

2024년 도쿄대학 화학 (2과목 150분)

1. 다음 I, II의 각 물음에 답하시오. 필요한 경우 아래 값을 이용하시오.

원소	H	C	O	Na	S
원자량	1.0	12.0	16.0	23.0	32.1

액체의 종류	물	에탄올	벤젠	다이에틸 옥살산
끓는점	100℃	78℃	80℃	185℃

I 다음 글을 읽고 물음 A~F에 답하시오.

①옥살산 이수화물  $\text{HOOC}-\text{COOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 에탄올로부터 다이에틸 옥살산을 얻기 위해 아래 실험을 시행하였다. 플라스크에 고체 옥살산 이수화물 42.0g을 넣고, 에탄올 100mL와 벤젠 140mL를 가하여 옥살산 용액을 제조하였다. 다음으로 진한 황산 0.50mL와 끓임쪽을 가해 그림 1-1에 보이는 실험장치에 반응액이 계속 끓도록 가열해 충분한 시간 동안 반응이 일어나도록 했더니, 목적인 다이에틸 옥살산을 얻을 수 있었으나 ②에스터화를 완전히 진행시킬 수는 없었다.

그래서 같은 양의 시약을 이용해 그림 1-2에 보이는 개량된 실험장치를 준비해 같은 실험을 진행했더니, 에탄올, 벤젠과 물이 증발하여 생긴 증기가 측관을 통해 상승하여 냉각기에 의해 응축되어 저장소(그림 1-2)에 모였다. 반응 시간이 경과함과 함께 저장소에 모인 액체는 ③상층(벤젠과 에탄올의 혼합물)과 하층(물과 에탄올의 혼합물)의 두 층으로 분리되었다. 저장소의 부피는 반응액의 부피보다 작고, 넘쳐흐른 상층의 액체는 측관을 통해 플라스크로 되돌아왔다. 충분한 시간 동안 반응시켰더니 ④에스터화가 거의 완전히 진행되었다. 그 후 ⑤적절한 분리조작을 시행했더니 액체 다이에틸 옥살산을 높은 수율(이론상 최대 생성량에 대한 실제 얻어진 양의 몰 백분율)로 얻었다.

이와 같이 ⑥반응의 구조에 기반해 실험장치나 조작을 고심하면 목적 물질을 효율적으로 얻을 수 있다.

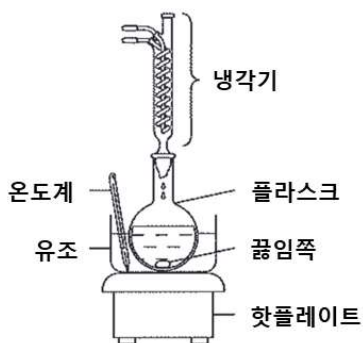


그림 1-1 개량 전 실험장치

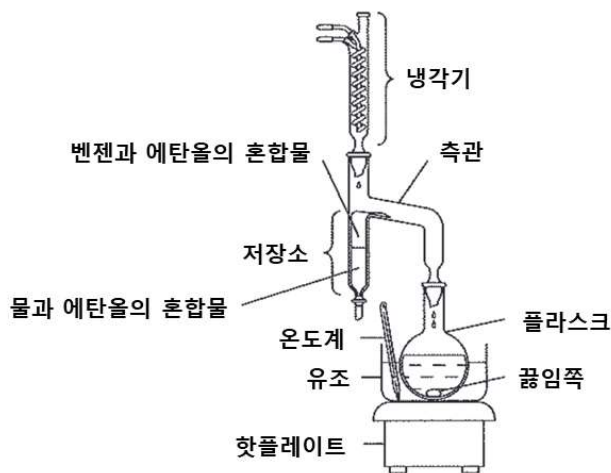


그림 1-2 개량 후 실험장치

[물음]

A 밑줄 친 ①의 화학반응식을 쓰시오. 수화수(결정수)는 포함하지 않아도 된다.

B 밑줄 친 ②의 이유를 2줄 이내로 간결하게 설명하시오.

C 밑줄 친 ④에 대하여 서술한 아래 글에 대해 빈칸 **a**에 들어갈 적절한 단어를 쓰시오. 또한, 세 가지 화합물의 구조식을 모두 쓰시오.

반응의 종료 직후에 진한 황산을 중화할 목적으로 수산화 나트륨 수용액을 가하려는 차에, 실수로 초과량을 가해 **a**(이)라는 반응이 일어나 다이에틸 옥살산의 수율이 저하되었다. 이는 다이에틸 옥살산에서 세 가지 화합물이 생겼기 때문이다.

D 밑줄 친 ⑤에 대하여 용매를 이용한 추출 이외의 방법으로 순수한 다이에틸 옥살산을 얻는 방법을 간결하게 기술하시오.

E 밑줄 친 ③에 대하여 하층 용액의 부피를 측정하면 반응의 진행 정도를 알 수 있다. 어느 시점에서 물과 에탄올의 혼합물을 52.0mL 얻었다. 이 혼합물의 조성은 물과 에탄올은 1:1의 부피비로 혼합한 것과 같았다. 이 시점에서 모든 카복실기 중 몇 %가 에스터화된 것으로 생각할 수 있는가? 계산과정을 보이고 유효숫자 2 자리로 구하시오.

단, 옥살산 이수화물은 용매에 완전히 용해되고, 수화수는 용매의 일부로서 행동한다. 여기서 에스터화만이 진행되고, 물의 이동은 에스터화의 진행보다 충분히 빨라 플라스크 안의 물은 모두 저장소로 이동한 것으로 한다. 물의 밀도는  $1.00\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 으로 계산하시오. 실험에 쓰인 에탄올의 순도는 95.0%(부피백분율)이고, 나머지 5.0%는 물이다. 액체의 혼합에 의한 부피 변화, 그리고 벤젠 또는 진한 황산에 포함된 물은 무시할 수 있다.

F 밑줄 친 ⑥에 관하여 진한 황산을 이용한 아세트산과 에탄올의 에스터화에서는 에탄올 유래의 산소 원자만이 아세트산 에틸의 탄소-산소 단일 결합을 형성한다. 이를 확인하기 위해서 안정적으로 존재하는 동위원소를 이용한 실험을 생각할 수 있다. 그러면 어떤 화합물을 준비하고 어떻게 실험을 진행하여 확인할 수 있는가? 2~3줄 정도로 구체적인 절차를 설명하시오.

II 다음 글을 읽고 물음 G~J에 답하시오.

단당류는 ⑦분자식  $C_nH_{2n}O_n (n \geq 3)$ 으로 표현되는 화합물군으로, 탄소 원자수  $n$ 의 사슬 모양 포화 탄화수소의 모든 탄소 원자에 한 개씩 하이드록시기이 결합한 분자가 산화된 구조를 가진다. 많은 생물의 체내에는 포도당과 같은  $C_6H_{12}O_6$  분자식을 가진 단당류가 대량으로 존재한다. 그러나 같은  $C_6H_{12}O_6$  분자식을 가지고 생체 내에서 중요한 역할을 하는 분자인 이노시톨은 ⑧사이클로헥세인의 모든 탄소 원자에 한 개씩 하이드록시기가 붙은 분자이며 단당류가 아니다.

단당류는 알데하이드 구조(포말기)를 가진 알도스와 케톤 구조(카보닐기)를 가진 케토스로 분류되고, 모두 염기성 수용액 중에서 가열하면 서서히 구조가 변화한다. 예를 들어 포도당에서는 화학적으로 불안정하고 산화되기 쉬운 중간체 A를 거쳐 과당과 만노스가 서서히 생성된다(그림 1-3).

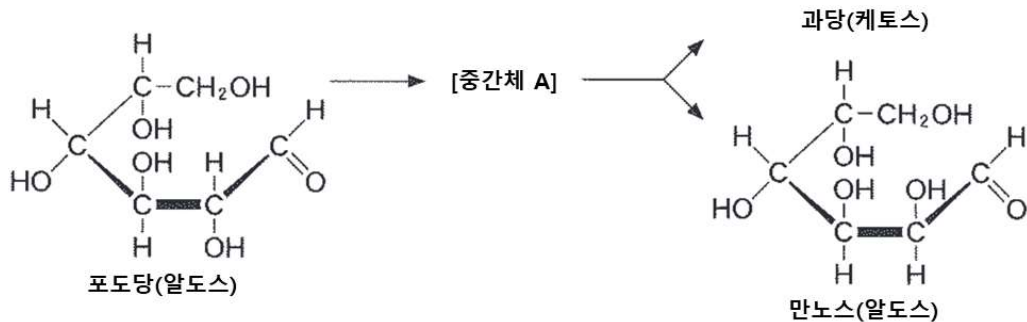


그림 1-3 포도당의 염기성 조건 하 가열에 의한 서로 다른 단당류의 생성

한편 과당 염기성 수용액을 가열하면 상기한 중간체 A를 거쳐 포도당과 만노스가, 또 화학적으로 불안정하고 산화되기 쉬운 다른 중간체 B를 거쳐 ⑨케토스인 프시코스 등이 서서히 생성된다(그림 1-4).

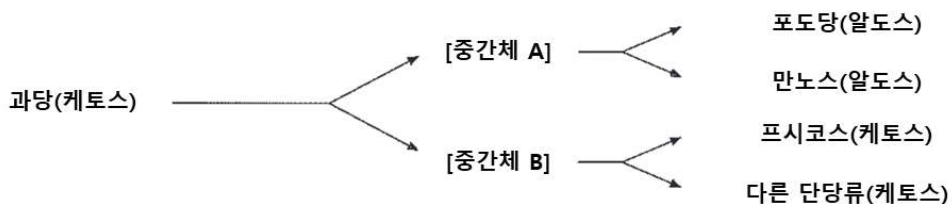
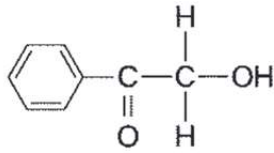


그림 1-4 과당의 염기성 조건 하 가열에 의한 서로 다른 단당류의 생성

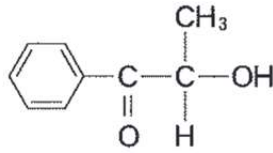
과당은 케토사이지만 펄링 용액과 혼합하여 가열하면 곧 반응하여 적갈색 앙금이 생긴다. 또한 아래의 실험 결과 1, 2가 알려져 있다.

실험결과 1: 과당이 펄링 용액과 반응하여 적갈색 앙금을 발생시키는 속도는 알도스인 포도당과 거의 같다.

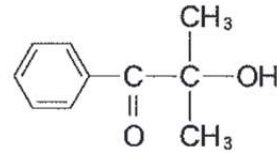
실험결과 2: 아래 화합물 C, D, E 각각을 펄링 용액과 반응시켰더니 C, D에서는 적갈색 앙금이 생겼으나 E에서는 적갈색 앙금이 거의 생기지 않았다.



화합물 C



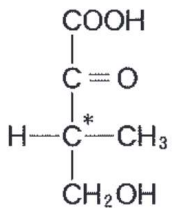
화합물 D



화합물 E

[물음]

G 밑줄 친 ⑦에 관하여  $C_3H_6O_3$ 인 분자식을 갖는 가장 작은 단당류의 구조식을 아래 예를 따라 모두 쓰시오. 이때 비대칭 탄소를 포함하는 경우는 해당 탄소 원자에 \*를 붙여 나타내시오.



H 밑줄 친 ⑧에 관하여 이노시톨에는 **b** 종류의 입체 이성질체가 존재하고 그중 거울상 관계에 있는 이성질체는 **c** 쌍 존재한다. **b**와 **c**에 들어갈 적절한 숫자를 각각 답하시오. 이때 입체 이성질체의 총 개수를 셀 때는 광학 이성질체는 각각 다른 분자로 세시오. 또한 탄소-탄소 단일 결합의 회전에 의해 생기는 이성질체(형태 이성질체)에 대해서는 구별하지 않는다.

I 중간체 A, B가 화학적으로 불안정하고 산화되기 쉬운 성질 및, 실험결과 1과 2로부터 펄링 용액과 반응하여 적갈색 앙금이 생기는 데 있어 중요하다고 생각되는 단당류의 화학구조(부분구조만을 써도 가능)를 기술하시오. 또 실험결과 2에서 화합물 C, D에서는 적갈색 앙금이 생기지만 화합물 E에서는 적갈색 앙금이 생기지 않는 이유를 50자 내외로 설명하시오. 이때  $C_6H_{12}O_6$  분자식으로 표현되는 단당류는 수용액 내에서 사슬 모양 분자와 고리 모양 분자의 평형 혼합물로서 존재하지만, 이 문제에서는 어느 단당류도 사슬 모양 분자로서 존재하는 비율은 같다고 가정한다.

J 밑줄 친 ⑨에 관하여 프시코스의 구조식을 아래 그림 1-5 (iii)에 나타난 투영도에 따라 기술하시오. 단, 프시코스의 카보닐기 탄소원자의 위치번호는 과당과 같다.

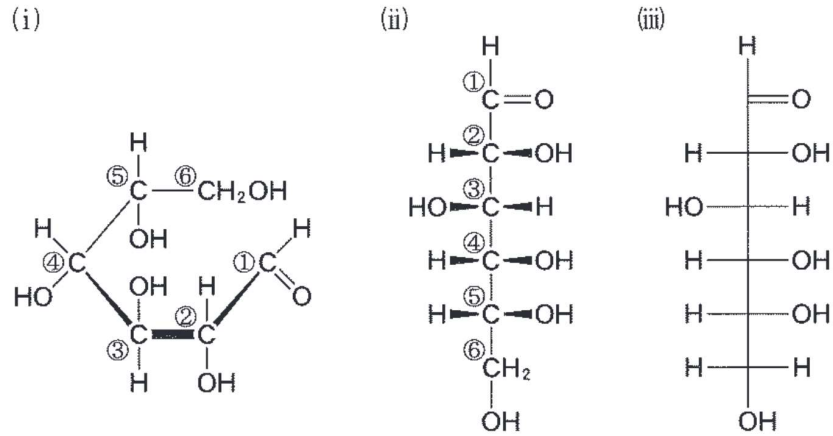



그림 내 ①~⑥은 포도당 내 탄소원자의 위치번호를 나타낸다.

(i) 3차원 구조가 인식될 수 있도록 앞쪽에 있는 결합을 굵은 선으로 나타낸 구조식

(ii) 사슬 모양 분자로서 지면 앞쪽을 향하는 결합을 로 나타낸 구조식

(iii) (ii)의 구조식을 지면에 투영한 그림(투영도)

그림 1-5 포도당의 구조를 나타내는 방법

2. 다음 I, II의 각 물음에 답하시오. 필요한 경우 아래 값을 이용하시오.

원소	N	O	Cl	Ag	Au
원자량	14.0	16.0	35.5	107.9	197.0

패러데이 상수  $9.65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

I 다음 글을 읽고 물음 A~G에 답하시오.

양쪽성 금속(양쪽성 원소)인 금속 A와 B는 산 및 강염기 수용액 모두에 대해 반응하고 기체를 발생시킨다. 납도 양쪽성 금속으로 분류되지만 다른 양쪽성 금속과 비교해 ①산 및 강염기 수용액에 대한 반응성이 낮다. 납(II) 이온, A의 2가 양이온  $A^{2+}$ , B의 2가 양이온  $B^{2+}$  중 어느 하나를 포함한 중성에서 염기성 수용액에 황화수소를 가했더니 납(II) 이온에서는 검은색 앙금이,  $A^{2+}$ 에서는 흰색 앙금이,  $B^{2+}$ 에서는 검은색 앙금이 각각 얻어졌다.  $A^{2+}$ 에서 생성된 위 흰색 앙금을 구성하는 물질의 결정 구조에서 원자 A와 황 원자를 모두 탄소 원자로 바꾸면 다이아몬드와 같은 모양의 구조가 된다. 납(II) 이온과  $A^{2+}$  중 어느 하나를 포함한 수용액에 ②중크롬산 칼륨 수용액을 가했더니 각각 ③노란색 앙금이 얻어졌다. 한편 ④ $B^{2+}$ 를 포함한 수용액에 황산 산성 중크롬산 칼륨 수용액을 가했더니 B의 4가 양이온  $B^{4+}$ 를 생성하여 암녹색의 수용액이 얻어졌다.

[물음]

A 금속 A의 원소기호를 쓰시오.

B 금속 B의 원소기호를 쓰시오.

C 밑줄 친 ①에 관하여 충분한 양의 묽은 황산에 납을 가했더니 처음에는 기체가 발생했지만 그 후 고체가 남아있음에도 불구하고 기체 발생이 멈췄다. 그 이유를 20자 내외로 설명하시오.

D 밑줄 친 ②에 관하여 주홍색의 중크롬산 이온은 수용액에서 크롬을 포함한 노란색 이온 X와 화학적 평형을 이뤄 용액의 pH에 따라 평형이 이동한다. X의 화학식을 보이고 이 화학적 평형을 나타내는 이온 반응식을 기술하시오.

E 밑줄 친 ③에 관하여 충분한 양의 납(II) 이온을 포함한 수용액에 중크롬산 칼륨 수용액을 가했더니 중크롬산 납(II) 앙금이 아닌 납(II) 이온과 이온 X로부터 얻어진 물질인 노란색 앙금이 생성되어 용액 부분은 거의 무색이 되었다. 밑줄 친 결과가 얻어진 이유를 아래 단어를 모두 이용해 간결하게 설명하시오.

[단어] 평형, 용해도

F 밑줄 친 ④의 이온 반응식을  $B^{2+}$ 와  $B^{4+}$ 를 이용해 기술하시오.

G 일반적으로 산화작용이 있는 화합물 수용액의 농도는 아이오딘 환원 적정을 통해 정확히 알 수 있다. 이 방법을 써서 어느 과망간산 칼륨 수용액의 정확한 농도를 아래 순서로 계산했다.

과망간산 칼륨 수용액 3.00mL에 묽은 황산을 가해 산성이 되도록 한 후, 충분한 양의 아이오딘산 칼륨을 가했다. 반응이 완결된 이후 녹말 수용액을 가해 진청색의 용액을 얻었다. 이 용액을  $2.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 의 싸이오황산 나트륨 수용액을 3.40mL 떨어뜨린 시점에서 용액의 색이 변화했다. 과망간산 칼륨 수용액의 농도 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )를 유효숫자 2자리로 답하시오.

II 다음 글을 읽고 물음 H~L에 답하시오.

금과 은은 11족에 속하고 결정 구조는 어느 것도 a (이)며 단위 격자에 포함된 원자의 수는 4개이다. 금은 은보다 b (이)가 작고 산화되기 어려운 성질을 지닌다. 금은 질산과 반응하지 않지만 왕수(주 1)나 ⑤요오드 톱크(주 2)와는 반응하여 용해된다. 한편 ⑥은은 질산과 반응해 은 이온이 되며 용해된다.

금이나 은 등의 귀금속은 회수하기 때문에 다 쓴 전자기기 등으로부터 용해시켜 회수해 재이용한다. ⑦금을 주성분으로 하는 금과 은의 합금을 왕수에 가하면 반응이 일어나 앙금이 생성된다. 앙금에서는 은을, ⑧용액에서는 금을 회수할 수 있다.

(주 1) 진한 질산과 진한 황산을 3:1의 부피비로 혼합한 용액

(주 2) 아이오딘 I<sub>2</sub>, 아이오딘화 칼륨 KI, 에탄올을 섞은 용액

이 용액의 아이오딘화물 이온 I<sup>-</sup>와 삼아이오딘화물 이온 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 간의 평형과, I<sub>3</sub><sup>-</sup>의 환원 화학반응식은 각각 아래 식 (1), 식 (2)와 같다.



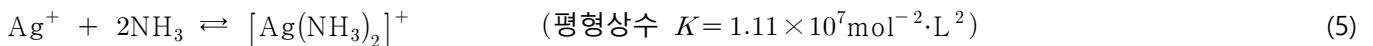
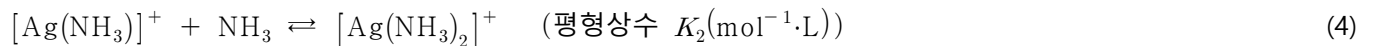
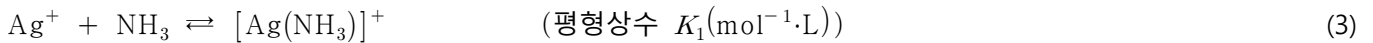
[물음]

H a와 b에 들어갈 단어로 가장 적절한 것을 아래 보기에서 고르시오.

<보기> 체심 입방 구조, 면심 입방 구조, 육방 밀집 구조, 이온화 경향, 전기음성도, 전자 친화도

I 밑줄 친 ⑤에 관하여 금은 요오드 텅크의 I<sub>3</sub><sup>-</sup>에 의해 산화되어 금 이온과 I<sup>-</sup>으로부터 착이온을 형성해 용해된다. 여기에는 주로 직선형의 Au<sup>+</sup> 착이온 C와 평면 정사각형의 Au<sup>3+</sup> 착이온 D가 존재한다. 금에서 착이온 C 및 D를 형성하는 각각의 이온 반응식을 보이시오.

J 밑줄 친 ⑥과 관련하여 은 이온을 포함한 암모니아 수용액에는 아래 두 단계의 평형식 (3), 식 (4)이 존재한다. 식 (5)는 식 (3)과 식 (4)를 합쳐 나타낸 것이다.



은이 포함된 각 이온의 존재 비율과 암모니아의 농도의 관계가 그림 2-1에 주어질 때, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>의 값으로 가장 적절한 것을 아래 (가)~(마) 중에서 각각 고르시오.

- (가)  $1.2 \times 10^3$     (나)  $1.7 \times 10^3$     (다)  $3.3 \times 10^3$     (라)  $6.7 \times 10^3$     (마)  $9.2 \times 10^3$

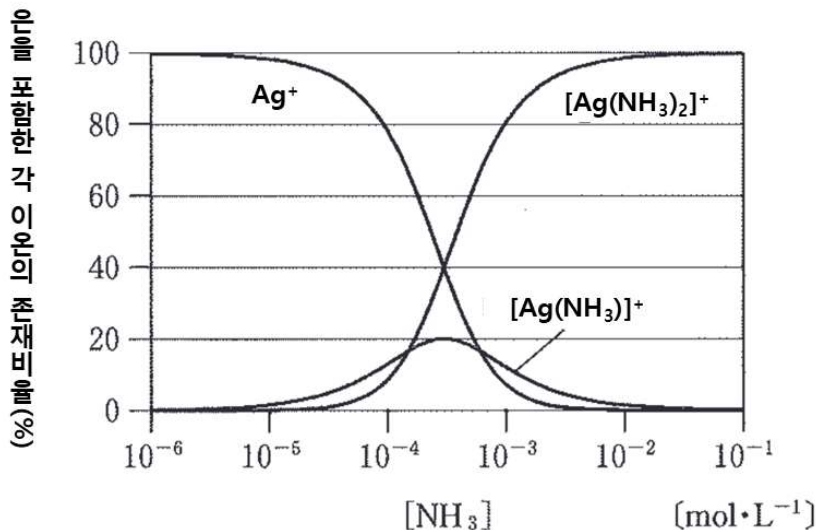


그림 2-1 암모니아 농도[NH<sub>3</sub>]와 은을 포함한 각 이온의 존재비율의 관계

K 밑줄 친 ⑦에 관하여 은을 7.00mg 포함한 합금 100.0mg를 왕수와 반응시켰더니 양금 E가 9.30mg 생성되었다. 용액 중의 금을 정제했더니 93.0mg의 순수한 금을 회수할 수 있었다. 양금 E의 질량으로 E의 화학식을 추정하시오. 답에 이르는 계산과정도 기술하시오. 단, 합금에 포함된 금과 은은 손실 없이 모두 회수된다.

L 밑줄 친 ㉔에 관하여 금은  $\text{Au}^{3+}$ 를 환원하여 금속 홑원소로 회수된다. 어느 수용액에 포함된  $\text{Au}^{3+}$ 를 금속 홑원소로 환원시키기 위해 필요한 아황산 나트륨의 물질량은  $3.00 \times 10^{-4} \text{mol}$ 이었다. 한편, 같은 양의  $\text{Au}^{3+}$ 를 포함한 수용액에서 전기분해를 통해 금을 모두 석출시켜 회수하기 위해서는 1.00A의 전류를 적어도 몇 초 흘려야 하는지 유효숫자 2자리로 답하시오. 단, 이들 환원 반응에서는 금 이온의 환원만이 일어난다고 가정한다. 또한 아황산 이온이 황산 이온으로 변화하는 이온 반응식은 식 (6)으로 주어진다.



3. 다음 I, II의 각 물음에 답하시오. 필요한 경우 아래 값을 이용하시오.

기체 상수  $9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

I 다음 글을 읽고 물음 A~D에 답하시오.

화학 실험에서는 필요에 따라 액체에 용해된 기체를 방출시키는 탈기(脫氣)라 하는 과정을 시행한다. 아래에서 이산화 탄소  $\text{CO}_2$ 의 물에 대한 용해와 방출을 헨리의 법칙을 토대로 생각해보자. 헨리의 법칙이 성립할 때 기체 1Pa당, 액체 1L당 용해되는 물질량을 헨리 상수  $k_H$ 라 하자. 예를 들어 280K의 물에 대한  $\text{CO}_2$ 의  $k_H$ 는  $0.0600 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이고, 이는 1L의 물에  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 로 접하면 0.0600mol의  $\text{CO}_2$ 가 용해됨을 나타낸다.  $k_H$ 는 온도에 따라 변화하므로 일정 압력 하에서도 온도에 따라 용해되는 물질량이 변화한다.

여기서는 모든 기체는 ①이상 기체이다. 기체의 용해에 따른 액체의 부피 변화, 온도 변화에 따른 액체의 부피 변화, 물의 증발 및 증기압,  $\text{CO}_2$ 와 물의 반응은 생각하지 않는다.

6.00mol의  $\text{CO}_2$ 를 100L의 물에 용해시킨 280K의 수용액을 3개 준비했다. 이 수용액들은 수면과 접하도록 피스톤을 설치함으로써 용기 내에 밀폐되어 있다. 이후 각각의 수용액에 대해 탈기에 해당하는 아래 세 실험을 수행하였다(그림 3-1).

실험 1: 온도를 280K로 유지한 채로 피스톤을 서서히 움직여 기체 부분의 부피가 69.8L가 되는 위치에 고정시키고 장시간 그대로 두었다.

실험 2: 온도를 280K로 유지한 채로 일정량의 아르곤 Ar 기체를 용기 내에 빠르게 주입했다. 그 후 피스톤을 서서히 움직여 어느 위치에 고정시키고 장시간 그대로 두었더니 기체의 전체 압력이  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 이 되었다.

실험 3: 온도를 280K로 유지한 채로 피스톤을 서서히 움직여 기체 부분의 부피가 69.8L가 되는 위치에 고정시켰다. 그 후 용기를 가열해 온도를 280K에서 서서히 상승시켜 어느 온도를 유지한 채로 장시간 그대로 두었더니 기체의 압력이  $1.25 \times 10^5 \text{ Pa}$ 이 되었다.

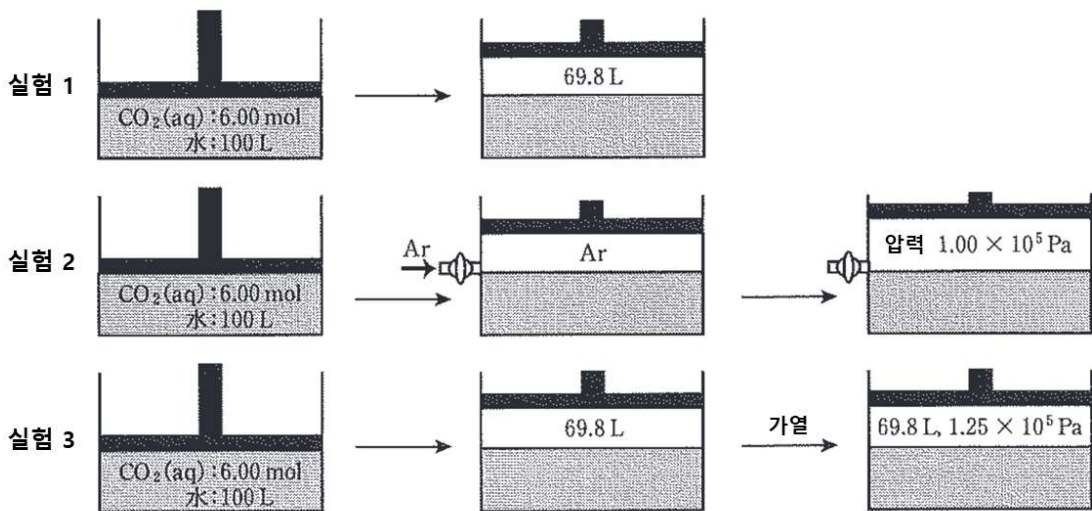


그림 3-1 실험의 개요

[물음]

A 밑줄 친 ①에 관한 아래 설명문에서 **a** ~ **d**에 들어갈 가장 적절한 단어를 각각 답하시오.

이상 기체 상태 방정식에서 표준 상태의 기체 1mol의 부피는 22.4L이지만, 실제 기체에서는 이와는 다른 값을 가진다. 그러나 **a**온, **d**압 조건에서는 실제 기체를 이상 기체로 간주할 수 있다. 이는 **a**온에서 분자의 열운동이 활발해져 **c**을(를) 무시할 수 있고, **b**압에서는 단위 부피당 분자 수가 줄어들어 **d**이(가) 무시할 수 있을 정도가 되기 때문이다.



B 실험 1에서 액체 부분에서 기체 부분으로 이동하는 CO<sub>2</sub>의 물질량(mol)을 유효숫자 2자리로 답하시오. 답에 이르는 과정도 기술하시오. 필요한 경우 1.00×10<sup>5</sup>Pa 및 280K일 때 이상 기체 3.00mol의 부피가 69.8L임을 이용하시오.

C 실험 2에서 용기에 주입한 Ar의 물질량이 (A)1.00mol인 경우 및 (B)3.00mol인 경우에 액체 부분에서 기체 부분으로 이동하는 CO<sub>2</sub>의 물질량(mol)으로 가장 적절한 것을 다음 (1)~(6)에서 각각 고르시오. 단, Ar의 물에 대한 용해는 생각하지 않는다.

- (1) 1.0mol      (2) 2.0mol      (3) 3.0mol      (4) 4.0mol      (5) 5.0mol      (6) 6.0mol

D 그림 3-2에 절대 온도  $T$ 와 물에 대한 CO<sub>2</sub>의 헨리 상수  $k_H$ 의 관계를 나타내었다. 단, 그림 3-2(아래)의 가로축은  $1/T$ 이다. 그림 3-2를 이용해 실험 3에서 기체의 압력이 1.25×10<sup>5</sup>Pa이 되는 온도(K)가 포함되는 범위로 가장 적절한 것을 다음 (1)~(4)에서 고르시오. 답에 이르는 과정도 간결하게 기술하시오.

- (1) 290K 이상 310K 미만      (2) 310K 이상 330K 미만  
 (3) 330K 이상 350K 미만      (4) 350K 이상 370K 미만

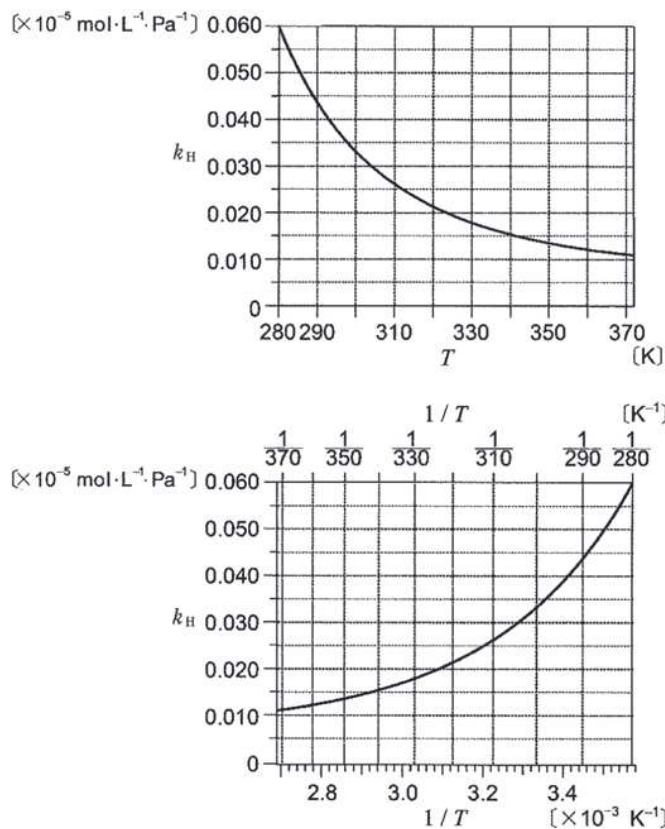


그림 3-2 (위) 절대 온도  $T$ 와 물에 대한 CO<sub>2</sub>의 헨리 상수  $k_H$ 의 관계  
 (아래) 절대 온도의 역수  $1/T$ 와 물에 대한 CO<sub>2</sub>의 헨리 상수  $k_H$ 의 관계

II 다음 글을 읽고 물음 E~I에 답하시오.

산염기 적정에서 pH 변화에 기반하여 인산 완충 용액의 완충작용을 생각해보자. 25℃에서 0.0100mol·L<sup>-1</sup>의 인산 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 수용액 10.0mL를, 0.0100mol·L<sup>-1</sup>의 수산화 나트륨 NaOH 수용액에 적정했을 때 그림 3-3과 같은 적정곡선이 얻어졌다. ②중성 부근에서는 pH의 변화가 완만하다는 것으로부터 완충 작용이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 한편, 제1 중화점과 ③제2 중화점 부근에서는 ④pH의 변화가 큰 것으로부터 완충 작용이 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다.

25℃에서 0.0100mol·L<sup>-1</sup>의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 수용액 10.0mL와 0.0100mol·L<sup>-1</sup>의 NaOH 수용액 e mL를 혼합하여 pH 7.0의 인산 완충 용액을 얻었다. 여기서 인산 완충 용액에 대한 온도의 영향을 생각해보자. ⑤인산 이수소 이온 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 이온화는 흡열반응이므로, 온도 변화에 따라 인산 완충 용액의 pH는 변화한다. 이 때

문에 사용할 온도를 고려한 완충 용액의 조제가 필요하다.

여기서는 중화에 의해 발생하는 나트륨 염은 완전히 이온화된다고 생각하자. 또한 25°C 에서 인산의 이온화 상수 및 상용로그의 값을 표 3-1에 제시하였다.

표 3-1 25°C 에서 인산의 이온화 상수 및 상용로그의 값

인산 수용액에서 이온화 평형	이온화 상수	이온화 상수의 상용로그
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$K_{a1} = 7.10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\log_{10}(7.10 \times 10^{-3}) = -2.15$
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	$K_{a2} = 6.30 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\log_{10}(6.30 \times 10^{-8}) = -7.20$
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{-3} + H^+$	$K_{a3} = 4.50 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\log_{10}(4.50 \times 10^{-13}) = -12.35$

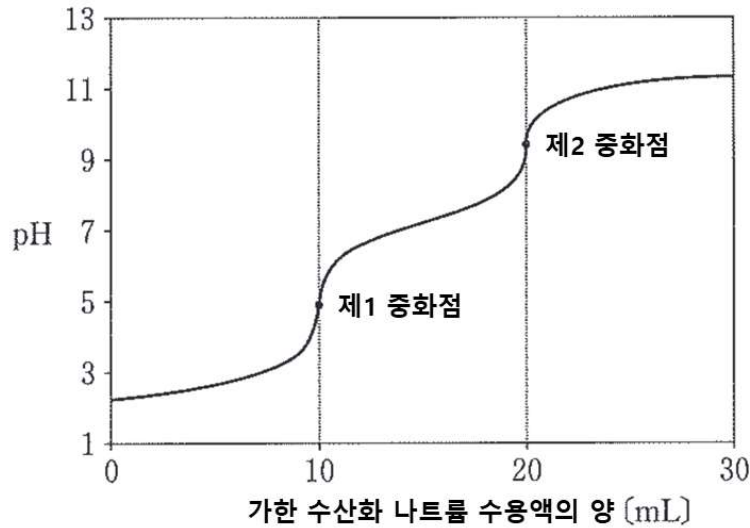


그림 3-3 25°C에서 인산 수용액의 적정 곡선

[물음]

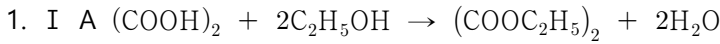
E 밑줄 친 ②에 관하여 중성 부근에서 완충 작용이 이루어지는 이유를  $H_2PO_4^-$ 와 인산 수소 이온  $HPO_4^{2-}$ 의 이온 반응식을 이용해 설명하시오.

F 밑줄 친 ③에 관하여 제2 중화점의 pH를 소수점 1자리까지 계산하시오. 답에 이르는 과정도 기술하시오. 단,  $HPO_4^{2-}$ 의 인산 이온  $PO_4^{-3}$ 로의 이온화는 생각하지 않는다. 또한 필요한 경우 25°C 에서 물의 이온곱 상수  $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ 이고,  $\log_{10}2 = 0.301$ ,  $\log_{10}3 = 0.477$ ,  $\log_{10}7 = 0.845$ 임을 이용하시오.

G 밑줄 친 ④에 관하여  $H_3PO_4$ 의 제1 중화점 pH 5.0 부근에서 완충 작용을 보이는 완충 용액을 조제하기 위해서는  $H_3PO_4$  대신 어떤 이온화 상수를 가진 산을 사용해야 하는지 이유와 함께 답하시오.

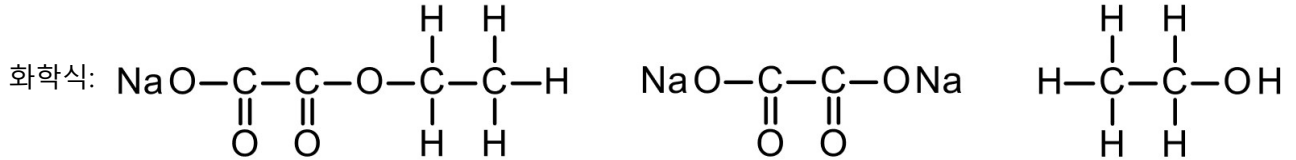
H e에 들어갈 알맞은 수치를 유효숫자 2자리로 계산하시오. 답에 이르는 과정도 기술하시오.

I 밑줄 친 ⑤에 관하여 25°C 에 pH가 6.7인 인산 완충 용액을 생각하면 pH의 값이 커지는지 아니면 작아지는지를 이유와 함께 답하시오. 단, 물의 이온화 상수에 대한 온도의 영향은 생각하지 않는다.



B 에스터화는 가역반응이므로 역반응인 가수분해 반응도 일어나게 되어 최종적으로는 평형 상태에 도달하기 때문이다.

C a: 비누화



D 분별 증류한다.

E 하층 용액에 포함된 물의 부피는  $52.0 \times \frac{1}{1+1} = 26.0\text{mL}$ 이다. 이 물은 에스터화로 생성된 물 외에도 실험에 이용된 옥살산 이수화물 및 에탄올에 포함된 물이 모두 포함되어 있으므로, 에스터화로 생긴 물의 질량은

$$1.00 \times 26.0 - 42.0 \times \frac{18.0 \times 2}{126.0} - 1.00 \times 100 \times \frac{5.0}{100} = 9.0(\text{g})$$

에스터화에서는 반응한 카복실기 1mol당 물 1mol이 생성되므로 에스터화된 카복실기의 물질량은

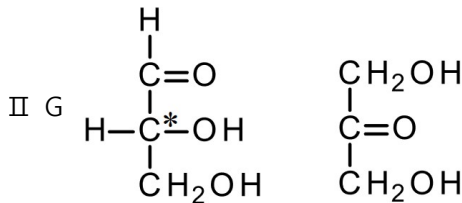
$$\frac{9.0}{18.0} = 0.50(\text{mol})$$

따라서 구하는 비율은

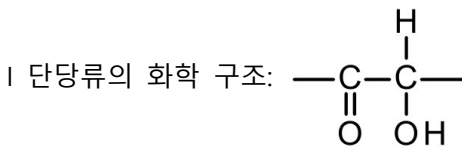
$$\frac{0.50}{\frac{42.0}{126.0} \times 2} \times 100 = 75(\%)$$

답 75%

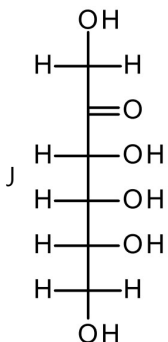
F 일반적인 에탄올 외에 질량수가 18인 산소 원자만을 포함하는 에탄올을 준비하여, 실험에 사용하는 에탄올만을 다르게 하는 조건으로 그림 1-2의 실험 장치를 이용해 에탄올과 아세트산의 에스터화를 시행한다. 생성된 아세트산 에틸을 적절하게 분리했을 때 후자의 질량이 크다면 문제에 제시된 내용을 확인할 수 있다.



H b: 9, c: 1



이유: 카보닐기에 인접한 탄소 원자에 수소 원자가 결합하지 않아 산화되기 쉬운 중간체로 변화할 수 없기 때문이다. (공백 제외 45자)



2. I A Zn

B Sn

C 불용성의 황화 납(II)이 납을 덮기 때문이다. (공백 제외 20자)

D X의 화학식:  $\text{CrO}_4^{2-}$

이온 반응식:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  또는  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

E 중크롬산 납(II)의 용해도에 비해 크롬산 납(II)의 용해도가 극히 작고, 크롬산 납(II) 양금이 생성되므로 물음 D의 평형이 크롬산 이온을 생성하는 방향으로 이동하여 더욱 많은 크롬산 납(II) 양금이 생성된다. 결과적으로 수용액 내의 중크롬산 이온, 크롬산 이온이 거의 전부 소실되어 크롬산 납(II) 양금이 된다.

F  $3\text{B}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 3\text{B}^{4+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

G  $4.5 \times 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

II H a: 면심 입방 구조, b: 이온화 경향

I  $2\text{Au} + \text{I}_3^- + \text{I}^- \rightarrow 2[\text{AuI}_2]^-$ ,  $2\text{Au} + 3\text{I}_3^- \rightarrow 2[\text{AuI}_4]^- + \text{I}^-$

J  $K_1$ : (나),  $K_2$ : (라)

K 합금 중의 금은 모두 순수한 금으로 회수하게 되므로 양금 E는 은 화합물만으로 이루어짐을 알 수 있다. 금과 은은 손실 없이 회수되므로, 양금 E 중의 은은 7.00mg 포함된다. 은 1mol을 포함한 양금 E의 질량을  $M(\text{g})$ 라 하면,

$$\frac{7.00}{107.9} = \frac{9.30}{M} \quad \text{즉} \quad M = 143.3(\text{g})$$

따라서 E를 구성하는 은 이외의 화학식량은  $143.3 - 107.9 = 35.4$ 이고, 주어진 원자량으로부터 E를 구성하는 은 이외의 원소는 염소 Cl임을 추정할 수 있다. 답 AgCl

3. I A a: 고, b: 저, c: 분자간 힘, d: 분자 자체의 부피

B 기체 부분 CO<sub>2</sub>의 압력을  $x \times 10^5 \text{Pa}$ 라 하면, CO<sub>2</sub>의 전체 물질량에 대해

$$0.0600 \times 10^{-5} \times x \times 10^5 \times 100 + 3.00 \times \frac{x \times 10^5}{1.00 \times 10^5} = 6.00 \quad x = \frac{2.00}{3.00}$$

따라서 액체에서 기체 부분으로 이동하는 CO<sub>2</sub>의 물질량은

$$3.00 \times \frac{\frac{2.00}{3.00} \times 10^5}{1.00 \times 10^5} = 2.00(\text{mol})$$

답 2.0mol

C (A) (2) (B) (3)

D 기체 부분 CO<sub>2</sub>의 물질량은  $3.00 \times \frac{1.25 \times 10^5}{1.00 \times 10^5} \times \frac{280}{T}(\text{mol})$ 이고, 물에 용해된 CO<sub>2</sub>의 물질량은

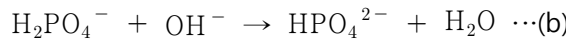
$k_H \times 1.25 \times 10^5 \times 100(\text{mol})$ 이므로, CO<sub>2</sub>의 전체 물질량에 대해

$$3.00 \times \frac{1.25 \times 10^5}{1.00 \times 10^5} \times \frac{280}{T} + k_H \times 1.25 \times 10^5 \times 100 = 6.00$$

$$k_H \times 10^5 = 0.0480 - 8.40 \times \frac{1}{T} \quad \dots(a)$$

식 (a)의 직선의 그래프와 그림 3-2 (아래)의 그래프의 교점을 확인하면 온도를 알 수 있다. 답 (2)

II E H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 이루어진 완충 용액에 소량의 NaOH 수용액을 가하더라도 다음 식 (b)의 반응이 진행되므로 수용액의 pH의 변동이 억제되기 때문이다.



F HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 이온화는 생각하지 않으므로, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 가수분해만을 고려해도 된다.



식 (c)의 이온화 상수를  $K_b$ 라 하면  $K_b = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$ 로 나타낼 수 있다.

이 수용액에서는  $[\text{HPO}_4^{2-}] \gg [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 이고,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{OH}^-]$ 로 간주할 수 있으므로

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{HPO}_4^{2-}] \times \frac{K_w}{K_{a2}}} = \sqrt{0.0100 \times \frac{10.0}{30.0} \times \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.30 \times 10^{-8}}}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \times (16 + \log_{10} 3.00 - 7.20) = 4.6385$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.63 = 9.37$$

답 9.4

G 약산을 HA라 하면  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ 일 때  $\text{pH} = -\log_{10} K_a$ 이다. HA와 A<sup>-</sup>의 몰 농도가 비슷할 때 pH의 변화가 완만해지므로, 이온화 상수가  $K_a = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 에 가까운 산을 이용해야 한다.

H pH = 7.0일 때

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{6.30 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-7}} = \frac{0.630}{1.0}$$

따라서 구하는 NaOH 수용액의 부피는  $10.0 + 10.0 \times \frac{0.630}{1.0 + 0.630} = 13.8(\text{mL})$

답 14mL

I 온도가 낮아지면  $K_{a2}$ 는 작아진다.  $[\text{H}^+] = K_{a2} \times \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$ 로부터  $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$ 의 변화는 거의 없으므로

$[\text{H}^+]$ 는 작아지고 pH는 커진다.