

이름: _____ 학번: _____ 학과: _____

- 시험시간: 10:30 PM - 12:00 PM
- 휴대전화는 끌 것.
- 지우개, 계산기는 서로 빌려줄 수 없음.
- 답은 각 문제에 주어진 네모 안 에 적을 것. 네모의 크기와 답의 길이는 상관관계가 없음.
- 각 문항에서 빈 공간이 있는 경우는 풀이 과정을 적으라는 의미임. 빈 공간의 길이와 풀이과정과는 상관관계가 없음.
- 실험에 필요한 상수나 데이터는 맨 뒤에 있음.
- 문제수: 8
- Page 수: 5
- 만점: 126 점

1. (10 + 5 + 5 = 20점) 다음의 [제시문]을 읽고 [물음]에 답하여라.

[제시문]

(가) 분자 A와 분자 B가 반응하여 분자 C를 만드는 화학반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



위의 반응은 어떤 조건에서 성공적으로 일어날까 생각해보자. 먼저 두 분자 A와 B가 서로 만나야 반응이 일어날 것이라는 것은 쉽게 예측할 수 있다. 즉, A와 B가 서로 충돌하여야 반응이 일어날 수 있을 것이다. 그러나 실험에 의하면 A와 B가 충돌한다고 하여 모두 반응이 일어나는 것은 아니라는 것이 알려져 있다. 그 이유는 그림 1에서처럼 반응이 일어나기 위하여서는 전이상태라고 하는 중간단계를 거쳐야 하는데 전이상태의 에너지 준위는 반응물의 에너지 준위보다 E_a (활성화에너지)만큼 더 높다. 반응이 완결되기 위하여서는 두 분자 A와 B가 충돌할 때 두 분자의 운동에너지의 합이 적어도 E_a 보다 커야 전이상태를 넘어 생성물이 생성될 수 있다.

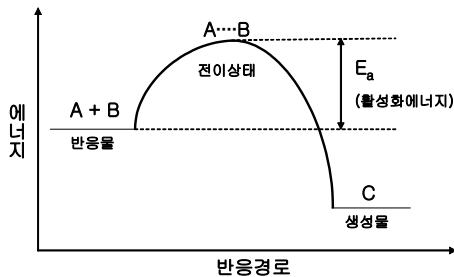


그림 1

(나) 기체분자운동론은 “일정 온도에서 기체 분자가 충돌할 때 충돌하는 기체 분자의 운동에너지의 합은 그림 2와 같이 분포를 하게 된다.”고 기술하고 있다. 그림 2는 낮은 온도(T_1)와 높은 온도(T_2)에서의 운동에너지의 분포를 보여주고 있다.

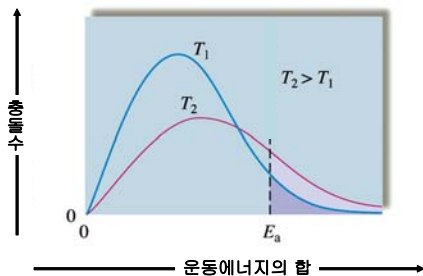


그림 2

(다) $A+B \rightarrow C$ 의 화학반응에서 반응속도는 단위 시간당 생성물 C가 생성되는 양으로 정의될 수 있다.

[물음 1] 기체 분자 A와 B 사이에 반응이 일어나 기체 분자 C가 생성되는 $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ 의 화학 반응이 있다고 하자. $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ 의 반응속도가 (1) 온도가 증가함에 따라, (2) A와 B의 농도가 증가함에 따라

어떻게 변할지 예측하고 그 이유를 [제시문]을 바탕으로 논리적으로 설명하여라.(서술형으로 쓸 것)

(1)

예측: 온도가 증가하면 반응속도도 증가한다.

설명: $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ 의 반응이 일어나기 위해서는 분자 A와 B가 충돌하고 그 때 A와 B의 운동에너지의 합이 E_a (활성화에너지)보다 커야 한다. 기체분자운동론의 그림2에 의하면, A와 B 전체 충돌 중에서 A와 B의 운동에너지의 합이 E_a 보다 큰 충돌은 온도가 높을 때 온도가 낮을 때 보다 많다. 따라서 전체 충돌 중에서 온도가 높을수록 더 많은 페센트의 충돌수가 E_a 보다 큰 운동에너지의 합을 가지게 되어 반응의 더 많이 일어날 수 있고 반응속도가 커진다.

(2)

예측: A와 B의 농도가 증가하면 반응속도도 증가한다.

설명: A와 B의 농도가 증가하면 단위 부피 당 존재하는 A와 B의 수가 증가하게 된다. 따라서 단위부피 당 단위시간에 충돌하는 수가 증가하게 되어 반응속도가 증가한다.

[물음 2] 실험에 의하면 A와 B가 충돌하고 그 때 A와 B의 운동에너지의 합이 E_a (활성화에너지)보다 커도 반응이 일어나지 않는 경우가 있다는 것이 밝혀졌다. 그 이유를 설명하여라.

두 분자 A와 B가 충돌할 때 충돌의 방향(분자 배향)이 반응을 일으키기기에 적당한 방향이 아니면 비록 운동에너지의 합이 E_a (활성화에너지)보다 커도 반응이 일어나지 않는다.

[물음 3] $A+B \rightarrow C$ 의 화학반응에서 반응속도는 결국

$$\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = k[A]^n[B]^m$$

로 쓸 수 있다. k는 속도상수이고 $[A]^n[B]^m$ 는 반응물의 농도가 속도에 기여하는 정도이다. 속도상수는 [제시문]과 [물음 2]의 답으로부터 유도할 수 있는데 다음과 같은 관계식을 가지고 있다.

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(z) + \ln(p)$$

여기서 R은 기체상수, T는 절대온도, z는 단위시간당 충돌수, p는 [물음 2]에 대한 요인(parameter)이다. 위의 식으로부터 Arrhenius 식을 유도하여라.

그리고 [제시문]의 그림 2와 Arrhenius 식을 연관지어 $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 가 무엇을 의미하는 지 정확하게 기술하여라.

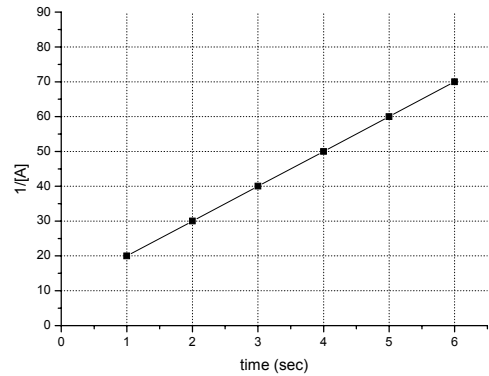
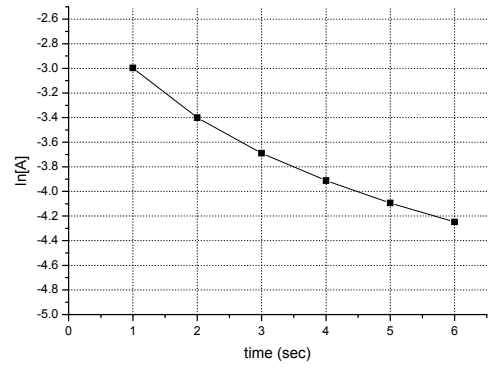
$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(z) + \ln(p)$$

$$\ln\left(\frac{k}{zp}\right) = -\frac{E_a}{RT}$$

$$\frac{k}{zp} = -\frac{E_a}{RT}$$

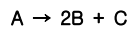
$$k = zp e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 는 그림 2에서 온도가 T 일 때, 운동에너지의 합이 E_a 보다 큰 충돌수의 전체 충돌수에 대한 분율이다.



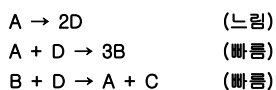
(a) $A \rightarrow 2B + C$ 반응의 속도상수를 k라고 하자. 반응이 메커니즘 I을 따른다고 하면 속도식(미분속도식)은 어떻게 쓸 수 있는 가? 또 미분속도식으로부터 적분속도식을 유도하여라.

2. (5 + 5 + 5 + 3 = 18점)

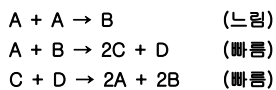


의 반응에 대하여 다음의 두 가지 반응 메커니즘이 제안되어 있다.

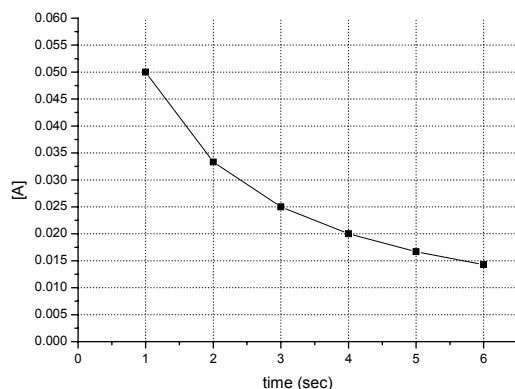
메커니즘 I:



메커니즘 II:



반응 메커니즘을 알아내기 위하여 반응 실험을 하였고 다음은 그 결과를 세 가지 방법으로 도시한 것이다. (농도 단위는 mol/L 이다.)



메커니즘 I의 속도결정단계는 $A \rightarrow 2D$ 이므로 속도식은

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

이다.

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$d \ln[A] = -kdt$$

$$[\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]_t} = -k[t]_0^t$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -k[t - 0]$$

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

(b) $A \rightarrow 2B + C$ 반응의 속도상수를 k 라고 하자. 반응이 메커니즘 II 을 따른다고 하면 속도식(미분속도식)은 어떻게 쓸 수 있는 가? 또 미분속도식으로부터 적분속도식을 유도하여라.

메커니즘 II 의 속도결정단계는 $A + A \rightarrow B$ 이므로 속도식은

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]^2$$

이다.

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt}=k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2}=-kdt$$

$$d(-\frac{1}{[A]})=-kdt$$

$$[\frac{1}{[A]}]_{[A]_0}^{[A]_t}=k[t]_0^t$$

$$\frac{1}{[A]_t}-\frac{1}{[A]_0}=kt$$

$$\frac{1}{[A]_t}=kt+\frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]}=kt+\frac{1}{[A]_0}$$

(c) 위의 실험 결과에 따르면 $A \rightarrow 2B + C$ 반응의 반응 메커니즘은 메커니즘 I 또는 메커니즘 II 중 어느 것 이겠는가? 속도상수는 얼마인가? 또 초기 농도는 얼마인가? (답만 적어라. 단, 속도상수와 초기농도는 단위도 정확히 적어라.)

메커니즘: 메커니즘 II

속도상수: 10/M·sec (=10 L/mol·sec)

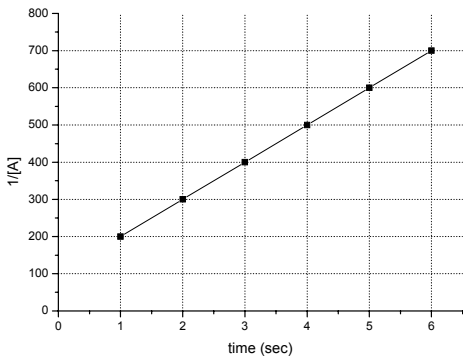
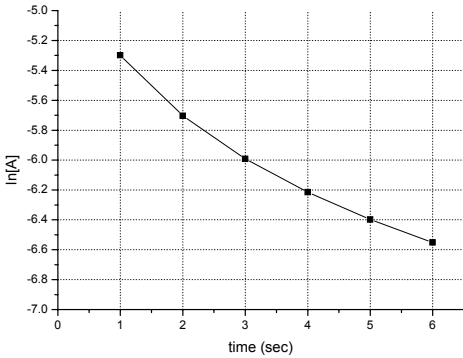
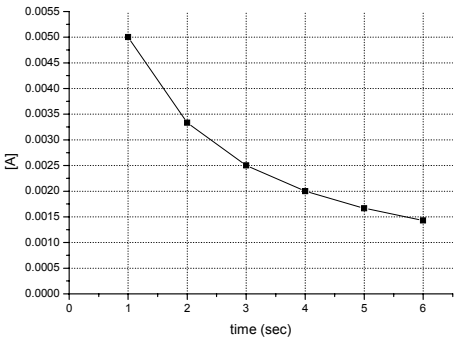
초기농도: 0.1 M (=0.1 mol/L)

(d) 위의 실험 결과에 따르면 반응 9초 후에 A의 농도는 초기농도의 몇 %가 되겠는가? (답만 적어라)

10 %

3. (10점)

위의 문제 2의 $A \rightarrow 2B + C$ 에 대한 반응 실험은 25 °C 에서 행한 실험이다. 같은 실험을 90 °C 에서 하고 농도와 시간과의 관계를 다음의 세 가지 방법으로 표시하였다. $A \rightarrow 2B + C$ 반응의 활성화 에너지는 얼마인가? (답은 유효숫자 세 자리로 적을 것)



문제 2의 온도(T_1) = 25 °C = 298 K

문제 3의 온도(T_2) = 90 °C = 363 K

298 K에서 반응의 속도상수(k_1) = 10/M·sec

363 K에서 반응의 속도상수(k_2)는 세 번째 그래프의 기울기로부터 100/M·sec 임을 알 수 있다.

문제 1의 [물음 3]에서 $\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(z) + \ln(p)$ 이므로

$$\ln(k_1) = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln(z) + \ln(p)$$

$$\ln(k_2) = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln(z) + \ln(p)$$

$$\therefore \ln(k_2) - \ln(k_1) = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

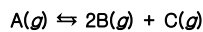
$$= \frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times \ln\left(\frac{100}{10}\right)}{\left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{363 \text{ K}}\right)}$$

$$= 3.19 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$= 31.9 \text{ kJ/mol}$$

$$E_a(\text{활성화에너지}) = 31.9 \text{ kJ/mol}$$

4. (5 + 15 = 20점)



의 반응이 있다. 25 °C 에서 위 반응의 평형상수(K)는 26.2 이다. 25 °C 에서 다음의 실험을 하였다.

(a) 1.00 L의 용기에 B(g) 만 을 넣고 압력을 측정하였더니 6.50 atm 이었다. 반응이 평형에 도달한 후 용기 안의 전체 압력은 얼마인가?

$$6.50 \text{ atm}$$

(b) (a)에서 평형에 도달한 후 C(g)를 용기 안에 주입하여 용기 안의 전체 압력이 10.50 atm 이 되도록 하였다. 시간이 흐른 후 다시 반응은 평형에 도달하였다. 평형에 도달한 후 A(g)의 압력과 용기 안의 전체 압력을 구 하 여라.

$$K_p = K(RT)^{\Delta n} = K(RT)^2 = 26.2 \times [(0.08206) \times (298)]^2 = 4.10 \times 10^5$$

처음 압력

$$P_C = 10.50 - 6.50 = 4.00 \text{ atm}$$

$$P_B = 6.50 \text{ atm}$$

$$Q_p = \frac{P_B^2(\text{초기}) \cdot P_C(\text{초기})}{P_A(\text{초기})} = \infty \text{ 이므로 평형은 왼쪽으로 이동}$$

한다.

	$A(g)$	$\rightleftharpoons$	$2B(g)$	$+$	$C(g)$
처음 압력(atm)	0		6.50		4.00
평형 압력(atm)	x		6.50 - 2x		4.00 - x

$$K_p = \frac{P_B^2 \cdot P_C}{P_A} = \frac{(6.50 - 2x)^2 (4.00 - x)}{x} = 4.10 \times 10^5$$

K_p 값이 매우 크므로 x는 무시할 만 하다. 따라서,

$$K_p = \frac{(6.50)^2 (4.00)}{x} = 4.10 \times 10^5$$

$$x = 6.34 \times 10^{-5} \text{ atm} = P_A$$

따라서, 평형 도달 후 용기 안의 전체 압력은

$$P = P_A + P_B + P_C = x + (6.50 - 2x) + (4.00 - x) = 10.50 \text{ atm}$$

$$P_A = 6.34 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$\text{전체 압력} = 10.50 \text{ atm}$$

5. (10점) 10.0 mL HCl 용액의 pH는 2.000 이다. pH 4.000의 용액을 만들기 위하여서는 얼마 만큼의 물을 첨가하여야 하는가?

$$\text{pH} = -\log[H^+] = 2.000$$

$$[H^+] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M} (=1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L})$$

$$\text{따라서 } 10.0 \text{ mL 용액에 } H^+ \text{는 } 1.00 \times 10^{-2} \text{ M} \times 10.0 \text{ mL} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol 존재}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = 4.000$$

$$[H^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M} = \frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}}{x \text{ L}}$$

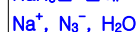
$$x = 1.00$$

따라서 pH 4.000인 용액으로 만들기 위하여서는 용액 1.00 L(=1000. mL)가 필요하다. 즉, 990. mL의 물을 첨가해야 한다.

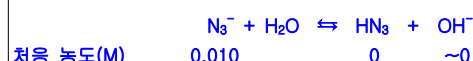
$$990. \text{ mL}$$

6. (10점) 아자이드화소듐(NaN_3)은 때때로 물에 녹여 박테리아를 죽이는 데 사용된다. 0.010 M NaN_3 용액의 PH를 계산하여라 그리고 용액 있는 모든 화학종들의 농도를 계산하여라.(물 제외) 하드라조산(HN_3)의 K_a 는 1.9×10^{-5} 이다. (힌트: $\text{N}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HN}_3 + \text{OH}^-$)

NaN_3 를 물에 녹였을 때의 주요한 화학종



위 화학종과 관련된 화학평형



평형 농도(M) 0.010 - x x x

$$K_b = \frac{[HN_3][OH^-]}{[N_3^-]} = \frac{x^2}{(0.010 - x)} \approx \frac{x^2}{0.010} = 5.26 \times 10^{-10}$$

$x = 2.3 \times 10^{-6}$
 따라서,
 $[HN_3] = 2.3 \times 10^{-6} \text{ M}$
 $[OH^-] = 2.3 \times 10^{-6} \text{ M}$
 $[Na^+] = 0.010 \text{ M}$
 $[H^+] = 10^{-14} / 2.3 \times 10^{-6} = 4.4 \times 10^{-9} \text{ M}$
 $[N_3^-] = 0.010 \text{ M}$

화학종 (물 제외, 6종 이하 임)	농도(M)
HN_3	2.3×10^{-6}
OH^-	2.3×10^{-6}
Na^+	0.010
H^+	4.4×10^{-9}
N_3^-	0.010

7. (18 + 10 = 28점) 다음과 같은 수용액 (1), (2), (3), (4)가 있다.

- (1) 0.100 M KOH와 0.100 M CH_3NH_3Cl
 (2) 0.100 M KOH와 0.200 M CH_3NH_2
 (3) 0.200 M KOH와 0.100 M CH_3NH_3Cl
 (4) 0.100 M KOH와 0.200 M CH_3NH_3Cl

(a) 다음 표의 (1)을 참고로 하여 각 용액에서 물을 제외한 주된 화학종들의 농도를 M 단위로 적어라.(평형이 이루어지기 전에 완전 반응이 완결된 직후의 농도) 또한 완충용액으로 작용할 수 있는지 표시하라.(Yes, No로 표시)

용액	K^+	OH^-	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	Cl^-	완충용액
(1)	0.100	10^{-7} (≈ 0)	0	0.100	0.100	No
(2)	0.100	0.100	0	0.200	0	No
(3)	0.200	0.100	0	0.100	0.100	No
(4)	0.100	10^{-7} (≈ 0)	0.100	0.100	0.100	Yes

(b) 완충용액의 pH를 구하여라. (CH_3NH_2 의 $K_b = 4.38 \times 10^{-4}$)

pH 에 영향을 주는 평형 반응식: $CH_3NH_3^+ \rightleftharpoons H^+ + CH_3NH_2$

	$CH_3NH_3^+$	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CH_3NH_2
초기 농도(M)	0.100 M		≈ 0 M		0.100
평형 농도(M)	$0.100 - x$		x		$0.100 + x$

$$K_a = \frac{10^{-14}}{4.38 \times 10^{-4}} = 2.28 \times 10^{-11}$$

$$= \frac{[H^+][CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]} = \frac{x(0.100 + x)}{0.100 - x} \approx x$$

따라서

$$[H^+] = 2.28 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$pH = -\log(2.28 \times 10^{-11}) = 10.642$$

(다른 풀이법) Henderson-Hasselbach eq 에 따라

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}\right)$$

$$= -\log(2.28 \times 10^{-11}) + \log\left(\frac{0.100}{0.100}\right)$$

$$= 10.642$$

$$pH = 10.642$$

8. (10점) 산과 염기는 화학적으로 상반된 작용을 하는 것으로 생각할 수 있다.(산은 H^+ 주개이고 염기는 H^+ 받개 이다.) 그러므로 $K_a = 1/K_b$ 로 생각할 수 있는데, 왜 타당하지 않은가? 수용액에서 K_a 와 K_b 의 관계를 식을 전개하여 설명하여라. (K_a 는 산 HA에 대한 K_a 이다. 그리고 K_b 는 염기 A^- 에 대한 K_b 이다.)



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

따라서

$$K_a \cdot K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$= [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

- 상수 -

$$\bullet R \text{ (기체상수)} = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$