열하면 다른 흰색의 물질 **F**가 생성되는데, **F**는 물에 거의 녹지 않으며, **F**의 질량은 같은 양의 **D**로부터 생기는 **E**의 질량의 85.8%이다. **F**를 산성화된 KI 용액과 반응시키면 용액이 갈색으로 변하는 반응(brown colour reaction)이 일어난다.

E는 **D**로 다시 되돌아갈 수 있으나 이렇게 되려면 1400 °C 이상에서 연소시켜야 한다. **B**와 **D**가 물에서 반응하면 독특한 냄새가 나면서 침전 **C**가 생긴다.

a) 물질 **A-F**의 화학식을 쓰시오.

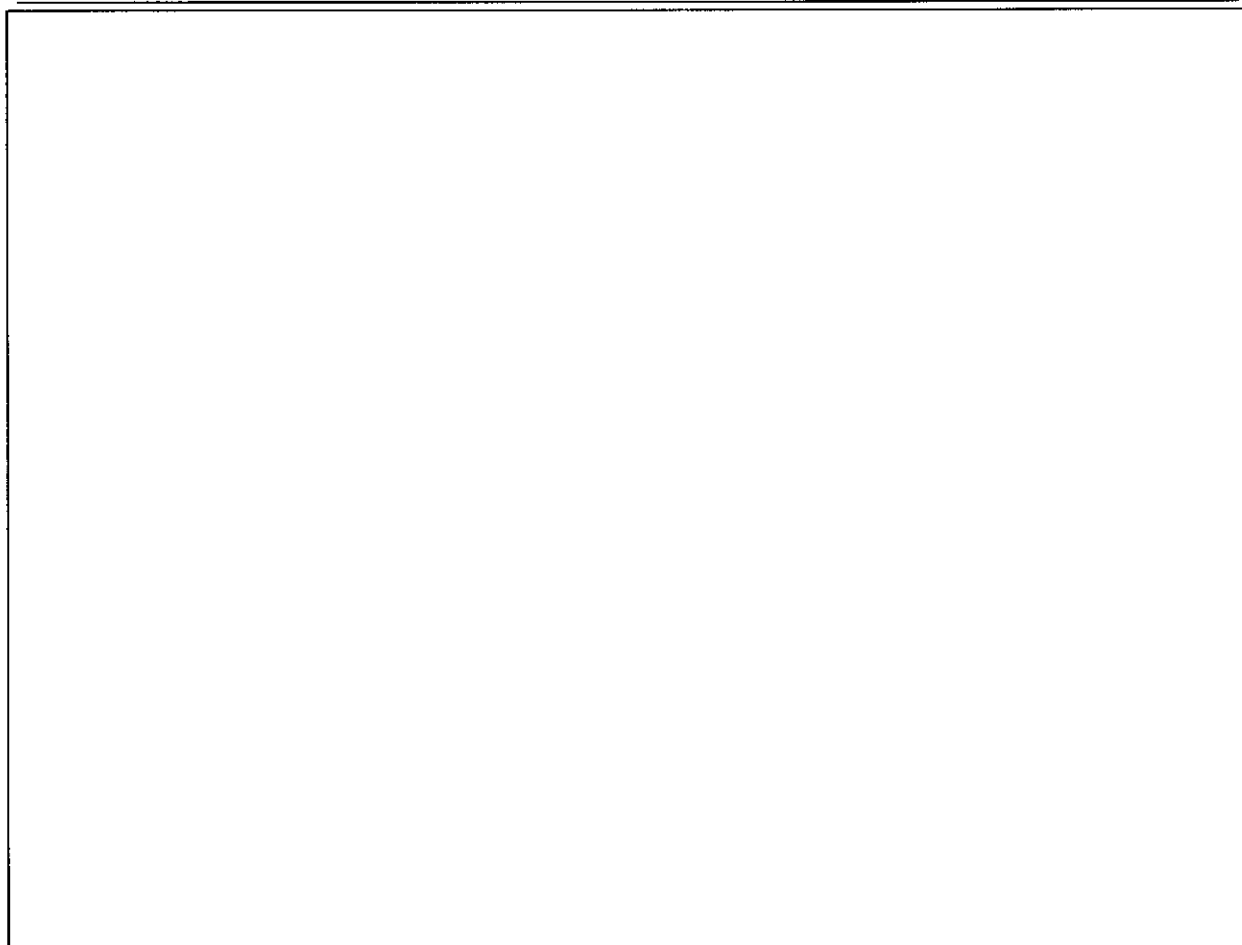
A	B	C
D	E	F

b) 위 문제에서 언급된 모든 반응에 대한 계수를 맞춘 균형 반응식을 쓰시오. (**B**의 열분해 반응식은 쓸 필요없다.)

반응식:

성명:

코드: KOR-



문제 6

7% of the total

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	문제 6
3	5	3	6	6	12	10	45

어는점 근처의 물 속으로 염소기체를 불어넣으면 깃털 같은 녹색의 고체 침전물이 생긴다. 메탄이나 영족기체와 같은 다른 기체들의 경우도 비슷한 침전물이 생긴다. 이런 물질들은 매우 흥미로운데, 그 이유는 다른 천연 가스 매장량에 비해 메탄 하이드레이트(methane-hydrate)라는 물질이 엄청난 양으로 자연계에 존재하는 것으로 추정되기 때문이다.

이러한 침전물들의 구조는 서로 관련이 있다. 어는점 바로 위에서 물 분자는 수소 결합 구조를 형성한다. 수소 결합을 하고 있는 물의 구조 속에 있는 비교적 큰 공동(cavity)에 기체 분자들이 채워져서 소위 클라쓰레이트(clathrate)를 형성하면서 이러한 구조가 안정화된다.

염소 및 메탄 클라쓰레이트들의 결정은 동일한 구조를 지니고 있다. 이들 구조의 주된 특징은 20 개의 물 분자에 의해 만들어지는 12 면체(dodecahedra)이다. 결정의 단위세포(unit cell)는 거의 구형인 이들 12 면체 물질들이 체심입방 배열(body-centered cubic arrangement)을 하는 것으로 여겨진다. 12 면체는 단위세포의 면(faces)에 있는 추가적인 물 분자로 연결되어 있다. 단위세포의 각 면에는 2 개의 물 분자가 있다. 단위세포의 각 변의 길이는 1.182 nm 이다.

이 구조에는 두 가지 유형의 공동(cavity)이 있는데, 한 유형(A)은 12 면체 내부에 있는 공동이다. 또 다른 유형(B)은 단위세포에 6 개가 존재하며, A 유형의 공동보다 크다.

a) 1 개의 단위세포에는 A 유형의 공동이 몇 개 있는가?

b) 1 개의 단위세포에는 물 분자가 몇 개 있는가?

c) 만약 공동(cavity) 마다 손님 분자(guest molecule)가 하나씩 들어 있으면 손님 분자 개수에 대한 물 분자 개수의 비(ratio)는 얼마인가?

d) 메탄 하이드레이트는 0-10 °C 사이의 온도에서 위 문제 c)에 있는 구조를 나타내면서 생성된다. 이 클라쓰레이트의 밀도는 얼마인가?

성명:

코드: KOR-

밀도:

- e) 염소 하이드레이트의 밀도는 1.26 g/cm^3 이다. 이 결정에서 손님 분자 개수에 대한 물 분자 개수의 비는 얼마인가?

비(Ratio):

완벽한 염소 하이드레이트에서는 어떤 유형의 공동이 채워져 있겠는가? 1 개 또는 그 이상을 고르시오.

약간의 A 약간의 B 모든 A 모든 B

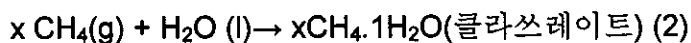
공유 반지름은 원자들이 공유 결합되어 있을 때의 원자 거리(atomic distance)를 반영하고 있다. 비결합 또는 반데르발스 반지름은 원자들이 공유결합을 하고 있지 않을 때(딱딱한 구(hard spheres)로 간주하고) 원자 크기(atomic size)를 측정한 값이다.

원자	공유반지름 (pm)	비결합반지름 (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

- f) 이 원자들의 공유 및 비결합 반지름에 근거해서, 메탄 또는 염소가 들어 갈 수 있는 각각의 공동(cavity)의 평균반지름에 대한 최소 및 최대값을 구하시오. 그렇게 추정된 과정을 설명하시오.

$< r(A) < \qquad \qquad < r(B)$

다음 과정을 고려해 보자



- g) 4 °C에서 위의 화살표 방향으로 일어나는 반응과 관련된 다음 열역학적 양의 부호는 무엇인가? -, 0, +로 나타내시오.

	부호
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

문제 7

8% of the total

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	문제 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

디티오산이온($S_2O_6^{2-}$)은 반응성이 비교적 낮은 무기이온이다. 이 이온은 얼음으로 냉각시킨 물 속에 이산화황 기체를 풀어넣어 기포를 발생시키면서 이산화망간을 조금씩 첨가하여 만들 수 있다. 이러한 환경에서 디티오산이온과 황산이온이 생성된다.

a) 두 가지 반응에 대한 계수를 맞춘 균형 화학반응식을 쓰시오.

반응이 완결된 후, 황산이온이 완전히 침전될 때까지 혼합 용액에 $Ba(OH)_2$ 를 첨가한다. 그리고 나서 Na_2CO_3 를 첨가한다.

b) Na_2CO_3 를 첨가하였을 때 일어나는 반응의 계수를 맞춘 균형 화학반응식을 쓰시오.

용매를 일부 증발시켜 디티오산나트륨을 재결정한다. 생성된 결정은 물에 쉽게 녹고 $BaCl_2$ 용액과 반응시켜도 침전이 생기지 않는다. 이 고체를 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하면 14.88 %의 질량 감소가 관찰된다. 이 때 얻어진 하얀 가루 시료는 물에 녹고, $BaCl_2$ 용액과 반응시켜도 침전이 생기지 않는다. 한편 처음 얻어진 결정 시료를 수 시간 동안 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하면 41.34 %의 질량감소가 일어난다. 이 때 얻어진 하얀 가루 시료는 물에 녹고 $BaCl_2$ 용액과 반응하면 침전이 생긴다.

c) 생성된 결정의 화학식을 쓰고, 두 가지 가열과정에서 일어나는 반응의 계수를 맞춘 균형 화학반응식을 각각 쓰시오.

화학식:

반응식 ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

반응식 ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

성명:

코드: KOR-

디티오산이온은 열역학적으로 꽤 좋은 환원제이지만 상온에서 용액내의 산화제와 반응하지 않는다. 그러나 75 °C 산성용액에서는 산화될 수 있다. 브롬을 산화제로 사용하는 반응에 대하여 일련의 반응속도 실험을 하였다.

d) 브롬과 디티오산이온 사이에 일어나는 반응의 계수를 맞춘 균형화학반응식을 쓰시오.

75 °C 에서, 다음과 같은 여러 번의 실험을 통하여 반응의 초기속도(v_0) 를 결정하였다.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

e) Br_2 , H^+ , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 각각에 대한 반응의 차수, 실험 속도식, 속도상수의 크기와 단위를 결정하시오.

Br_2 의 반응차수: H^+ 의 반응차수: $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 의 반응차수:

실험 속도식:

속도상수(k):

염소, 브롬산이온, 과산화수소, 중크롬산이온을 산화제로 사용하여 75°C 에서 비슷한 실험을 하였다. 이들 반응의 속도식은 앞의 브롬을 사용한 반응과 유사하였다. 속도상수의 단위는 모두 같고 그 값은 2.53×10^{-5} (Cl_2), 2.60×10^{-5} (BrO_3^-), 2.56×10^{-5} (H_2O_2), 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 이었다.

산성의 디티오산나트륨 용액에서 산화제 없이 실험을 수행하였다. UV 흡수분광광도계를 사용하여 반응 과정을 조사하였더니 275 nm 근처에서 새로운 흡수띠가 천천히 나타났다. 반응생성물로 비록 황산수소이온(hydrogen sulphate ion)이 검출될 수 있긴 하지만, 황산수소이온은 200 nm 이상의 빛은 흡수하지 않는다.

- f) 새로운 흡수띠에 해당하는 주된 화학종의 화학식을 쓰고, 산화제가 없는 상황에서 일어나는 화학반응에 대하여 계수를 맞춘 균형반응식을 쓰시오.

화학종의 화학식:

균형반응식:

초기농도가 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]=0.0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4]=0.70 \text{ mol/dm}^3$ 이고 온도가 75 °C 인 반응조건에서 275 nm 에서의 흡광도를 측정하는 실험을 하였다. 실험으로부터 반응의 반감기는 10 시간 45 분이고 반응속도식은 유사 1 차 반응임을 알았다.

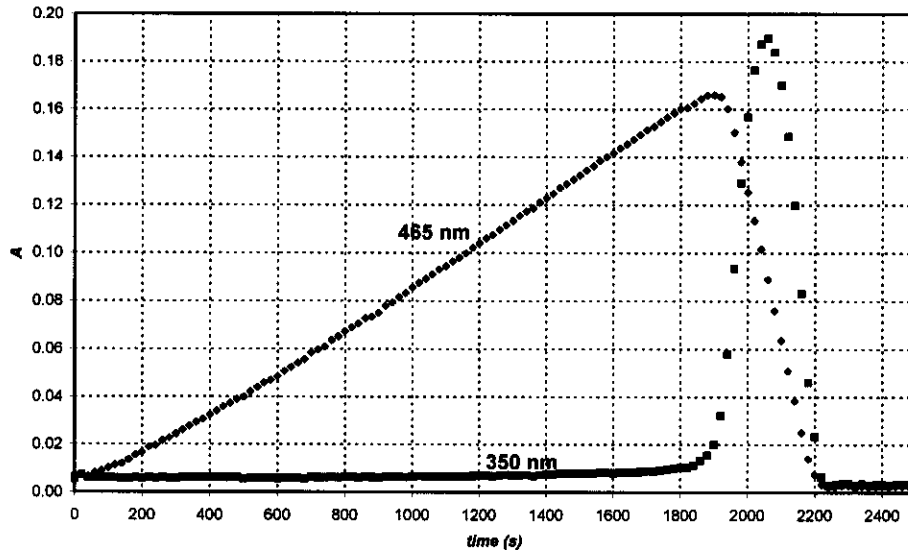
- g) 반응의 속도상수를 계산하시오.

k:

산화제를 사용하는 반응의 속도결정단계에 대하여 계수를 맞춘 균형반응식을 제시하시오.

속도결정단계 반응식:

과요오드산이온(수용액에서 H_4IO_6^- 형태로 존재)을 산화제로 사용하여 디티오산이온과 반응시키면 그래프에 나타낸 것처럼 서로 다른 두 파장에서 2 개의 반응속도 커브가 얻어진다. 초기농도는 $[\text{H}_4\text{IO}_6^-]=5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]=0.0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4]=0.728 \text{ mol/dm}^3$ 이다. 465 nm 에서는 I_2 만 흡수하고, 몰흡광계수는 $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 350 nm 에서는 I_3^- 만 흡수하고, 몰흡광계수는 $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 광경로길이는 0.874 cm 이다.



h) 465 nm 커브의 흡광도가 증가하는 영역에서 일어나는 반응의 계수를 맞춘 균형화학반응식을 쓰시오. 또한 465 nm 커브의 흡광도가 감소하는 영역에서 일어나는 반응의 계수를 맞춘 균형화학반응식을 쓰시오.

증가영역:

감소영역:

465 nm 커브에서 흡광도가 최대가 되기까지 걸리는 시간을 계산하시오.

t_{max} :

465 nm 커브에서 흡광도가 증가하는 영역의 기울기에 대한 흡광도가 감소하는 영역의 기울기의 비를 예측하시오.

기울기의 비:

문제 8

7 % of the total

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	문제 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

아주 똑똑한 학생인 Z 양의 연구과제는 새로 만든 리간드와 모든 란탄족(III) 이온과의 착물형성을 측정하는 것이었다. 어느 날 Ce(III)와 착물형성능력이 특히 나쁜 어느 리간드와의 착물형성을 UV-vis 흡수 분광광도계로 관찰하고 있었는데, 12 시간이 걸린 실험의 마지막에 밀폐용기 안에 약간의 작은 기포가 생성된 것을 관찰하였다. 리간드의 존재 때문에 기포가 생성된 것이 아니라는 것을 알고는 산성화된 CeCl₃ 용액으로 실험을 계속하였다. 분광광도계의 전원을 켜지 않고 용액을 분광광도계 안에 두면 기포는 생기지 않았다. 다음, Z 양은 작은 석영 플라스크에 염화이온 선택성 전극을 담그고 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 분광광도법 측정을 하였다. 두 가지 다른 농도의 NaCl 용액을 사용하여 염화이온 선택성 전극을 보정하여 다음의 결과를 얻었다:

C _{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) 전압 값(E)에 기반하여 미지시료의 염화이온 농도를 계산하는 식을 쓰시오.

[Cl⁻] =

Z 양은 295 nm 에서 Ce³⁺의 몰흡광계수($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)와 Ce⁴⁺의 몰흡광계수($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)도 측정하였다.

- b) CeCl₃가 들어있는 용액의 흡광도(A)를 295 nm 에서 측정하여, 이 흡광도(A)로부터 Ce³⁺의 농도를 계산하는 식을 쓰시오 (큐벳 경로 길이: 1.000 cm).

[Ce³⁺] =

Z 양은 0.0100 mol/dm³ CeCl₃와 0.1050 mol/dm³ HCl 을 함유하는 용액을 준비하고 석영램프를 켜서 실험을 시작하였다. HCl 은 295 nm 에서 흡수하지 않는다.

- c) 예상되는 초기 흡광도와 전압은 각각 얼마인가?

A_{295nm} =

E =

성명:

코드: KOR-

정량실험을 하기 전에 Z 양은 생성된 기체를 조심스럽게 중성화된 메틸오렌지(산-염기 및 산화-환원 지시약) 용액 속에 수집하였다. 기포가 용액 속으로 들어가는 것은 보았지만 하루가 지나도 색깔이 변하거나 얼어지지 않았다.

- d) 이 실험의 결과를 볼 때 존재할 수 없는 두 가지 기체의 화학식을 쓰시오. 이 기체들은 빛을 쬐여준 시료를 구성하는 원소(들)로 이루어져 있다.

정량실험을 하는 동안에 Z 양은 주기적으로 흡광도와 전압 값을 기록하였다. 분광광도법 측정값의 불확정도는 ± 0.002 이고 전압 측정값의 정확도는 ± 0.3 mV 이다.

시간(분)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e) Ce^{3+} , Cl^- , 및 H^+ 의 농도가 변화하는 평균속도를 대략적으로 쓰시오.

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

다음 날 Z 양은, 5 cm 길이의 석영 광반응기에 이전에 사용한 것과 같은 산성 CeCl_3 용액을 채우고 세기가 0.0500 W 인 강한 단색광(254 nm) 을 통과시켜 흡광도를 측정하였다. 또 254 nm 에서 Ce^{3+} 의 흡광계수($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 를 측정하였다.

- f) 이 실험에서 몇 %의 빛이 흡수되는가?

이 장치를 사용하여 그녀는 먼저 기체를 건조관 속으로 통과시켜 미량의 수증기를 제거한 다음, 부피가 68 cm^3 인 밀폐용기 안으로 들어가게 하였다. 이 용기에는 고정밀 압력계와 점화기가 장착되어 있었다. 그녀는 먼저 이 용기를 102165 Pa 의 압력으로 건조한 Ar 기체로 채우고 램프를 켜다. 18.00 시간 후 압력은 114075 Pa 에 도달하였다. 장치의 온도는 22.0°C 였다.

성명:

코드: KOR-

g) 용기 안에 수집된 기체 물질의 양을 계산하시오.

n 기체:

이 시점에서 Z 양은 램프를 끄고 점화 버튼을 눌렀다. 용기의 온도가 처음 온도로 냉각되었을 때 최종 압력은 104740 Pa 였다.

생성되어 수집된 기체(들)의 화학식(들)을 쓰고, 빛을 쬐일 때 일어나는 화학반응의 계수를 맞춘 균형 반응식을 쓰시오.

기체(들):

반응:

h) 점화하기 전에 24 시간 동안 용기를 채웠다면 점화 후 최종 압력은 얼마이겠는가?

$p =$

i) Ce(III) 용액 내 생성물 생성의 양자 수율을 계산하라.

양자 수율:

문제 9

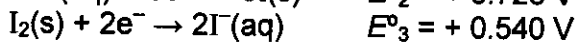
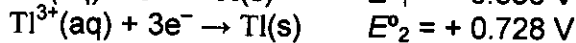
6 % of the total

9a	9b	9c	9d	문제 9
12	21	15	9	57

탈륨은 두 가지 다른 산화상태, Tl^+ 와 Tl^{3+} 로 존재한다.

요오드화 이온은 수용액 속에서 요오드와 결합하여 삼요오드화 이온(I_3^-)을 형성할 수 있다.

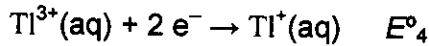
몇 가지 관련 반응의 산화-환원 전위는 다음과 같다:



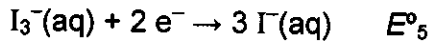
반응 $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ 의 평형상수 $K_1 = 0.459$ 이다.

이 문제를 푸는 동안 $T=25^\circ\text{C}$ 를 사용하시오.

a) 다음 반응의 산화-환원전위를 계산하시오:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) 한 개의 탈륨이온과 음이온으로 구성된 이론적으로 가능한 모든 중성 화합물의 실험식을 쓰시오. 단, 음이온은 임의의 수의 요오드화 이온과 삼요오드화 이온을 모두 또는 어느 한 쪽만(and/or) 포함한다.

두 가지 다른 화합물을 나타내는 실험식이 하나 있다. 어느 것인가?

표준 산화환원전위에 근거하여 볼 때, 위에서 언급한 두 가지 이성질체 중 어느 것이 표준조건에서 더 안정한가? 요오드화탈륨의 다른 이성질체의 이성질화 반응식을 쓰시오.

더 안정한 이성질체:

이성질화 반응식:

착물형성이 일어나면 이 평형이 이동할 수 있다. 반응 $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ 의 누적(cumulative) 착물형성상수 $\beta_4 = 10^{35.7}$ 이다.

- c) 더 안정한 요오드화탈륨 이성질체의 용액에 과량의 KI 를 첨가했을 때 일어나는 반응의 반응식을 쓰시오. 이 반응의 평형상수를 계산하시오.

반응:

K_2 :

더 안정한 이성질체의 용액에 센 염기 시약을 첨가하니 검은 색 침전물이 관찰되었다. 침전에 함유된 물을 제거하고 남은 물질은 질량퍼센트로 89.5%의 탈륨을 함유한다.

- d) 이 화합물의 실험식은 무엇인가? 계산과정을 쓰시오. 이 화합물이 생성되는 반응의 계수를 맞춘 균형 반응식을 쓰시오.

성명:

코드: KOR-

화학식:

반응식: