



**เฉลยและวิเคราะห์ข้อสอบ
เคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ
พ.ศ.2533-2542**

รศ.ดร.ปิญโญ พานิชพันธ์ และคณะ

พฤษภาคม 2543

เฉลยและวิเคราะห์ข้อสอบ เคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ พ.ศ.2533-2542

คณะผู้วิจัย

- | | |
|---------------------------|---------------------------------------|
| 1. รศ.ดร.กัญญา พานิชพันธ์ | มหาวิทยาลัยมหิดล |
| 2. ดร.ประพิน วิไลรัตน์ | มหาวิทยาลัยมหิดล |
| 3. ดร.พินิติ รตะนาบุญกุล | มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร |
| 4. ดร.สุพรรณา เตชะสกุล | มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ |
| 5. ดร.ธนิต ผิวนิยม | มหาวิทยาลัยศิลปากร |
| 6. ดร.นภดล ไชยดำ | มหาวิทยาลัยมหิดล |
| 7. ผศ.นัยนา ชวนเกริกกุล | จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |

คำนำ

หนังสือเล่มนี้เป็นการวิเคราะห์ข้อสอบวิชาเคมีโอลิมปิก ที่ประเทศไทยได้ส่งนักเรียนไปสอบแข่งขันในช่วงเวลา 10 ปี ที่ผ่านมา คือ ตั้งแต่พ.ศ.2533 ในการแข่งขันครั้งที่ 22 ที่ประเทศฝรั่งเศส จนถึง พ.ศ.2542 ซึ่งเป็นการแข่งขันครั้งที่ 31 ที่ประเทศไทยได้รับเกียรติเป็นเจ้าภาพ โดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยเป็นผู้สนับสนุนให้มีการวิเคราะห์ เนื่องจากเล็งเห็นปัญหาว่าการที่นักเรียน นักศึกษาไทย เรียนจบโดยมักไม่มีความสามารถในการทำกิจกรรมทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีได้อย่างที่ควรจะเป็น อาจเกิดจากปัจจัยใหญ่ในกระบวนการเรียนการสอน โดยเฉพาะการทดสอบและข้อสอบที่ใช้เป็นเกณฑ์เลื่อนชั้น ซึ่งอาจยังมีความบกพร่องไม่เป็นตามเกณฑ์ที่ควรจะเป็น โดยเฉพาะในด้านที่ไม่ได้ทำทนายให้ผู้สอบตรึงตรอง ขบปัญหาหลายคลบ วิเคราะห์ และสังเคราะห์จนได้ปัญญาและได้ปฏิบัติการจนทักษะ มากพอ

ข้อสอบที่เลือกมาวิเคราะห์เป็นข้อสอบภาคทฤษฎี จำนวน 24 ข้อ และภาคปฏิบัติการ 6 ข้อ ซึ่งได้เลือกมาให้ครอบคลุมทุกสาขาวิชาเคมี โดยหลักเกณฑ์ที่ใช้การเลือกคือ ต้องเป็นข้อสอบที่ดี ทำทนายใช้ความรู้หลายด้าน และไม่ควรเป็นข้อสอบที่ยากเกินไป สามารถใช้ความรู้เดิมที่มีอยู่เพื่อคิดต่อไปได้ โดยมีวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์ว่าเพื่อให้ครู-อาจารย์ได้เห็นข้อสอบทั้งทฤษฎีและปฏิบัติที่ได้มาตรฐานควรเป็นอย่างไร ต้องการความรู้ทั้งพื้นฐานและทักษะการทำปฏิบัติการเพิ่มเติมอย่างไรบ้าง และมีส่วนที่ตรงกับทั้งหลักสูตรของ สสวท. และ syllabus ของเคมีโอลิมปิกสากลหรือไม่อย่างไร รวมทั้งได้วิเคราะห์ถึงวิธีการ และทักษะที่ต้องมีในการได้คำตอบ ซึ่งการวิเคราะห์ในหนังสือเล่มนี้นำมาประกอบกับข้อเฉลยโจทย์ปัญหา ที่ได้มีการทำให้มาก่อนแล้วอย่างละเอียด ผลการวิเคราะห์ได้นำเสนอในรูปตารางซึ่งจะประกอบอยู่กับโจทย์ และเฉลยทุกข้อ

ผู้ที่มีส่วนช่วยอย่างสำคัญอันทำให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่นำเสนอในหนังสือนี้คือทีมอาจารย์ 6 ท่าน ที่ทำหน้าที่เป็นผู้วิเคราะห์ข้อสอบคือ ดร.ประพิน วิไลรัตน์ (มหาวิทยาลัยมหิดล) ดร.พนิตี ระตะนากุล (มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร) ดร.สุพรรณา เศรษฐกุล (มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์) ดร.ธนิต ผิวนิยม (มหาวิทยาลัยศิลปากร) ดร.นภดล ไชยคำ (มหาวิทยาลัยมหิดล) ผศ.นัยนา ชวนเกริกกุล (จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) ทีมงานเหล่านี้มีประสบการณ์ในการนำทีมโอลิมปิกไปแข่งขัน หรือมีส่วนร่วมในการนำนักเรียนไปสอบหรือร่วมในการติวและออกข้อสอบในแข่งขันเคมีโอลิมปิกที่ผ่านมารวมทั้งของ ครั้งที่ 31 ที่ประเทศไทยเป็นเจ้าภาพ

ทีมผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า หนังสือเกี่ยวกับการวิเคราะห์และการเฉลยข้อสอบเคมีโอลิมปิกนี้ จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการนำไปเผยแพร่ให้ ครู-อาจารย์ ต่าง ๆ ทราบ อันจะนำไปสู่การปรับปรุง กระบวนการเรียน การสอน และการสอบวิชาเคมีให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น เพื่อให้ผู้ที่ได้เรียนเคมีขั้นมัธยม และสำเร็จปริญญาทางเคมีมีความสามารถและทักษะทางเคมีเหมาะสมกับวิทยฐานะที่ได้ และสามารถแข่งขันได้ในระดับแนวหน้าของนานาชาติ

รศ.ดร.ภิญโญ พานิชพันธ์
หัวหน้านักวิจัย

สารบัญ

หน้า

คำนำ	i
สรุปเนื้อหาของข้อสอบเคมีโอลิมปิกที่เลือกมาวิเคราะห์เคมีโอลิมปิก	1
1 ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส สาขา เคมีวิเคราะห์	
คำถาม	2
คำตอบ	4
ตารางที่ 1 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2533	6
ประเทศฝรั่งเศส ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนกริกกุล	
2 ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	
คำถาม	7
คำตอบ	10
ตารางที่ 2 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2533	13
ประเทศฝรั่งเศส ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ	
3 ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์ สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	
คำถาม	14
คำตอบ	15
ตารางที่ 3 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2534	18
ประเทศโปแลนด์ ผู้วิเคราะห์ ประพนธ์ วิไลรัตน์	
4 ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีอินทรีย์	
คำถาม	20
คำตอบ	21
ตารางที่ 4 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2537	24
ประเทศนอร์เวย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล	
5 ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อที่ 8 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีนิวเคลียร์	
คำถาม	25
คำตอบ	27
ตารางที่ 5 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 8 ปี 2537	29
ประเทศนอร์เวย์ ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ	

สารบัญ

หน้า

6	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 5 ปี 2538 ประเทศจีน สาขาเคมีเชิงฟิสิกส์	
	คำถาม	30
	คำตอบ	32
ตารางที่ 6	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2538	33
	ประเทศจีน ผู้วิเคราะห์ ประพนธ์ วิไลรัตน์	
7	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2538 ประเทศจีน สาขาเคมีอินทรีย์ ชีวเคมี และเคมีฟิสิกส์	
	คำถาม	35
	คำตอบ	37
ตารางที่ 7	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2538	39
	ประเทศจีน ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิม	
8	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 2 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีอินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์	
	คำถาม	40
	คำตอบ	42
ตารางที่ 8	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2539	45
	ประเทศรัสเซีย ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล	
9	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 4 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	
	คำถาม	46
	คำตอบ	47
ตารางที่ 9	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2539	49
	ประเทศรัสเซีย ผู้วิเคราะห์ ประพนธ์ วิไลรัตน์	
10	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขาเคมีอินทรีย์	
	คำถาม	50
	คำตอบ	52
ตารางที่ 10	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2539	55
	ประเทศรัสเซีย ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล	

หน้า

11	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 7 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีอินทรีย์	
	คำถาม	56
	คำตอบ	58
ตารางที่ 11	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2539	61
	ประเทศรัสเซีย ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล	
12	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 1 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี	
	คำถาม	62
	คำตอบ	64
ตารางที่ 12	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2540	66
	ประเทศฝรั่งเศส ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิม	
13	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 4 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขา เคมีวิเคราะห์	
	คำถาม	67
	คำตอบ	69
ตารางที่ 13	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2540	71
	ประเทศแคนาดา ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล	
14	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 5 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขา เคมีอินทรีย์	
	คำถาม	73
	คำตอบ	74
ตารางที่ 14	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2540	77
	ประเทศแคนาดา ผู้วิเคราะห์ นกตล ไชยคำ	
15	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 7 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขา เคมีอินทรีย์ และเคมีฟิสิกัล	
	คำถาม	78
	คำตอบ	79
ตารางที่ 15	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2540	82
	ประเทศแคนาดา ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกุล	

สารบัญ

หน้า

16	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 1 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีวิเคราะห์	
	คำถาม	83
	คำตอบ	85
ตารางที่ 16	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล	88
17	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีนิวเคลียร์ เคมีอินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์	
	คำถาม	89
	คำตอบ	93
ตารางที่ 17	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย ผู้วิเคราะห์ ธนิต ศิวนันท์	96
18	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 3 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีอินทรีย์	
	คำถาม	97
	คำตอบ	102
ตารางที่ 18	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 3 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล	105
19	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 5 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีเชิงฟิสิกส์	
	คำถาม	106
	คำตอบ	107
ตารางที่ 19	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย ผู้วิเคราะห์ ประพัฒน์ วิไลรัตน์	109
20	ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีอินทรีย์	
	คำถาม	110
	คำตอบ	113
ตารางที่ 20	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล	116

สารบัญ

	หน้า
21 ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 7 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีอินทรีย์	
คำถาม	117
คำตอบ	118
ตารางที่ 21 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2541	119
ประเทศออสเตรเลีย ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล	
22 ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 1 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	
คำถาม	120
คำตอบ	122
ตารางที่ 22 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2542	125
ประเทศไทย ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ	
23 ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 5 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา ชีวเคมี และเคมีอินทรีย์	
คำถาม	126
คำตอบ	129
ตารางที่ 23 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2542	131
ประเทศไทย ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล	
24 ข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี	
คำถาม	132
คำตอบ	136
ตารางที่ 24 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2542	137
ประเทศไทย ผู้วิเคราะห์ ธนิต ศิวนิม	
25 ข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 2 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์ สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	
คำถาม	138
คำตอบ	141
ตารางที่ 25 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2534	142
ประเทศโปแลนด์ ผู้วิเคราะห์ ประพนธ์ วิไลรัตน์	

สารบัญ

	หน้า
26 ข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 1 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี	
คำถาม	144
คำตอบ	149
ตารางที่ 26 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 1 ปี 2537	152
ประเทศนอร์เวย์ ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิ่ม	
27 ข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 2 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีวิเคราะห์	
คำถาม	153
คำตอบ	157
ตารางที่ 27 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2537	159
ประเทศนอร์เวย์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล	
28 ข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีวิเคราะห์	
คำถาม	160
คำตอบ	163
ตารางที่ 28 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2541	166
ประเทศออสเตรเลีย ผู้วิเคราะห์ นกคณ ไชยคำ	
29 ข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 1 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์	
คำถาม	167
คำตอบ	171
ตารางที่ 29 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 1 ปี 2542	174
ประเทศไทย ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เดชะสกุล	
30 ข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 2 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์	
คำถาม	175
คำตอบ	178
ตารางที่ 30 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2542	182
ประเทศไทย ผู้วิเคราะห์ พินิติ ระตะนานุกุล	

สรุปเนื้อหาของข้อสอบเคมีโอลิมปิกที่เลือกมาวิเคราะห์

การเลือกข้อสอบเคมีโอลิมปิกภาคทฤษฎี จำนวน 24 ข้อ และข้อปฏิบัติการจำนวน 6 ข้อ เป็นไปตามเกณฑ์ที่ว่า ข้อสอบเหล่านี้ต้องเป็นข้อสอบที่ดี ทำหาย ใช้ความรู้หลายด้าน ไม่ควรเป็นข้อสอบที่ยากเกินไป สามารถใช้ความรู้เดิมที่มีอยู่ศึกษาต่อไป และข้อสอบเหล่านี้ได้ครอบคลุมทุกสาขาวิชาเคมี เนื้อหาโดยสรุปของข้อสอบแต่ละข้อได้สรุปไว้ในตารางข้างล่างนี้ ส่วนโจทย์และเฉลยพร้อมด้วยผลการวิเคราะห์ข้อสอบแต่ละข้อซึ่งได้แสดงไว้ในรูปของตาราง ได้เรียงไว้รูปเล่มตาม พ.ศ.ของข้อสอบ ท่านผู้อ่านสามารถเลือกดูได้จากสารบัญ

ข้อสอบภาคทฤษฎีและปฏิบัติการที่เลือกมาวิเคราะห์

ผู้วิเคราะห์	ทฤษฎี ข้อที่/ปี	ปฏิบัติการ ข้อที่/ปี	ประเทศที่ แข่งขัน	เนื้อหาข้อสอบ
ประพิน	1/34 4/39 5/38 5/41 -	- - - - 2/34	โปแลนด์ รัสเซีย จีน ออสเตรเลีย โปแลนด์	ซัลไฟด์อินทรีย์ สมดุลระหว่าง chromic – chromate สารเชิงซ้อน NO กับ เหล็ก การสกัดทองโดยใช้ Zn complex การหาค่าคงที่ของการเติมไอออนเชิงซ้อนโดย electrochemistry
พินิติ	6/39 7/40 6/41 5/42 -	- - - - 2/42	รัสเซีย แคนาดา ออสเตรเลีย ไทย ไทย	การหาเอกลักษณ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เทอร์โมไดนามิกส์ของคลอรีนและสารละลายเจือจาง โครงสร้างเฮไลต์ของดีบุก โครงสร้างของสารธรรมชาติไกลโคไซด์ การทดสอบหมู่และหาโครงสร้างของ essential oil ที่ได้จากกลิ่นระดับ microscale
ธนิธ	6/38 1/40 2/41 6/42 -	- - - - 1/37	จีน แคนาดา ออสเตรเลีย ไทย นอร์เวย์	สารตึงผิว (surfactant) การหาโครงสร้างของ oligosaccharides การหาอายุของต้นไม้โบราณโดยกัมมันตภาพรังสี การหาโครงสร้างของเปปไทด์ ค่าบ่งชี้ของกรดไขมัน
สุพรรณา	3/41 6/37 7/39 7/41 -	- - - - 1/42	ออสเตรเลีย นอร์เวย์ รัสเซีย ออสเตรเลีย ไทย	โครงสร้างของ fullerene ต่าง ๆ การหา stereochemistry ของสารอินทรีย์ โดยวิธี spectroscopy การหา stereochemistry ของสาร norbornene โครงสร้างและปฏิกิริยาของ unknown natural product จลนศาสตร์ของปฏิกิริยา-ศึกษาโดย titration
นภดล	4/33 8/37 5/40 1/42 -	- - - - 2/41	ฝรั่งเศส นอร์เวย์ แคนาดา ไทย ออสเตรเลีย	เทอร์โมไดนามิกส์ของ ZnS และจลศาสตร์การสลายตัวของ NO_2NH_2 การสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี โครงสร้างของของแข็งโลหะเหล็กในรูปของผลึก เทอร์โมไดนามิกส์ของสารอินทรีย์ขนาดเล็ก การวิเคราะห์สารผสมเชิงซ้อนของ Co (III)
นัยนา	2/33 2/39 4/40 1/41 -	- - - - 2/37	ฝรั่งเศส รัสเซีย แคนาดา ออสเตรเลีย นอร์เวย์	ปฏิกิริยาของสารละลายทองแดง เปรียบเทียบวิธีหาพิคของการตรวจสอบสาร 2 วิธี อินดิเคเตอร์ : สี และสเปกตรัมของมัน วิเคราะห์ตัวอย่างสารโลหะผสม ตะกั่วกับดีบุก การหาปริมาณโบรไมด์ โดยการตกตะกอนและ back titration

1. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 2 ปี 2533 (ประเทศฝรั่งเศส)

คำถาม

2.1 ข้อนี้เกี่ยวกับสภาพเป็นกรด (acidity) ของ hydrated Cu^{2+} ion และการตกตะกอนไฮดรอกไซด์

กำหนดให้สารละลาย copper(II)nitrate มีความเข้มข้น $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

2.1.1 สารละลายดังกล่าวมี pH 4.65

2.1.1.1 จงเขียนสมการแสดงการเกิดคู่เบส (conjugate base) ของ hydrated Cu^{2+} ion

2.1.1.2 จงคำนวณค่า pK_a ของคู่กรด-เบส (acid base pair) ที่ได้

2.1.2 Solubility Product ของ copper (II) hydroxide มีค่า $K_{sp} = 1 \times 10^{-20}$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ จะตกตะกอนออกมาจากสารละลายดังกล่าวที่ pH เท่าใด จงแสดงการคำนวณที่แสดงให้เห็นว่าคู่เบสของ hydrated Cu^{2+} ion นี้อยู่ในปริมาณที่น้อยมาก (negligible quantity)

2.2 การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยตนเอง (disproportionation) ของ copper (I) ion Cu^+ เกี่ยวข้องในคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ 2 ปฏิกิริยา ดังนี้

1. $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน $E_1^\circ = + 0.52 \text{ V}$

2. $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน $E_2^\circ = + 0.16 \text{ V}$

2.2.1

2.2.1.1 จงเขียนปฏิกิริยาแสดงการเกิด disproportionation ของ Cu^+ (I) และ จงคำนวณหาค่าคงที่สมดุลโดยใช้ค่าประมาณต่อไปนี้

2.2.1.2 จงคำนวณหาองค์ประกอบ (composition) ของสารละลายที่ได้จากการละลาย $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ของ Cu^+ (I) ในน้ำ 1.0 dm^3 ในหน่วย mol/dm^3

2.2.2 นอกเหนือจาก Cu^+ แล้ว จงระบุ chemical species อีก 2 ชนิดที่เกิดปฏิกิริยา disproportionation ในสารละลายในน้ำได้

- จงเขียนสมการของปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกี่ยวข้อง

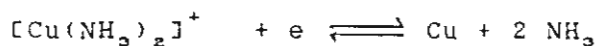
- ปฏิกิริยา disproportionation ดังกล่าวจะเกิดได้ในภาวะการทดลอง (experimental condition) อย่างไร

2.2.3 จงพิจารณาความเสถียร (stability) ของ copper (I) oxide, Cu_2O ในสารละลายของไฮดรอกไซด์ Cu^{2+} ซึ่งมีความเข้มข้น $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ Solubility Product ของ Copper (I) oxide คือ $K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-15}$ ที่ pH เท่าใด Cu_2O จึงจะมีความเสถียร

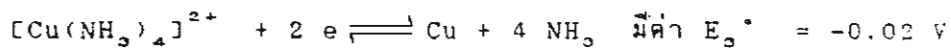
2.2.4 ยกตัวอย่างการทดลองง่าย ๆ ที่จะทำให้เราสังเกตเห็นการตกตะกอนของ Cu_2O ได้

2.3 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เกี่ยวข้องกับ Cu^+ และ Cu^{2+}

2.3.1 ค่าคงที่ของการแตกตัวของไฮดรอกไซด์เชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, K_D , มีค่าเท่ากับ 1×10^{-11} จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา

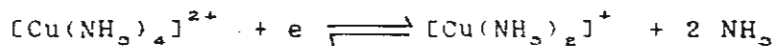


2.3.2 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา



2.3.2.1 จงคำนวณค่าคงที่ของการแตกตัว (K_D) ของไฮดรอกไซด์เชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

2.3.2.2 จากค่าที่คำนวณได้ดังกล่าว จงหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา



2.3.3 Cation $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยตัวเอง (disproportionation) ได้หรือไม่

คำตอบ

2.1.1.1 pH ที่ป็นกรด อธิบายได้ด้วยสมการอย่างง่าย



อย่างสมบูรณ์ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$

$$2.1.1.2 \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C$$

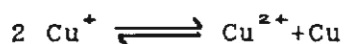
$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad \text{pKa} = 2\text{pH} + \log C = 9.30 - 2 = 7.30$$

$$2.1.2 \quad [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-20}$$

$$\text{เมื่อตกตะกอน} \quad [\text{OH}^-]^2 = 10^{-16} \quad \text{pH} = 5$$

เทียบกับสมดุลกรด-เบส $\text{pH} \ll \text{pKa}$ และ $[\text{CuOH}^+]$ มีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้

2.2.1.1 Disproportionation = ปฏิกริยารีดอกซ์ในตัวเอง



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$$

$$0.52 - 0.16 = 0.06 \log K$$

$$\log K = \frac{0.36}{0.06} = 6$$

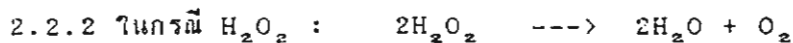
$$K = 10^6$$

$$2.2.1.2 \quad \text{ที่สมดุล} \quad 10^{-2} = [\text{Cu}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}]$$

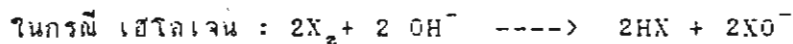
$$= [\text{Cu}^+] + 2 \times 10^6 [\text{Cu}^+]^2$$

$$[\text{Cu}^+] = \frac{\sqrt{2} \times 10^{-4}}{2} = 7.07 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

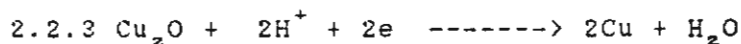
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{993}{2} \times 10^{-5} = 4.96 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$



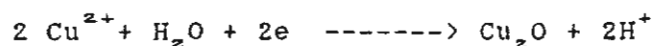
ต้องการภาวะที่มีตัวกระตุ้น



ต้องการภาวะที่เป็นเบส



$$E = 0.52 + 0.06 \log \frac{10^{-15}}{[\text{OH}^-]} \quad E_1 = 0.46 - 0.06 \text{ pH}$$

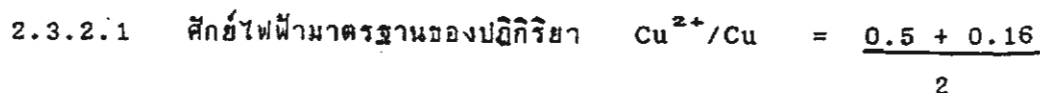
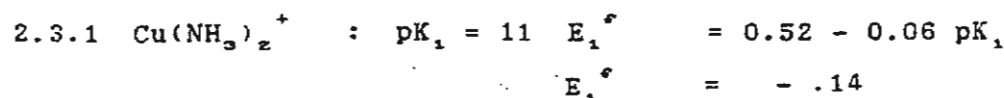


$$E = 0.16 + 0.06 \log \frac{10^{-2}}{[\text{OH}^-]} \quad E_2 = 0.10 + 0.06 \text{ pH}$$

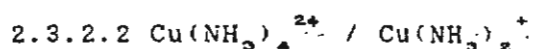
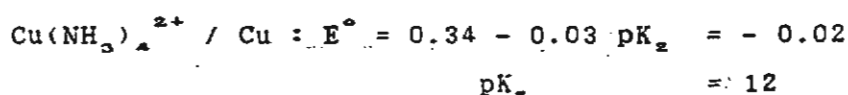
Cu_2O เสถียร ถ้า $E_2 > E_1$ คือ $0.36 < 0.12 \text{ pH}$ หรือ $\text{pH} > 3$

2.2.4 เตรียม Cu_2O ได้โดยวิธี Cu^{2+} หรือสารเชิงซ้อนของ Copper(II)

ในตัวอย่างที่เป็นกรดเล็กน้อยหรือเป็นเบส เช่น สารละลายของเพอร์คลิก หรือ น้ำตาล วิตามิน



$$= 0.34 \text{ V}$$



$$E_2^{\circ} = 0.16 - 0.06 (\text{pK}_2 - \text{pK}_1) = 0.10 \text{ V}$$

$$E_2^{\circ} = 0.10 \text{ V}$$



$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ จึงไม่เกิดปฏิกิริยา disproportionation

ตารางที่ 1 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส
สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ขวนกริกกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ไม่ตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. ให้พิจารณาสภาพเป็นกรด ของ hydrated Cu^{2+} ion และ เขียนสมการการเกิดคู่เบส และคำนวณ pK_a เพื่อ พิจารณาการตกตะกอนเป็น ไฮดรอกไซด์ 2. ให้เขียนปฏิกิริยา disproportionation ของ Cu^+ และคำนวณหาปริมาณของ องค์ประกอบในสารละลาย และหาว่า stability ของ Cu_2O จะอยู่ที่ pH ใด 3. ให้หาความสัมพันธ์ของค่าคง ที่การแตกตัวของไอออน เชิงซ้อนของ Cu^{2+} และ Cu^+ กับค่า E° ของปฏิกิริยาและ คำนวณค่าได้ค่าหนึ่งเมื่อ กำหนดอีกค่าหนึ่งมาให้	มี	1,2	1. เคมีทั่วไป, ทฤษฎี มหาวิทยาลัย 2. Skoog & West, Fundamentals of Analytical Chemistry	1. ทฤษฎีกรด-เบส การเกิด คู่กรดเบส (conjugated acid-base pair), pK_a , pK_b , K_{sp} 2. ทฤษฎีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตร ฐาน (E°) 3. การใช้ Nernst equation 4. ความสัมพันธ์ระหว่างค่า E° กับ K หรือ pK ของ ปฏิกิริยา 5. สมการดุลมวล	1. การคำนวณโดยการใช้ Nernst equation 2. การเปรียบเทียบค่า E° เพื่อ ใช้ในการทำนายการเกิด ปฏิกิริยา	1. เขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่สมดุล หาความ สัมพันธ์ของ K หรือ pK กับความเข้มข้น ไอออน ที่เกี่ยวข้อง 2. จากค่า E° ของครึ่งปฏิกิริยาที่โจทย์ กำหนดใช้ Nernst equation เพื่อหา ความสัมพันธ์ และใช้สมการดุลมวล 3. ใช้ Nernst equation หาความสัมพันธ์ ระหว่างค่า E° กับ K หรือ pK ไอออน เชิงซ้อน
ไม่มี	ไม่มี	2,3	.			

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้มีคำถามย่อยค่อนข้างมาก แต่ใช้ทฤษฎีหรือความรู้เกี่ยวกับสมดุลกรด-เบสาคิดหาคำตอบ (ข้อ 2.1) ส่วนข้อ 2.2 และ 2.3 นั้นเป็นเรื่องของค่า E° และ
ความสัมพันธ์ระหว่างค่า E° กับ K หรือ pK ของตะกอนหรือไอออนเชิงซ้อน โดยใช้ Nernst equation ซึ่งต้องมีการฝึกฝนค่อนข้างมาก

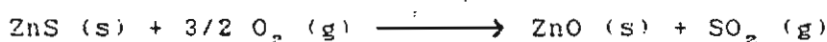
2. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 4 ปี 2533 (ประเทศฝรั่งเศส)

คำถาม

4.1 เทอร์โมไดนามิกส์เคมี

การผลิตสังกะสีจากซิงค์ซัลไฟด์ (Zinc sulfide) แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ การเผาซิงค์ซัลไฟด์ในอากาศ และการรีดิวซ์ซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นโดยคาร์บอนมอนอกไซด์ ในที่นี้เราจะพิจารณาการเผาซิงค์ซัลไฟด์เท่านั้น

ขั้นตอนนี้ เป็นการเผาซิงค์ซัลไฟด์ในอากาศ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



ปฏิกิริยานี้กระทำที่ 1350 K ในทางอุตสาหกรรม

ก่อนอื่นเราจำเป็นต้องแสดงว่าปฏิกิริยาดำเนินไปได้ด้วยตัวเอง (Self sustaining) นั่นคือความร้อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเพียงพอที่จะนำสารตั้งต้นที่อุณหภูมิห้องไปสู่ อุณหภูมิของปฏิกิริยาได้

4.1.1 สมมติว่า มีแร่ของสังกะสีชนิดหนึ่ง มีส่วนประกอบเป็นซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) เพียงอย่างเดียว ถ้าเริ่มด้วยการผสมแร่ซิงค์ซัลไฟด์ 1 mole กับอากาศในปริมาณ เท่าที่จำเป็นตามปริมาณสัมพันธ์ที่ 298 K จงคำนวณหาว่าของผสมนี้ จะมีอุณหภูมิเพิ่มเป็นเท่าใดจากความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาการเผาแร่นี้ภายใต้ความดันมาตรฐานที่อุณหภูมิ 1350 K และปฏิกิริยานี้ดำเนินไปได้ด้วยตัวเองหรือไม่ ทั้งนี้ให้คิดว่าอากาศเป็นของผสมระหว่าง ออกซิเจนและไนโตรเจนเท่านั้น ในอัตราส่วนโดยปริมาตร 1 : 4

4.1.2 ความจริงแล้วแร่ซิงค์ซัลไฟด์ยังไม่บริสุทธิ์แต่มีกาก (gangue) เจือปนซึ่งถือได้ว่าเป็นทราย (SiO_2) ทั้งหมด สมมติว่า gangue นี้ ไม่เกิดปฏิกิริยาระหว่างการเผา จงคำนวณหาปริมาณของซิงค์ซัลไฟด์ที่น้อยที่สุดที่จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้ด้วยตัวเอง (self-sustaining) ที่ 1350 K ถึงแม้ว่าจะมีทรายปนอยู่ ให้ตอบเป็นจำนวนกรัมของ ZnS ต่อปริมาณแร่ 100 กรัม

ข้อมูลที่กำหนดให้

1. เอนทัลปีมาตรฐานของปฏิกิริยาการเผา ZnS ที่ 1350 K

$$\Delta H^\circ (1350) = -448.98 \text{ kJ/mol}$$

2. ความจุความร้อนมาตรฐาน (Standard molar heat capacity) เฉลี่ย สำหรับช่วงอุณหภูมิที่พิจารณา (หน่วยเป็น $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

ZnS (s) = 58.05	ZnO (s) = 51.64
SO ₂ (g) = 51.10	O ₂ (g) = 34.24
N ₂ (g) = 30.65	SiO ₂ (s) = 72.50

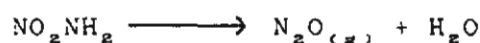
3. มวลโมเลกุล (g mol⁻¹)

ZnS = 97.5	SiO ₂ = 60.1
------------	-------------------------

4.2 ไม่มีคำถาม

4.3 จุลนศาสตร์เคมี

ไนตรามาได์ (nitramide, NO₂NH₂) ในสารละลายเอเควียสจะสลายตัวช้า ๆ ดังสมการที่ดุลแล้วดังนี้



กฎอัตราที่ได้จากการทดลองเป็นดังนี้

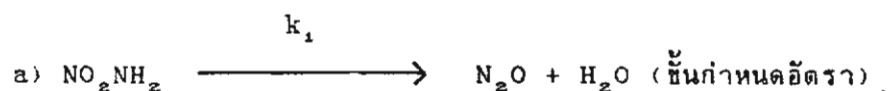
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

4.3.1 อันดับที่น่าปรากฏของปฏิกิริยานี้ (apparent order) ในสารละลายที่มีสมบัติเป็นบัฟเฟอร์เป็นเท่าไร

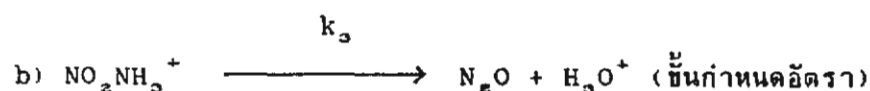
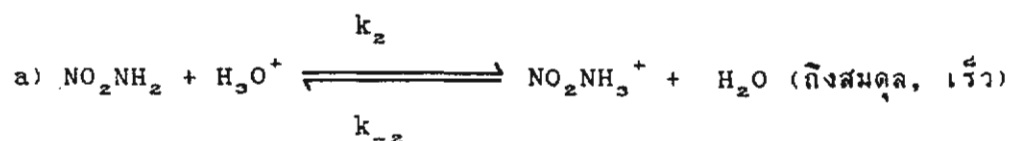
4.3.2

4.3.2.1 จงแสดงให้เห็นว่ากลไก (mechanism) ใด เหมาะสมที่สุดที่จะอธิบายกฎอัตราข้างต้น

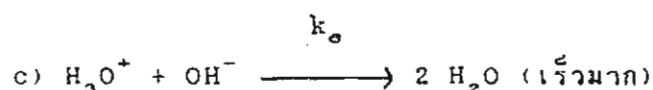
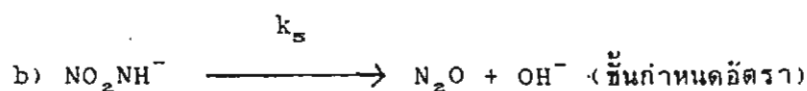
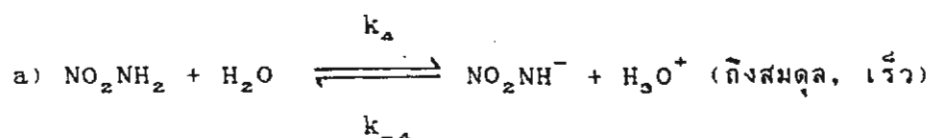
กลไกที่ 1 :



กลไกที่ 2 :



กลไกที่ 3 :



4.3.2.2 จงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราที่ได้จากการทดลอง และค่าคงที่ที่ได้จากกลไกที่ท่านเลือกข้างต้น

4.3.3 จงแสดงว่าไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) สามารถเร่งปฏิกิริยา (catalyze) การสลายตัวของ nitramide ได้

4.3.4 การศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวนี้ ทำในภาวะที่เป็นบัฟเฟอร์ปริมาตรคงที่ V และอุณหภูมิคงที่ โดยการวัดความดันย่อยของแก๊ส N_2O (ทั้งนี้ถือว่าแก๊สนี้ไม่ละลายน้ำ) ที่ปริมาตรคงที่ V เหนือสารละลาย ได้ผลดังนี้

t (min)	0	5	10	15	20	25
P (Pa)	0	6800	12400	17200	20800	24000

เมื่อเวลาผ่านไปนานพอ ความดันจะคงที่ ที่ 40,000 Pa

4.3.4.1 จงเขียนแสดงความดัน P เป็นฟังก์ชันของเวลา และค่าคงที่อัตรา k'

$$\text{โดยที่ } k' = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

4.3.4.2 จงแสดงด้วยกราฟว่า กฎอัตราได้รับการยืนยัน หรือคล้อยจองกับผลการทดลอง

4.3.4.3 จงคำนวณหาค่า k' พร้อมระบุหน่วยของ k' ด้วย

คำตอบ

- 4.1.1 ปริมาณความร้อนที่คายออกไปให้ความร้อนแก่ ZnS 1 โมล O₂ 1.5 โมล และ N₂ 6 โมล

$$-\Delta_r H^\circ_{1350} = \int_{298}^T [C_p(\text{ZnS}) + 1.5C_p(\text{O}_2) + 6C_p(\text{N}_2)] dT$$

$$448980 = 293.3 (T-298)$$

$$T = 1830 \text{ K}$$

และปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้ด้วยตัวเอง

4.1.2

ให้ n = ปริมาณ (เป็น moles) ของ SiO₂ ต่อ ZnS 1 โมล
ปริมาณความร้อนที่คายออกไปให้ความร้อนแก่ ZnS 1 โมล SiO₂ n โมล
O₂ 1.5 โมล และ N₂ 6 โมล จาก 298 เป็น 1350 K

$$\Sigma C_p = 293.3 + 72.5 n$$

$$448980 = (293.3 + 72.5) (1350 - 298)$$

$$n = 1.84 \text{ โมล}$$

โดยมวล มี SiO₂ 110.6 g ต่อ ZnS 97.5 g

หรือ ZnS 46.9 g ต่อ แร่ 100 g

(ปริมาณ ZnS ที่น้อยที่สุด)

4.2 (ไม่มีคำถาม)

- 4.3.1 ในสารละลายบัฟเฟอร์ [H₃O⁺] คงที่ ปฏิกิริยาจึงดูเหมือนเป็นอันดับที่หนึ่ง

$$V = k' [\text{NO}_2\text{NH}_2]$$

- 4.3.2.1 กลไกทั้ง 3 เป็นไปตามสมการ $\text{NO}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

อัตราที่เป็นไปตามกลไกคือ

$$V_1 = k_1 [\text{NO}_2\text{NH}_2]$$

$$V_2 = k_2 [\text{NO}_2\text{NH}_3^+] = k_2 \frac{k_1}{k_{-2}} [\text{NO}_2\text{NH}_2] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$V_3 = k_3 [\text{NO}_2\text{NH}^-] = k_3 \frac{k_{-4}}{k-4} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

กลไกที่ 3 จึงถูกต้อง

$$4.3.2.2 \quad k = \frac{k_3 \times k_4}{k_{-4}}$$

$$4.3.3 \text{ เนื่องจาก } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]}$$

$$\text{ดังนั้น } V = \frac{k}{K} [\text{NO}_2\text{NH}_2] [\text{OH}^-]$$

และ (OH^-) สามารถเร่งปฏิกิริยาได้

4.3.4.1

$$\begin{aligned} V &= \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dp}{dt} \\ &= \frac{k [\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{aligned}$$

$$[\text{NO}_2\text{NH}_2] = \frac{n(\text{NO}_2\text{NH}_2)_0}{V} - \frac{n(\text{N}_2\text{O})}{V} = \frac{n(\text{N}_2\text{O})_\infty - n(\text{N}_2\text{O})}{V}$$

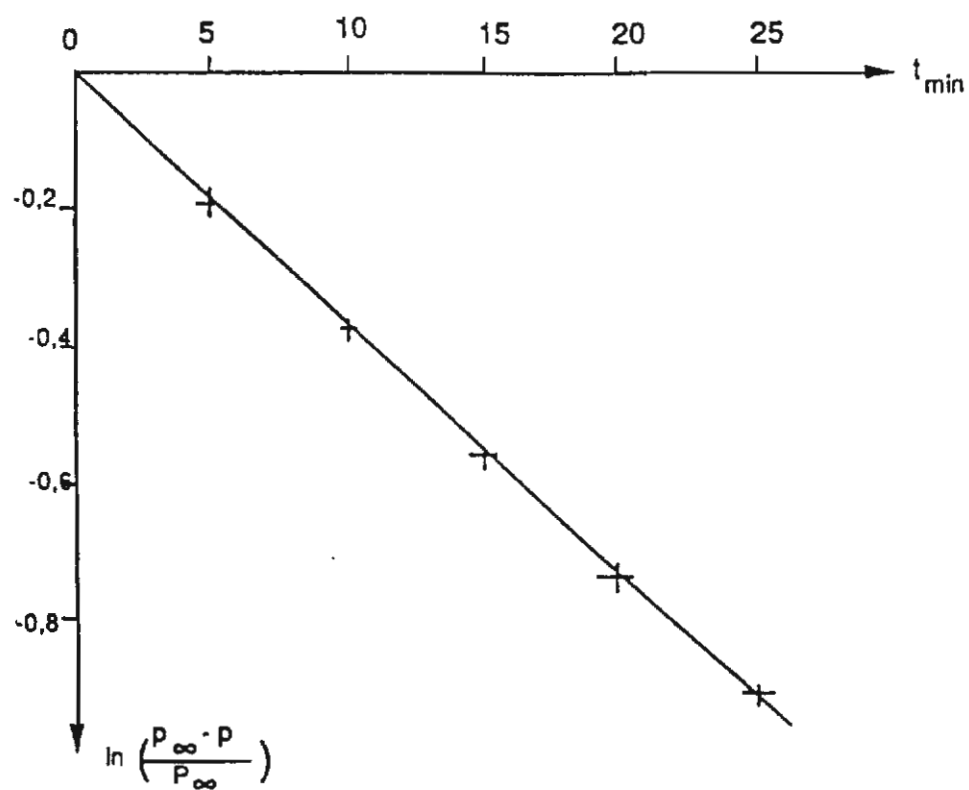
$$\frac{dp}{dt} = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \frac{RT}{V} [n(\text{N}_2\text{O})_\infty - n(\text{N}_2\text{O})]$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]} [p_\infty - p] = k' [p_\infty - p]$$

เมื่ออินทิเกรต จะได้ $P = P_\infty (1 - e^{-k' t})$

4.3.4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \frac{(P_\infty - P)}{P_\infty}$ กับ $f(t)$

เป็นเส้นตรง ดังนั้น กฎอัตราได้รับการยืนยันหรือคล้อยจองกับผลการทดลอง



4.3.4.3 หากค่าความชันของกราฟที่เป็นเส้นตรงจะได้ว่า

$$k = 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

ตารางที่ 2 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ นกมล ไซคำ

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้/ไม่ได้ในตำรา	ความรู้ที่ ต้อง มี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้คำตอบ
1. กำหนด ΔH° ของปฏิกิริยา การเผา ZnS ที่ 1350 K ความ จุลความร้อนของสารที่เกี่ยวข้อง ห้องและน้ำหนักโมเลกุลของ ZnS ให้คำนวณอุณหภูมิของ แร่ ZnS เมื่อเผา และคำนวณ ปริมาณ ZnS ที่ทำให้ปฏิกิริยา เกิดอย่างต่อเนื่องเมื่อมีทราย (SiO_2) เป็นกากแร่ปนอยู่ด้วย	ไม่มี	2, 3	เคมีทั่วไป, (ทบทวน, Chem One)	1. ความหมายของความจุ ความร้อน (C_p) การหา ΔH ที่อุณหภูมิ ต่าง ๆ	1. การอินทิเกรตอย่างง่าย	1. คำนวณอุณหภูมิจาก $\Delta H = \int C_p dT$ คำนวณความร้อนที่ต้องใช้เพิ่มอุณหภูมิ ของสาร(โดยใช้ C_p) คำนวณปริมาณ ZnS ที่คายความร้อน จำนวนนี้
2. กำหนดกฎอัตราจากการ ทดลอง ให้หาอันดับของ ปฏิกิริยาและเลือกกลไกที่ เหมาะสม ให้หาความ สัมพันธ์ระหว่าง k จากกลไก กับ k จากการทดลอง ยืนยัน ผลการทดลองด้วยกราฟ และคำนวณค่า k	ไม่มี	2	เคมีทั่วไป (ทบทวน, Chem One, Change)	2. อันดับของปฏิกิริยา การหากฎอัตราจากกลไก สมดุลครบ-บส แก๊ส การเขียนกราฟ	2. การอินทิเกรตสมการ ดิฟเฟอเรนเชียล	2. หาอันดับของปฏิกิริยาจากกฎอัตราที่ให้ หากกฎอัตราจากกลไกโดยใช้การ ประมาณจากขั้นกำหนดอัตรา เปลี่ยน ความเข้มข้นเป็นความดัน อินทิเกรต กฎอัตรา เขียนกราฟระหว่าง $\log P$ กับ เวลา ถ้าห้ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ข้อสอบข้อนี้จัดว่ายากปานกลาง แต่ในข้อ 1 มีความลึกซึ้งกว่าส่วนที่เหลือเนื่องจากต้องคิดปริมาณความร้อนที่ต้องใช้เพิ่มอุณหภูมิของกากแร่และสาร
อื่น ๆ ในระบบด้วย

3. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 1 ปี 2534 (ประเทศโปแลนด์)

คำถาม

ข้อ 1 เหมิทัวไปและเหมือนินทรี

ในข้อนี้ - การละลายหมายถึงการที่ซัลไฟด์ 0.1 โมล ละลายในสารละลาย
1 dm³ ที่ 298 K

- Cu²⁺ (aq) ไม่เกิดสารเชิงซ้อนที่เสถียรกับ Cl⁻

โดยใช้สมการเคมี และการคำนวณที่เกี่ยวข้อง จงอธิบายว่า

1.1 เหตุใด TI₂S จึงละลายในสารละลายกรดแก่ (monoprotic และ noncoordinating) ใด ๆ ที่มีความเข้มข้น 1 M

1.2 เหตุใด CuS จึงไม่ละลายใน HCl ที่มีความเข้มข้น 1 M แต่ละลายใน HNO₃ 1 M
ค่าคงที่ที่ควรทราบ

- ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน , E° ของ S°/S²⁻ = 0.48 V

E° ของ NO₃⁻/NO(g), = 0.96 V

- ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด

pK_a (H₂S) = 7 ; pK_a (HS⁻) = 13

- ค่าคงที่ของผลคูณของการละลาย

K_{sp} ของ TI₂S = 10⁻²⁰ ; K_{sp} ของ CuS = 10⁻³⁵

- ความสามารถของ NO ในการละลายน้ำที่ 298 K = 2.53 x 10⁻²
mol.dm³

- R = 8.314 J.K.⁻¹mol⁻¹

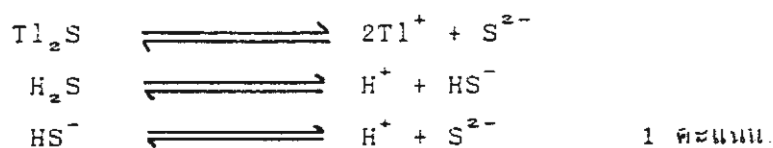
- F = 96487 C.mol⁻¹

คำตอบ

1.1 ขณะที่โลหะซัลไฟด์ละลายในกรด จะเกิดกระบวนการต่อไปนี้

- S^{2-} ไอออน จะเข้าไปเกาะกับส่วนที่ยังไม่แตกตัวของ HS และ H_2S
- โลหะไอออน จะเข้าไปเกาะกับแอนไอออนของกรดรวมเป็นไอออนเชิงซ้อน
- S^{2-} ไอออน ออกซิไดส์เป็นกำมะถัน

ดังนั้น Tl_2S ละลายในแอนไอออนที่ไม่เป็นตัวออกซิไดส์ และไม่เกิดไอออนเชิงซ้อน แต่ CuS ไม่ละลาย



ภาวะที่จะละลาย

$$[Tl^+]^2 \times [S^{2-}] < K_{so} \quad (K_{so} = 10^{-20})$$

$$\text{ความเข้มข้นรวม } C_{Tl} = 0.2 \text{ mol/dm}^3 \quad C_{S^{2-}} = 0.1 \text{ mol/dm}^3$$

$$[Tl^+] = C_{Tl} = 0.2 \text{ mol/dm}^3$$

ซัลไฟด์ไอออนเกาะกับโปรตอน ดังนี้

$$\begin{aligned} C_s &= [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (1 \text{ คะแนน}) \\ &= [S^{2-}] \left[1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right] = 0.1 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{สำหรับ สารละลายที่มี } pH < 5 \quad 1 + 10^{13} [H^+] < 10^{20} [H^+]^2$$

$$\text{ดังนั้น } [Tl^+]^2 \times [S^{2-}] = \frac{(0.2)^2 \times 0.1}{10^{20}} = 4 \times 10^{23}$$

ค่านี้น้อยกว่า K_{so} ดังนั้น Tl_2S จึงละลายในกรด 1 M. 1 คะแนน

1.2 การละลายของ CuS

a) ในกรดที่ไม่เป็นตัวออกซิไดส์ และไม่เกิดไฮดรอกไซด์เชิงซ้อน

$$C_{Cu^{2+}} = C_{S^{2-}} = 0.1 \text{ mol/dm}^3$$

$$[Cu^{2+}] = C_{Cu^{2+}} \text{ เนื่องจากไม่เกิดคอมเพล็กซ์เชิงซ้อนที่เสถียร}$$

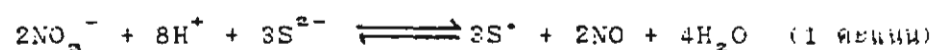
$$[S^{2-}] = \frac{C_{S^{2-}}}{(1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/K_1K_2)}$$

$$\text{และ } 0.1 \text{ mol CuS จะละลาย เมื่อ } \frac{10^{-22}}{[H^+]^2} \leq 10^{-25}$$

$$\text{นั่นคือ เมื่อ } [H^+] = 3.3 \times 10^6 \text{ ซึ่งทำไม่ได้ (1 คะแนน)}$$

b) ในกรด HNO₃ 1 M.

การละลายตรงนี้ มีกระบวนการรีดอกซ์เกิดขึ้นด้วย คือการออกซิไดส์ S²⁻ เป็น S⁰ ดังสมการ



สมการที่จะอธิบายค่าคงที่ของสมดุลของกระบวนการละลายนี้ก็คือ

$$\log K = \frac{n_1 n_2 (E_1^0 - E_2^0)}{0.05791} \approx 14.4 \quad K = 10^{14.4} \quad (2 \text{ คะแนน})$$

$$\text{จาก } C_{S^{2-}} = [S] + [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = C_{S^{2-}} / \left(1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/K_1K_2 + \left[\frac{K[NO_3^-]^2[H^+]^8}{[NO]^2} \right]^{1/3} \right)$$

$$\text{ในภาวะที่เกิดการละลาย } [NO_3^-] = [H^+] = 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{ความสามารถในการละลาย ของ NO ที่ 298 K ในน้ำ} = 2.53 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

และค่าต่าง ๆ ภายใต้เครื่องหมายกรณฑ์ที่สามก็จะเป็น

$$\left[\frac{10^{14.4}}{(0.0253)^2} \right]^{1/3} \approx 1.66 \times 10^{4.8} \quad (2 \text{ คะแนน})$$

ถ้ายอมให้กลุ่มสุดท้ายในสมการ (A) มีค่าสูงกว่ากลุ่มอื่น ๆ

$$[S^{2-}] = \frac{C_{S^{2-}}}{1.16 \times 10^{40}} = 8.62 \times 10^{-35}$$

สำหรับ $CuS = [Cu^{2+}][S^{2-}] = 0.1 \times 8.62 \times 10^{-35} \ll K_{sp} CuS = 10^{-35}$

CuS จึงละลายใน 1 M HNO_3 (1 คะแนน)

ข้อ 2 เคมีอินทรีย์

2.1

a) y มี C 88.25 % H 11.75 %

$$C : H = \frac{88.25}{12} : \frac{11.75}{1} = 7.35 : 11.75 = 1 : 1.6$$

$$= 5 : 8$$

$$\text{มวลโมเลกุล } y = 34 \times 2 = 68 \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

เพราะฉะนั้น สูตรโมเลกุล y คือ C_5H_8 (0.5 คะแนน)

b) y เป็นโมโนเมอร์ จะต้องมีพันธะคู่ที่ปลาย 2 ข้าง

สูตรโครงสร้างจึงเป็น $CH_2 = CH - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} = CH_2$ (0.5 คะแนน)

y ทำ ozonolysis + mild reduction $\longrightarrow$ 2A + B

โมเลกุลแตกที่พันธะคู่ ดังนั้น A คือ CH_3O (0.5 คะแนน)

B คือ $CH_3 - \underset{\substack{|| \\ O}}{C} - CHO$ (0.5 คะแนน)

c) ปฏิกิริยา y กับ Br_2 $C_5H_8 + 2 Br_2 \longrightarrow C_5H_8Br_2$ (0.5 คะแนน)

2.2 Z มี C 60 % H 8.0 % เพราะฉะนั้น มี O 32 %

$$C : H : O = \frac{60}{12} : \frac{8}{1} : \frac{32}{16} = 5 : 8 : 2$$

เพราะฉะนั้น สูตรโมเลกุล Z = $C_5H_8O_2$ (0.5 คะแนน)

เพราะฉะนั้น x หนึ่งหน่วยมีมวล (13.6×5) ก่อนทำ ozonolysis

และจำนวนพันธะคู่ต่อหนึ่งหน่วยโมโนเมอร์ = 1 (0.5 คะแนน)

ตารางที่ 3 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิน วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มี ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้/ในตำรา	ความรู้ที่ ต้อง มี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้รับคำตอบ
ให้คำนวณการละลายของเกลือ Tl_2S และ CuS ในสารละลาย กรดแก่ HCl และ HNO_3 โดย ต้องคำนึงถึงการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันของ S^{2-} เป็น S^0 และ NO_3^- เป็น $NO(aq)$	ไม่มี	1, 3	เคมีทั่วไป, พบบ่ง มหาวิทยาลัย	นิยามของ K_{sp} , pK_{sp} การแตก ตัวของกรดอ่อนและ E^0	$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$ $\Delta G^0 = -2.303RT \log K$	1. สำหรับเกลือ MX ถ้า $[M^+][X^-] < K_{sp}$ เกลือ MX จะละลายได้ ในกรดแก่ที่ $[H^+] = 1 M$ $[S^{2-}]$ จะน้อยมากเนื่องจาก pK_{sp} ของ HS^{1-} และ H_2S เท่ากับ 13 และ 7 ตามลำดับ S^{2-} จะอยู่ในรูป H_2S เกือบหมด ดังนั้น $[Ti^{1+}][S^{2-}] < K_{sp}$ Tl_2S จึงละลายได้ใน สารละลายกรดแก่ $1 M$ 2. (a) สำหรับเกลือ CuS ใน $1 M HCl$ เนื่องจาก K_{sp} ของ $CuS < K_{sp}$ ของ Tl_2S จึงทำให้ $[Cu^{2+}][S^{2-}] > K_{sp}$ ของ CuS แม้ แต่ $[S^{2-}]$ จะเท่ากับในสารละลายของ Tl_2S ใน $1 M HCl$ (b) จากค่าของ E^0 ของ S/S^{2-} และ NO_3^- $/NO$ ปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดขึ้นได้ ระหว่าง S^{2-} และ NO_3^- $\Delta E^0 = 0.96 - 0.48 = +0.48 V$ Half-cell reaction: $S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$ $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ ในการคำนวณ $[S^{2-}]$ ต้องใช้การอนุรักษ์ ของมวล S ซึ่งจะอยู่ในรูปของ H_2S , HS^- , S^{2-} และ S

ตารางที่ 3 (ต่อ) วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิน วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาจุดได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
						[S] และ $[S^{2-}]$ มีความสัมพันธ์กัน โดยสมการ $K = \frac{[S][NO_3^-][NO_3^-][H^+][S^{2-}]^3}{K}$ หาได้จาก $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$ และ $\Delta G^0 = -2.303RT \log K$ หมายเหตุ $T = 298 \text{ K}$ $(2.303RT)/F = 0.059 \text{ V}$ การที่มีปฏิกิริยรีดอกซ์ระหว่าง S^{2-} กับ NO_3^- ทำให้ความเข้มข้นของ S^{2-} ลดลงมากจนจน $[Cu^{2+}][S^{2-}] < K_{so}$ ของ CuS ดังนั้น CuS จึงสามารถละลายได้ใน conc. HNO_3

4. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 6 ปี 2537 (ประเทศนอร์เวย์)

คำถาม

สารประกอบ A ($C_{12}H_{16}O$) มีสมบัติต่อแสงระนาบเดียว (optically active) และให้สัญญาณ IR ที่เด่นชัดในช่วง $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ และให้สัญญาณอีกสองสัญญาณที่ 1580 และ 1500 cm^{-1} สารประกอบนี้ไม่ทำปฏิกิริยากับ 2,4- Dinitrophenylhydrazine (2,4-D) เมื่อนำสารนี้มาทำปฏิกิริยากับ $I_2/NaOH$ สารประกอบ A จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และให้ปฏิกิริยา Iodoform เกิดขึ้น

เมื่อนำสารประกอบ A มาทำปฏิกิริยาโอโซนอลิซิส (โดยนำมาทำปฏิกิริยากับ a. O_3 และ b. Zn/H^+) จะได้สารประกอบ B ($C_9H_{10}O$) และสารประกอบ C ($C_3H_6O_2$) ทั้งสารประกอบ B และ C จะเกิดปฏิกิริยากับ Tollen's reagent เมื่อนำสาร B มาทำปฏิกิริยาไนเตรชัน (HNO_3/H_2SO_4) ควรได้สารประกอบ mono-nitro D และ E แต่จากการทดลองพบว่า มีเพียงสารประกอบ D เท่านั้นที่เกิดขึ้น

หากนำผลผลิตที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา Tollens ของสาร C มาทำให้เป็นกรดและทำให้ร้อนจะได้สารประกอบ F ($C_6H_8O_4$) สารประกอบนี้จะไม่แสดงสัญญาณ IR ส่วนที่เกิน 3100 cm^{-1}

- a. จากข้อมูลข้างต้น จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบ A-F และเขียนแผนภูมิการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดด้วย ซึ่งรวมถึงปฏิกิริยาของ 2,4-D และ ผลผลิตจากปฏิกิริยา Tollens และ ปฏิกิริยา Iodoform
- b. จงวาดโครงสร้างสารประกอบ C ที่มีการจัดเรียงตัวแบบ R และให้เปลี่ยนโครงสร้างที่ได้ไปเป็นแบบ Fischer พร้อมทั้งบอกด้วยว่าโครงสร้างนี้มีการจัดเรียงตัวชนิด D- หรือ L-

คำตอบ

สารประกอบ A มีสูตรโมเลกุล $C_{12}H_{16}O$

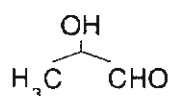
$$DBE = \frac{(12 \times 2) + 2 - 16}{2} = 5$$

สาร A ให้สัญญาณ IR ในช่วง $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ แสดงว่า สาร A น่าจะมีหมู่ OH และพันธะคู่ สัญญาณที่ 1580 และ 1500 cm^{-1} น่าจะเป็น $C = C$ ของเบนซีน

เมื่อนำสาร A ไปทำปฏิกิริยาไฮโดรเนชัน ได้สาร B ($C_9H_{10}O$) ($DBE = 5$) และสาร C ($C_9H_8O_2$) ($DBE = 1$) ทั้ง B และ C ทำปฏิกิริยากับ 2, 4-D ให้ตะกอน แสดงว่าทั้ง B และ C มีหมู่คาร์บอนิล

สาร C เกิดปฏิกิริยากับ Tollen's reagent แสดงว่า C มีหมู่อัลดีไฮด์

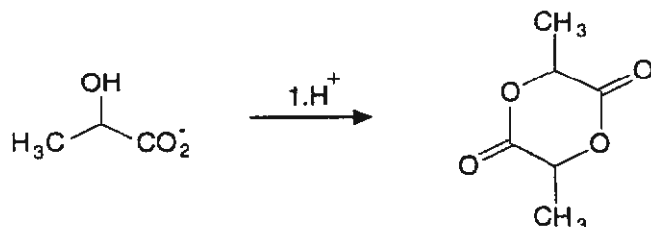
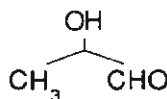
สาร C น่าจะมีสูตรเป็น



หรือ $\text{HOH}_2\text{CCH}_2\text{CHO}$

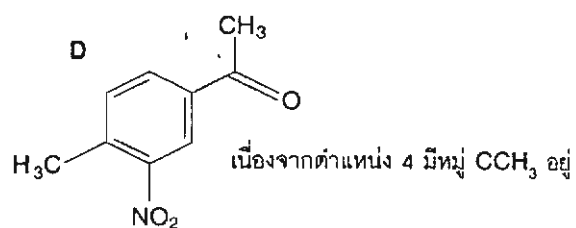
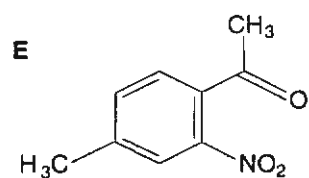
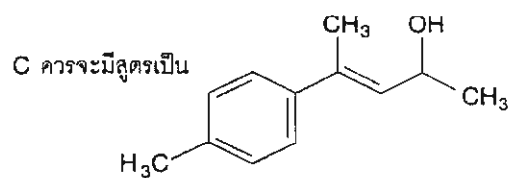
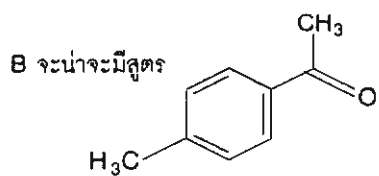
เมื่อนำผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยา Tollens ของสาร C มาทำให้เป็นกรด และให้ความร้อน

จะได้สาร F ($C_6H_8O_4$) ($DBE = 3$) $\therefore$ C น่าจะเป็น

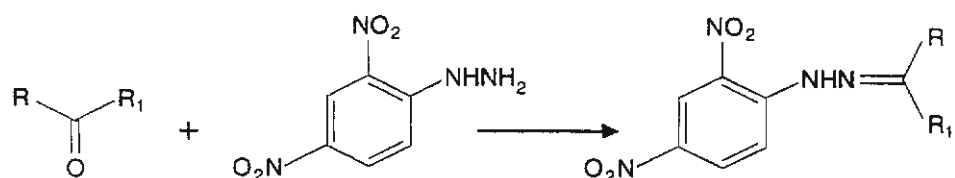
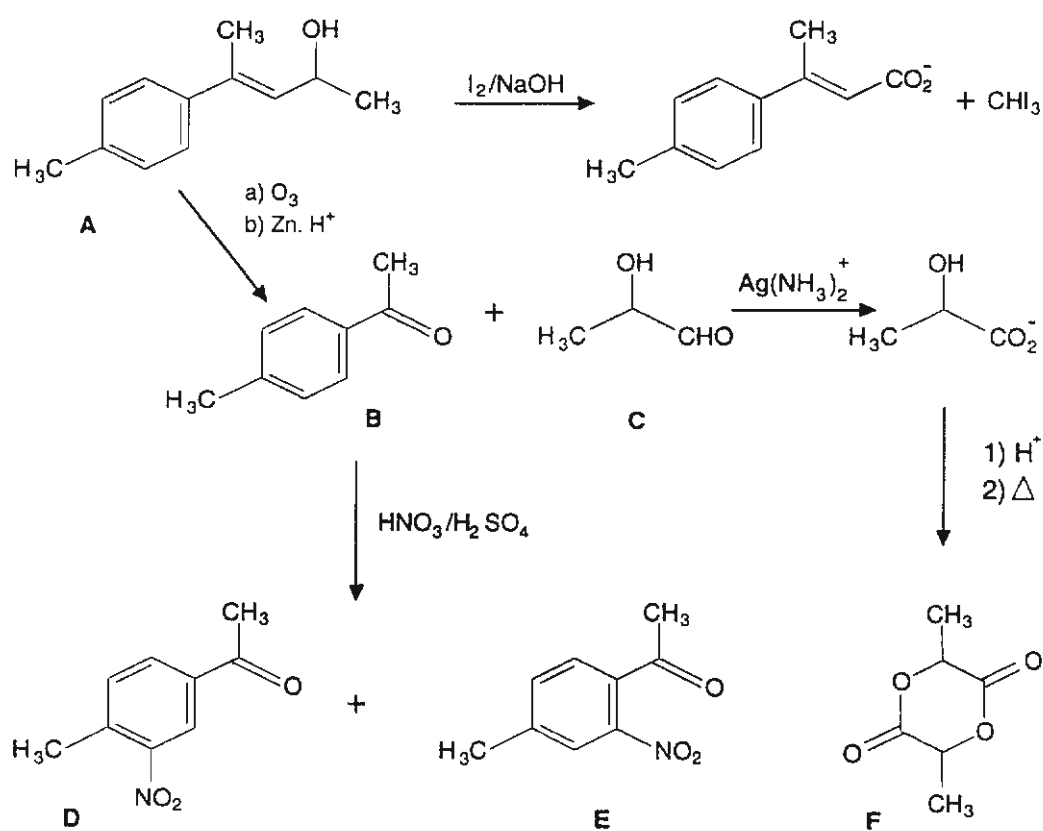


สาร B น่าจะเป็นคีโตน สาร B ทำปฏิกิริยาไนเตรชันได้

สาร D เท่านั้น แสดงว่าหมู่ที่จะมีผลต่อการเข้าไปของอิเล็กโตรไฟล์มี 2 หมู่ ซึ่งหมู่หนึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน และอีกหมู่หนึ่งต้องเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน

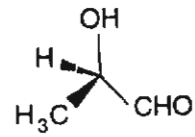


a)

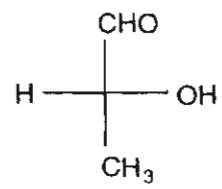


B and C

b) เขียนรูปแสดงการจัดเรียงตัวของสาร C



(*R*)-configuration



D-configuration

ตารางที่ 4 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณมา เตชะสกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีการในการได้คำตอบ
1. ให้วิเคราะห์หาโครงสร้าง ของสารอินทรีย์ตัวหลัก โดยการศึกษสมบัติทางเคมี และข้อมูลทาง สเปกโทร สโกปี และหาสูตร โครงสร้าง และแผนภูมิปฏิกิริยาของสาร อินทรีย์ที่เกี่ยวข้องกับสาร อินทรีย์หลัก	ไม่มี	2-3	1. J. McMurry, <i>Org. Chem.</i> , 2 nd Ed, 1989, Brook/Cole Publishing Company.	1. ความรู้พื้นฐานทางสเปก โทรสโกปี (IR) 2. ปฏิกิริยา - Ozonolysis - การเกิด Iodoform - Oxidation (Tollen's) - ของหมู่คาร์บอนิล - การแทนที่โดย อิเล็กโตรไฟล์ของ สารอะโรมาติก	1. ความรู้ความชำนาญในการ วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันจาก absorption band ใน IR 2. ต้องมีความชำนาญในเรื่อง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับสาร ประเภทใดหรือสารที่มีโครงสร้าง แบบใด	1. ทำนายหมู่ฟังก์ชันจาก absorption band ใน IR และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2. หา DBE เพื่อใช้ประกอบการพิจารณา โครงสร้างที่เป็นไปได้ 3. ใช้ความรู้ในเรื่องปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ใน การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น 4. ใช้ความรู้ในเรื่องอิทธิพลของหมู่เกาะต่อ ปฏิกิริยาการแทนที่โดยอิเล็กโตรไฟล์ ของสารอะโรมาติก ก็จะได้อัตรา ของสารอินทรีย์ในการเขียน โครง สร้างแบบ 3 มิติ และแบบ Fischer พร้อม ทั้งการกำหนด absolute configuration
2. วาดโครงสร้างของสาร ประกอบอินทรีย์อีกตัวหนึ่ง รวมทั้ง configuration ของ มัน	ไม่มี	3	2. S.H. Pine, <i>Org. Chem.</i> , 5 th Ed, 1987, McGraw-Hill Book Company.		3. ควรทราบการหา DBE จากสูตร โมเลกุล เพื่อใช้ ทำนายโครงสร้างที่เป็น ไปได้ 4. ควรทราบการมองโมเลกุล แบบ 3 มิติ (chiral molecule)	

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้เป็นการประมวลความรู้ทางปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ต่างๆ ความรู้ทางสเปกโทรสโกปี และสเตอริโอเคมี ในการวิเคราะห์หาสูตร โครงสร้างของสาร
ดังนั้นนักเรียนควรศึกษาปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ทั้งหมด และต้องมีความชำนาญในการนำข้อมูลต่างๆ มาประกอบการวิเคราะห์เพื่อหาคำตอบที่ถูกต้อง

5. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 8 ปี 2537 (ประเทศนอร์เวย์)

คำถาม

กำหนด Avogadro's number 6.022×10^{23}

- a. ^{238}U 1 อะตอม สลายตัวให้อนุกรม (series) α -decay และ β -decay ไปจนกระทั่งตัวมันเองเปลี่ยนไปเป็น ^{206}Pb ที่เสถียร
- อยากทราบว่า α -decay และ β -decay เกิดขึ้นอย่างละเท่าไร เริ่มต้นจาก ^{238}U 1 อะตอม สลายตัวก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นธาตุที่เสถียร
 - หนึ่งในสิบของ nuclide ต่อไปนี้ เกิดขึ้นจากอนุกรมการสลายตัว โดยเริ่มต้นจาก ^{238}U จงระบุว่าเป็น nuclide ใด

^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ac , ^{224}Ra , ^{224}Rn , ^{220}Rn , ^{215}Po , ^{212}Po , ^{212}Pb , ^{211}Pb

- b. ในกระบวนการ fission ซึ่งเกิดขึ้นจากการเหนี่ยวนำโดย Thermal neutron ^{235}U ทำปฏิกิริยากับนิวตรอน 1 อนุภาค นิวเคลียสจะแตกออกเป็นสองส่วนซึ่งมีพลังงานสูง พร้อมทั้งเกิดนิวตรอนขึ้นมาใหม่ 2-3 อนุภาค

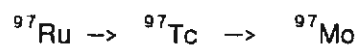
ในการเกิด fission ขึ้นครั้งหนึ่งดังปฏิกิริยาที่แสดงข้างล่างนี้



จงหาว่าส่วนที่แตกออกเป็น X คืออะไร

- c. ครึ่งชีวิต (Half Life) ของ ^{238}U คือ 4.5×10^9 ปี
 ครึ่งชีวิต (Half Life) ของ ^{235}U คือ 7.0×10^8 ปี
 ในธรรมชาติมี ^{238}U อยู่ถึง 99.28 % แต่มี ^{235}U อยู่เพียง 0.72%
- จงคำนวณอัตราส่วนของอัตราการสลายตัว (Disintegration rate) ของยูเรเนียมไอโซโทปทั้งสองที่มีในธรรมชาติ
 - แร่ชนิดหนึ่งมียูเรเนียมอยู่ 50% โดยน้ำหนัก จงคำนวณอัตราการสลายตัวของ ^{238}U ในแร่ดังกล่าวซึ่งมีน้ำหนัก 1.0 กิโลกรัม

d. จากผลการสลายตัวของธาตุกัมมันตภาพรังสี

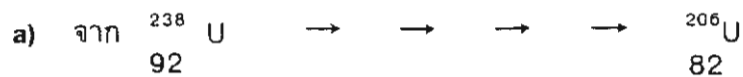


ครึ่งชีวิต : ^{97}Ru ; 2.7 วัน ^{97}Tc ; 2.6×10^6 ปี

ที่เวลา $t = 0$ แหล่งกัมมันตรังสีที่มีแต่ ^{97}Ru เท่านั้น ให้อัตราการสลายตัว $1.0 \times 10^9 \text{ Bq}$

- i. จงหาอัตราการสลายตัวรวม (Total disintegration rate) ของแหล่งกัมมันตรังสี ที่เวลา $t = 6.0$ วัน
- ii. อยากทราบว่าอัตราการสลายตัวรวมที่เวลา $t = 6000$ ปี จะเป็นเท่าไร

คำตอบ



i) ^{238}U สลายตัวให้ทั้ง α (^4_2He) และ β^-

การสลายอนุภาค α ทำให้เลขมวลลดลงไป 4 เลขอะตอมลดลง 2

การสลายอนุภาค β^- ไม่เปลี่ยนแปลงเลขมวล เลขอะตอมเพิ่มขึ้น 1

จำนวนการสลาย α จาก U-238 ไปเป็น Pb-206 = $\frac{238 - 206}{4} = 8$

เลขอะตอมที่ลดลงเนื่องจากการสลาย $\alpha = 8 \times 2 = 16$

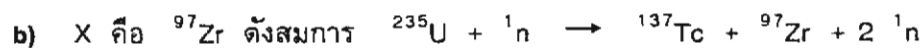
ผลต่างของเลขอะตอมระหว่าง parent และ daughter = $92 - 82 = 10$

ดังนั้นจำนวนการสลาย $\beta^- = 16 - 10 = 6$

^{238}U สลายให้ 8 α และ 6 β^- ก่อนที่จะกลายเป็น ^{206}Pb

ii) ^{234}U เท่านั้น

($238 \rightarrow 234 \rightarrow 230 \rightarrow 226 \rightarrow 222 \rightarrow 218 \rightarrow 214 \rightarrow 210 \rightarrow 206$)



c)

i) ให้อัตราการสลายตัว = $D = \lambda N$

λ = ค่าคงที่การสลายตัว

N = จำนวนอะตอมที่มีอยู่

$$\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}}$$

($T_{1/2}$ = ครึ่งอายุ)

$$\text{สำหรับ U - 238 : } D_1 = \lambda_1 N_1 = N_1 / T_{1/2} \quad \text{--- (1)}$$

$$\text{สำหรับ U - 235 : } D_2 = \lambda_2 N_2 = N_2 / T_{1/2} \quad \text{--- (2)}$$

$$\begin{aligned} \frac{D_1}{D_2} &= \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2 N_2} = \frac{T_{1/2} (2) (\% \text{ abundance U - 238})}{T_{1/2} (1) (\% \text{ abundance U - 235})} \\ &= \frac{(7.0 \times 10^8) (99.28)}{(4.5 \times 10^9) (0.72)} = 21.4 \end{aligned}$$

อัตราส่วนของอัตราการสลายตัวของยูเรเนียมไอโซโทปทั้งสองที่มีในธรรมชาติ = 21.4

$$(ii) D = \lambda N$$

$$N = \frac{m}{AW} \times \text{abundance} \times N_A$$

N = จำนวนอะตอม, m = มวล (g), AW = มวลโมเลกุล,
abundance ของ U-238 = 99.28 % , N_A = เลขอะโวกาโดร
มวล U-238 ในแร่ = 500 g

$$N = \frac{500}{238.01} \times \frac{99.28}{100} \times 6.022 \times 10^{23} = 1.26 \times 10^{24}$$

$$D = \lambda N = \frac{0.693}{T_{1/2}} N = \frac{0.693 \times 1.26 \times 10^{24}}{4.5 \times 10^9} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}$$

(Bq เบคเคอเรล เป็นหน่วยของอัตราการสลายตัวต่อวินาที หรือ dps)

d)

$$(i) \lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}} = \frac{0.693}{2.7 \text{ d}} = 0.26 \text{ d}^{-1} \text{ (d = วัน)}$$

$$D = D_0 e^{-\lambda t} = 1.0 \times 10^9 e^{-(0.26 \times 6)}$$

$$D = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}$$

(ii) จำนวนอะตอมของ ^{97}Ru ใน source

$$N = \frac{T_{1/2}}{0.693} = \frac{1.0 \times 10^9 \times 2.7 \times 24 \times 60 \times 60}{0.693}$$

$$N = 3.4 \times 10^{14} \text{ อะตอม}$$

(ทำให้เวลาเป็นวินาที)

ในที่สุด ^{97}Ru ทุกอะตอมสลายตัวเป็น ^{97}Tc หมด เพราะครึ่งอายุของ ^{97}Ru สั้นกว่า
ของ ^{97}Tc มาก

$$D = \lambda N = \frac{0.693}{T_{1/2}} N = \frac{0.693 \times 3.4 \times 10^{14}}{2.6 \times 10^6 \times 366 \times 24 \times 60 \times 60}$$

$$D = 2.9 \text{ Bq}$$

.....

ตารางที่ 5 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 8 ปี 2537 ประเทศสวีเดน
สาขา เคมีนิวเคลียร์ ผู้วิเคราะห์ นกมล ไชยคำ

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในการ หาข้อสอบ	ความรู้ที่ ต้อง มี เพื่อ ทำ ข้อ สอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือ ความ ชำนาญ ที่ ต้อง การ เพื่อ ทำ ข้อ สอบ	วิธี คิด ใน การ ได้ รับ ค่า ตอบ
1. กำหนดไอโซโทปตั้งต้นและไอโซโทปสุดท้ายของอนุกรมการสลายตัวของ ^{238}U ให้หาจำนวนของอนุภาค α และ β ที่เกิดขึ้น	มี	2	เคมีทั่วไป (สสวท. ทบวงฯ, Chang)	1. ไอโซโทป อนุภาคชนิดต่าง ๆ 2. จลนศาสตร์เคมีประยุกต์ ใช้กับการสลายตัวของสารกัมมันตรังสีครึ่งชีวิต	1. Zr มีเลขมวล 97 2. ปริมาณร้อยละของ U บนผิวโลก 3. หน่วยการสลายตัว (Bq) 4. การคำนวณจำนวนอะตอมจากปริมาณร้อยละบนผิวโลก	1. จำนวนการเปลี่ยนแปลงเลขอะตอมและเลขมวลเพื่อหาจำนวนอนุภาค α และ β ที่เกิดขึ้น 2. จำนวนอัตราส่วนของอัตราสลายตัวจากครึ่งชีวิตและปริมาณร้อยละ 3. จำนวนจำนวนอะตอมของไอโซโทปกับมันตรังสีแล้วหาอัตราการสลายตัว
2. ให้ระบุไอโซโทปที่เกิดจากการสลายตัวของ ^{235}U	มี	2	เคมีทั่วไป (สสวท. ทบวงฯ, Chang)			
3. จำนวนอัตราส่วนของอัตราสลายตัวของการสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี 2 ชนิด	ไม่มี	ไม่ระบุ	เคมีทั่วไป (ทบวงฯ)			
4. จำนวนอัตราสลายตัวรวม ณ เวลาที่กำหนด	ไม่มี	ไม่ระบุ	เคมีทั่วไป (ทบวงฯ)			

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ข้อสอบข้อนี้โดยหลักการถือว่าไม่ยากนัก แต่ต้องอาศัยความรู้ทางจลนศาสตร์เคมีในการคำนวณเรื่องอัตราการสลายตัวอันคืบหน้า
ทั้งนี้ยังมีความรู้เกี่ยวกับหน่วยของอัตราการสลายตัวด้วย (ส่วนนี้ถือว่าเกินหลักสูตรไปมาก)

6. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2538 (ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีน)

คำถาม

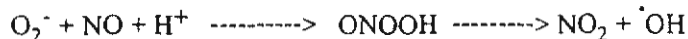
สาร NO มีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของคน และจะปรากฏอยู่ในหลอดเลือดต่างๆ

1. จงหาว่า highest occupied molecular orbital (HOMO) และ lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ของโมเลกุล NO เป็น molecular orbital ชนิดใด (π , σ , π^* หรือ σ^*) และให้กำหนดทิศทางของ spin ของอิเล็กตรอนด้วยลูกศร $\uparrow$ หรือ $\downarrow$ ในกระดานคำตอบ

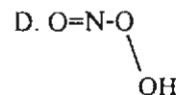
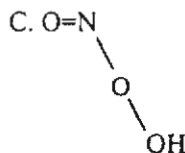
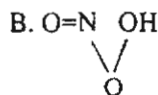
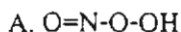
2. โมเลกุล NO ที่อยู่ในหลอดเลือด จะทำปฏิกิริยากับไอออนของเหล็กซึ่งอยู่ในเม็ดเลือดแดง NO จะสร้างพันธะกับไอออนของเหล็ก โดยที่ NO จะอยู่ในสภาพที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับโมเลกุลของ CO (isoelectronic) จงหาว่า NO จะอยู่ในสภาพใดในสารเชิงซ้อน

- A. NO B. NO^+ C. NO^-

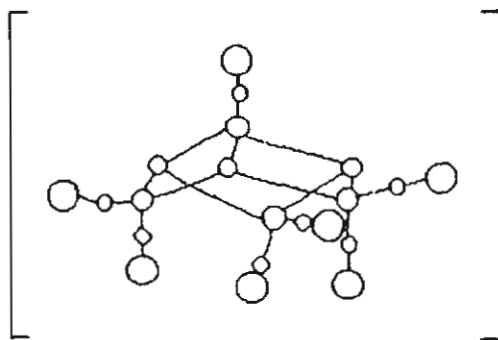
3. ในเซลล์ของร่างกาย NO ทำปฏิกิริยากับ O_2^- เกิดเป็น free radical OH ดังสมการ



ในปฏิกิริยาข้างต้นพบว่ามีอินเตอร์มีเดียต peroxynitrous acid (ONOOH) เกิดขึ้น อยากทราบว่าสูตรโครงสร้างที่มีมุมของพันธะถูกต้องเป็นโครงสร้างใด



4. ในการป้องกันไม่ให้อาหารประเภทเนื้อเสียเร็ว มักนิยมเติม sodium nitrite ลงไป และเมื่อสลายตัวจะทำให้เกิด NO ขึ้นและจะทำปฏิกิริยาต่อไปกับ S และ Fe ที่มาจากการสลายตัวของโปรตีนในเนื้อนั้น ให้สารเชิงซ้อน $\{\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7\}^-$ เกิดขึ้น ไอออนนี้จะทำหน้าที่ในการควบคุมการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย จากการวิเคราะห์โครงสร้างของไอออนนี้ด้วยเครื่อง X-ray พบว่า anion มีโครงสร้างดังรูป



i) จงระบายวงกลมที่คาดว่าเป็นอะตอมของ Fe และเขียนสัญลักษณ์ข้างวงกลม เป็น Fe(A) Fe (B) Fe(C) และ Fe(D) โดยให้เรียงลำดับจากบนลงล่าง

ii) จงบอกค่า oxidation state ของ Fe ทั้งสี่ในโครงสร้างไอออนดังกล่าว เมื่อค่าเฉลี่ยของ oxidation state ของ Fe ในสารเชิงซ้อนเท่ากับ $-\frac{1}{2}$

iii) ถ้ากำหนดว่าทุกไอออนของเหล็กเป็น sp^3 hybridization จงตอบว่าจำนวน 3d electron ในแต่ละไอออนของเหล็กมีค่าเท่าใด (เลขอะตอม Fe = 26)

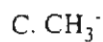
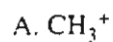
5. เมื่อไอออน $\{Fe_4S_3(NO)_7\}^-$ ถูก reduced จะให้ $\{Fe_2S_2(NO)_4\}^{2-}$ เกิดขึ้นซึ่งไอออนนี้ หน่วย Fe_2S_2 มีโครงสร้างเป็นวงกลม

i) จงเขียนสูตรโครงสร้างของ $\{Fe_2S_2(NO)_4\}^{2-}$

ii) จงเขียน oxidation state ของโลหะเหล็กทุกตัวด้วยเลขอารบิก

iii) $\{Fe_2S_2(NO)_4\}^{2-}$ สามารถเปลี่ยนเป็นสารเชิงซ้อน $\{Fe_2(SCH_3)_2(NO)_4\}^n$ ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง

จงเลือกส่วนต่อไปนี้ที่ต่อกับอะตอม S ในสารเชิงซ้อน $\{Fe_2S_2(NO)_4\}^{2-}$



พร้อมทั้งหาค่า n ใน $\{Fe_2(SCH_3)_2(NO)_4\}^n$

คำตอบ

1. HOMO ของโมเลกุล NO คือ π^* การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็นแบบ $\uparrow$;
LUMO ของโมเลกุล NO คือ π^*

2. คำตอบที่ถูกต้องคือ ข้อ B

A. NO

B. NO^+

C. NO^-

3. คำตอบที่ถูกต้องคือ ข้อ B

A. $\text{D} = \text{N} - \text{O} - \text{OH}$

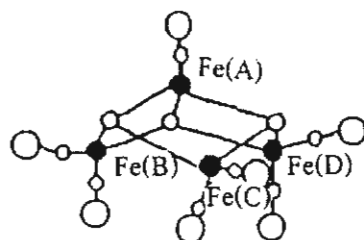
B. $\text{O} = \text{N} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

C. $\text{O} = \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$

D. $\text{O} = \text{N} - \text{O} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

4.

i)



ii) oxidation state ของเหล็กเป็นดังนี้

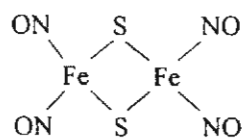
$\text{Fe(A)} +1, \text{Fe(B)} -1, \text{Fe(C)} -1, \text{Fe(D)} -1$

iii) จำนวน 3d electron ของเหล็กเป็นดังนี้

$\text{Fe(A)} 7, \text{Fe(B)} 9, \text{Fe(C)} 9, \text{Fe(D)} 9$

5.

i)



ii) $\text{Fe}(-1), \text{Fe}(-1)$

iii) ส่วนที่ต่อกับอะตอม S คือ ข้อ A และ $n = 0$

A. CH_3^+

B. CH_3

C. CH_3^-

ตารางที่ 6 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทยุขที่ 5 ปี 2538 ประเทศจีน
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพนธ์ วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำราสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ ต้องทำข้อสอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้รับคำตอบ
ข้อสอบเกี่ยวกับสมบัติของสาร NO ทั้งด้าน molecular orbital และ การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง NO กับ Fe และ O_2^{1-} และการ เกิดสารเคมีเชิงซ้อนระหว่าง Fe, S และ NO	ไม่มี	1, 2 และ 3 (multicenter metal complex, molecular orbital diagram)	เคมีทั่วไป, พบบาง มหาวิทยาลัย	1. Molecular orbital (MO) diagram ของ diatomic molecule 2. Oxidation number ของธาตุทุกชนิด VSEPR เพื่ออธิบายรูปร่างของ โมเลกุล		1. ต้องสามารถเขียน MO diagram ของ NO ซึ่งมีจำนวนอิเล็กตรอน 15 ตัว และ สามารถเติมอิเล็กตรอนใน MO ให้ ถูกต้อง 2. จำนวนอิเล็กตรอนของ CO มีจำนวน 14 ตัว ซึ่งน้อยกว่าของ NO อยู่ 1 ตัว 3. เมื่อคำนึงถึงจำนวน lone pair e- ของ N และ O และใช้ทฤษฎี VSEPR ก็จะ สามารถเลือกรูปร่างของโมเลกุล ONOOH ถูกต้อง 4. จากรูปโครงสร้างของโมเลกุล [FeS ₃ (NO)] ⁻ จะเห็นว่า Fe ตัวหนึ่งซึ่ง มีการเกิดพันธะต่างจากอีก 3 ตัว ดังนั้น oxidation state ของ Fe ตัวนี้ก็จะต่างจาก อีก 3 ตัว การที่ Fe เป็น sp ³ hybridization หมายถึง ความว่ามี 2 e- ซึ่งเดิมอยู่ใน 4s orbital จะย้ายอยู่ใน 3d orbital ซึ่งเดิมมีอยู่ 6 e- แล้ว ทำให้ Fe ที่มี oxidation state เป็น 0 มี 8d electrons ขณะที่เมื่อ oxidation states เป็น +1 และ +2 มี 7 d electron และ 9 d electron ตามลำดับ

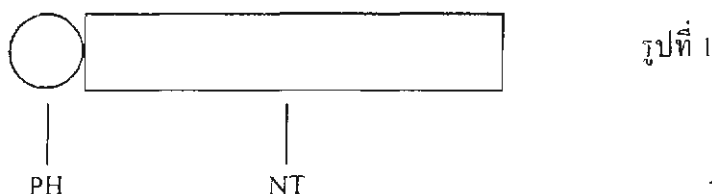
ตารางที่ 6 (ต่อ) วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2538 ประเทศจีน
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพันธ์ วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้ อื่นๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้รับคำตอบ
						5. (i) นักเรียนต้องรู้ว่า S สามารถทำหน้าที่เป็น bridging ligand ซึ่งหมายความว่าสามารถเกิดพันธะกับอะตอมโลหะ 2 อะตอมพร้อมกัน (ii) oxidation state ของ NO = 0 oxidation state ของ S = 0 ดังนั้น oxidation state ของ Fe = -1 (iii) จะสังเกตว่า CH_3^+ เป็นโมเลกุลซึ่งขาด e- อยู่ 2 ตัว จึงจะครบ 8 valence e- ของธาตุคาร์บอน และธาตุ S มี lone-pair e- เหลือหลายคู่ ดังนั้น CH_3^+ จึงน่าจะเป็นตัวที่ติดกับอะตอม S มากที่สุด จากตัวเลือก ดังนั้นประจุของสารเชิงซ้อน $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]$ เป็น 0

7. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 6 ปี 2538 (ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีน)

คำถาม

เราสามารถจำลองโครงสร้างของ surfactant ได้โดยแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนหัวซึ่งมีขั้ว (polar head, PH) โดยแสดงด้วยวงกลม และส่วนหางซึ่งไม่มีขั้ว (non-polar tail, NT) แสดงด้วยสี่เหลี่ยมผืนผ้า ดังรูป



ถ้า AOT เป็นสาร surfactant ชนิดหนึ่งซึ่งมีชื่อตามระบบ IUPAC เป็น sulfobutanedioic acid 1,4-bis-(2-ethylhexyl) ester sodium salt (มีสูตรเป็น $C_{20}H_{37}NaO_7S$)

i) จงเขียนสูตรโครงสร้างของ AOT โดยเขียนให้ส่วนหัวอยู่ภายในวงกลม และส่วนหางอยู่ในสี่เหลี่ยมผืนผ้า ที่กำหนดให้

ii) ชนิดของ surfactant AOT เป็นชนิดใด

A. non-ionic B. anionic C. cationic D. ชนิดอื่น

2. เมื่อนำสารละลาย AOT เข้มข้น $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ มาผสมกับ isooctane ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร จะเกิด micelle ในชั้น isooctane ซึ่งสามารถใช้ในการสกัดสารบางตัวจากชั้นน้ำ

i) ให้ใช้แบบจำลองตามรูปที่ 1 เขียนรูป micelle ที่ประกอบด้วย AOT จำนวน 10 โมเลกุล โดยที่ micelle นี้อยู่ในชั้น isooctane

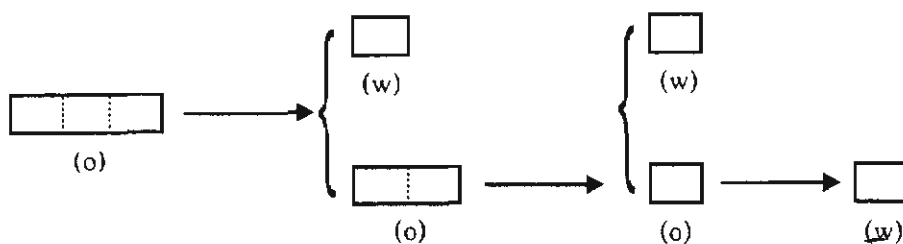
ii) จงเขียนสูตรเคมีของสารต่างๆที่ละลายอยู่ในส่วนในของ micelle

3. มีสารละลายโปรตีนต่างๆในน้ำตามตารางข้างล่างนี้

protein	molecular weight(M_r)/ 10^4	isoelectric point(PI)
A	1.45	11.1
B	1.37	7.8
C	6.45	4.9
D	6.80	4.9
E	2.40	4.7
F	2.38	0.5

เราสามารถสกัดโปรตีนได้จากสารละลายน้ำข้างต้นโดยใช้ระบบของ micelle ใน isooctane เมื่อ pH ของสารละลายน้ำมีค่าเท่ากับ 4.5 พบว่า มีโปรตีนเพียง 3 ชนิดเท่านั้น ที่สกัดเข้าไปใน micelle จงหาว่าเป็นโปรตีนชนิดใด

4. เราสามารถแยกโปรตีนทั้งสามชนิดที่ละลายอยู่ใน micelle ออกจากกันได้ทีละชนิด โดยทำการสกัดด้วยน้ำที่ปรับสภาพกรดเบสให้เหมาะสม จากแผนภาพที่กำหนดให้ (รูปที่ 2) จงบอกชนิดของโปรตีนที่สกัดได้ตามรูป



รูปที่ 2

ให้นักเรียนเขียนโปรตีนที่สกัดได้ทั้งสามชนิดในช่องสี่เหลี่ยม และเขียนสภาพกรดเบสที่ใช้ในการสกัดเหนือลูกศร

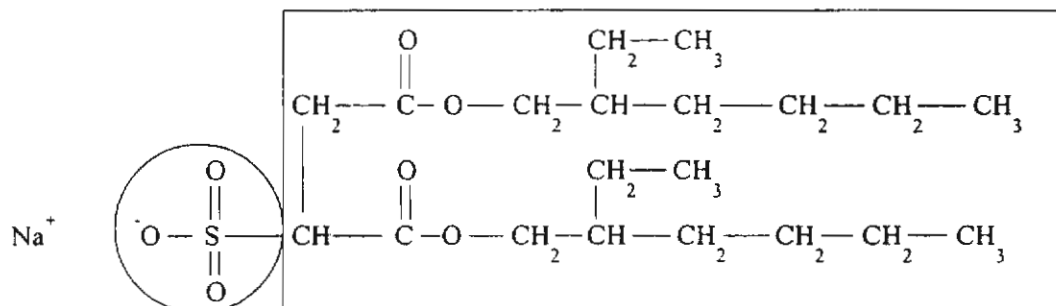
หมายเหตุ (w) คือชั้นของน้ำ

(O) คือชั้นของ isooctane

คำตอบ

1.

i) สูตรโครงสร้างของ AOT คือ



ii) ข้อที่ถูกต้องคือ B

A. non - ionic

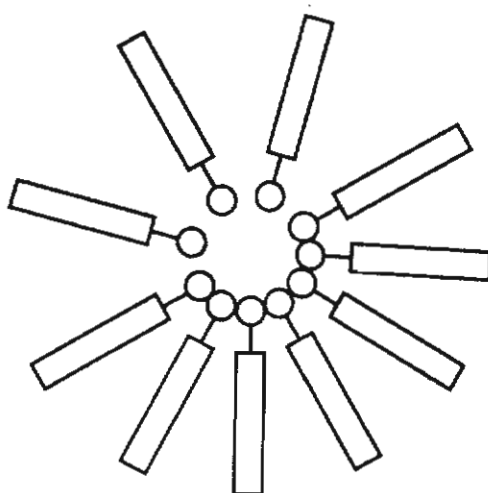
B. anionic

C. cationic

D. ชนิดอื่น

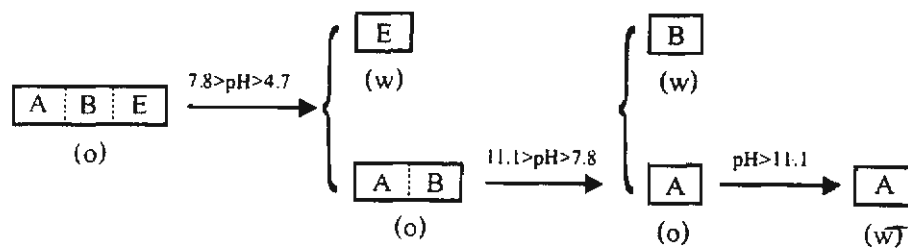
2.

i) รูปของ micelle ที่ประกอบด้วย AOT จำนวน 10 โมเลกุล

ii) สูตรเคมีของสารละลายอยู่ในส่วนของ micelle คือ H_2O , Na^+

3. คำตอบที่ถูกต้องคือ โปรตีน A B และ E

4. ให้นักเรียนเขียนโปรตีนที่สกัดได้ทั้ง 3 ชนิดลงในช่องสี่เหลี่ยม และเขียนสภาพกรดเบสที่ใช้ในการสกัดเนื้อลูกรัง



ตารางที่ 7 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2538 ประเทศจีน
สาขา เคมีอินทรีย์ ชีวเคมี และเคมีฟิสิกัล ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิม

เนื้อหาข้อสอบ ~ โดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ข้อสอบ เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่นๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีการในการได้คำตอบ
เกริ่นให้รู้จัก surfactant แล้วให้ เขียนสูตร โครงสร้างจากชื่อ ให้ บอกชนิดของ surfactant ว่าเป็น กลาง บวก หรือลบ ให้เขียนรูป โมเลกุลในสารละลายอินทรีย์ ให้ พิจารณา ค่า pI ของโปรตีน 5 ชนิด เพื่อเป็นข้อมูลในการสกัด โปรตีนเข้าโมเซล และแยกแยะ ละชนิดออกจากโมเซล	มีเพียงพื้นฐาน แต่ไม่พอเพียง สำหรับทำข้อ สอบ	2	1. Voet, D. & Voet, J. (1995) Biochemistry John Wiley & Sons, New York 2. Holum, J.R. (1996) Organic & Biological Chemistry, John Wiley & Sons, New York	1. การเรียกชื่อทางเคมี อินทรีย์จากสูตร โครง สร้าง 2. ความเข้าใจโมเลกุล ที่มีส่วนหนึ่งชอบน้ำ อีกส่วนเกลียดน้ำ 3. ความเข้าใจเรื่องประจุ ของโมเลกุลสมบัติการ เกิดประจุของโปรตีนใน ส่วนที่สัมพันธ์กับค่า pH ของสารละลายความรู้ เรื่อง pI	ต้องสามารถนำความรู้เดิมที่ ไปและเคมี 3 สาขาผสม ผสานกัน	1. Surfactant มีประจุลบ เนื่องจากหมู่ sulfonate เมื่อละลายในน้ำ ไอออนบวกแทนจึง หันหางซึ่งไม่ชอบ น้ำ ไปทางสารละลาย อินทรีย์ และหันหัวเข้าด้วยกัน จับ Na^+ และน้ำไว้ 2. โปรตีนที่มีค่า pI สูงกว่าค่า pH ของสาร ละลายจะมีประจุเป็นบวก จึงถูกสกัดเข้า ไปอยู่ในโมเซล ได้โปรตีนใน น. โมเลกุล สูงที่มีค่า pI ใกล้กับ pH ของสารละลายจะ ตกตะกอน 3. เมื่อนำโมเซลดังกล่าวมาสกัดด้วยน้ำที่ ปรับ pH อย่างเหมาะสม สามารถปรับ โปรตีนให้มีประจุเป็นลบ จึงแยกออก จากโมเซลได้อยู่ในน้ำได้

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่นๆ เป็นข้อสอบที่ติ๊กข้อหนึ่ง เพราะต้องใช้ความรู้เคมีหลายสาขาร่วมกัน

8. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 2 ปี 2539 (ประเทศรัสเซีย)

คำถาม

detection limit เป็นปริมาณน้อยที่สุดของธาตุที่สามารถหาได้ในแต่ละวิธี จึงถือว่า detection limit เป็น parameter พื้นฐานที่สำคัญในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุที่มีปริมาณน้อย ๆ ตัวอย่างเช่นการวิเคราะห์หาปริมาณบิสมัทที่มีจำนวนน้อย ๆ ระดับ microscopic ของนักเคมีชาวเยอรมันที่ชื่อ Berg โดยในปี 1927 Berg ได้เสนอวิธีการตกตะกอนบิสมัทในรูปของเกลือที่ไม่ละลายน้ำคือ 8-hydroxyquinolinium tetraiodobismuthate $[C_9H_6(OH)NH][BiI_4]$ มวลโมเลกุล 862.7

คำถาม

1. a) จงเขียนสูตรโครงสร้างของไอออนบวกและไอออนลบของเกลือนี้
b) จงหาเลขออกซิเดชันของ Bi ในสารประกอบนี้
2. จงหาปริมาณที่น้อยที่สุดของบิสมัท (เป็น mg) ที่หาได้โดยวิธีของ Berg เมื่อปริมาณตะกอนน้อยที่สุดซึ่งหาได้ในรูปเกลือนี้เป็น 50.0 mg

สำหรับการหาปริมาณน้อย ๆ ของบิสมัทนั้น R. Belcher และผู้ร่วมงานจากเบอร์มิงแฮม ได้พัฒนาวิธีที่ซับซ้อนขึ้นโดยมีรายละเอียดดังนี้

ขั้นที่ 1 เติม potassium hexathiocyanatochromate(III) ($K_3[Cr(SCN)_6]$) จำนวน 50 mg ลงใน 2 ml ของสารละลายที่มีปริมาณ Bi^{3+} อยู่เล็กน้อยและถูกทำให้มีสภาพเป็นกรดและเย็น ในขั้นนี้จะมีตะกอนของบิสมัทเกิดขึ้น

3. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยานี้

ขั้นที่ 2 กรองตะกอนที่ได้แล้วล้างด้วยน้ำเย็น และล้างด้วยสารละลาย 10% sodium hydrogen carbonate จำนวน 5 ml อีกครั้ง ตะกอนที่ได้ในตอนนี้จะเปลี่ยนเป็นตะกอนของ oxobismuth carbonate $[(BiO)_2CO_3]$ โดย hexathiocyanatochromate(III) ion จะถูกล้างปนออกมา กับสารละลาย

4. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยานี้

ขั้นที่ 3 เทของเหลวที่กรองได้และมีสภาพเป็นกรดเล็กน้อยนี้ลงในกรวยแยก เติมสารละลายอิ่มตัวของไฮโอดีนในคลอโรฟอร์ม 5 ml แล้วเขย่าอย่างแรง ในขั้นนี้ไฮโอดีนจะออกซิไดซ์ลิแกนด์ในไอออนเชิงซ้อนเกิดเป็น ICN และ sulfate ion

5. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยานี้

ขั้นที่ 4 หลังจากนั้น 5 นาที ให้เติมสารละลาย 2 M ของ H_2SO_4 จำนวน 4 ml ลงในของผสม สภาพความเป็นกรดที่เกิดขึ้นจะทำให้โมเลกุลของไอโอดีนถูกปล่อยออกไป

6. จงแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนของการทำให้เป็นกรด พร้อมทั้งดุลสมการ

ขั้นที่ 5 แยกไอโอดีนออกโดยการสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม 4 ครั้ง และในแต่ละครั้งจะแยกชั้นของ aqueous ออกใส่ไว้ในขวดรูปกรวย เติมน้ำโบรมีน 1 ml เขย่าให้เข้ากันเป็นเวลา 5 นาที

7. จงเขียนและดุลสมการไอออนิกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติมน้ำโบรมีน ทั้งนี้โบรมีนที่มากเกินไป (excess) สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์เกิดเป็น BrCN ส่วนไอโอดีนจะถูกออกซิไดซ์เป็น IO_3^-

ขั้นที่ 6 เติมสารละลายกรด methanoic (กรดฟอร์มิก) 90% จำนวน 3 ml ลงไปในขวดของผสมเพื่อกำจัดโมเลกุลของโบรมีนที่เกิดมากเกินไป

8. จงเขียนสมการไอออนิกที่เกิดขึ้นพร้อมทั้งดุลสมการ

ขั้นที่ 7 เติม potassium iodide ลงไปให้มากเกินไป (1.5 g) เพื่อให้สารละลายเป็นกรดเล็กน้อย

9. จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม KI ลงไป ทั้งนี้ปฏิกิริยาของไอโอดีนกับ BrCN จะเหมือนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับ ICN แล้วเกิดเป็นไอโอดีน

ขั้นที่ 8 นำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.00200 M นำข้อมูลที่ได้ไปใช้คำนวณหาปริมาณบิสมัทในสารละลายตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์

10. a) จงหาจำนวนโมลของไทโอซัลเฟตที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 โมลของบิสมัทในสารตัวอย่างตอนเริ่มต้น

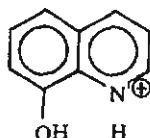
b) จงคำนวณหาปริมาณของบิสมัทที่น้อยที่สุดที่หาได้ด้วยวิธีนี้ โดยสมมติว่าปริมาณของสารละลายมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.00200 M ที่ใช้ต้องไม่น้อยกว่า 1 ml

11. จงหาว่าวิธีที่ 2 นี้มีความ sensitive กว่าวิธี gravimetric ของ Berg เป็นกี่เท่า

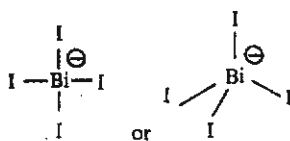
คำตอบ

1. a) สูตรโครงสร้างของ cation และ anion ของ 8-hydroxyquinolinium tetraiodobismuthate $[C_9H_6(OH)NH][BiI_4]$ เป็นดังนี้

cation ได้แก่ 8-hydroxyquinolinium ion (นับตำแหน่งจาก NH)



anion ได้แก่ tetraiodobismuthate ion



- b) เลขออกซิเดชันของ Bi ใน 8-hydroxyquinolinium ion $[C_9H_6(OH)NH][BiI_4]$ หาได้ดังนี้
 เนื่องจาก I แต่ละตัวมีเลขออกซิเดชัน -1
 ดังนั้น I ใน $[BiI_4] = 4 \times -1 = -4$
 Bi จึงมีเลขออกซิเดชันเป็น $+3$
2. ปริมาณบิสมัทน้อยที่สุดซึ่งหาได้จากวิธีของ Berg คำนวณได้ดังนี้
 โดยวิธีของ Berg บิสมัทจะอยู่ในรูปตะกอนของ 8-hydroxyquinolinium tetraiodobismuthate ซึ่งโจทย์กำหนดให้ว่ามีมวลโมเลกุลเป็น 862.7

แสดงว่า $[C_9H_6(OH)NH][BiI_4]$ 862.7 g มี Bi อยู่ 209 g

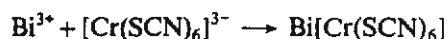
$$\text{จากการทดลองได้ตะกอน } 50 \text{ mg หรือ } 0.05 \text{ g จะมี Bi} = \frac{209 \text{ g} \times 0.05 \text{ g}}{862.7 \text{ g}}$$

$$= 0.012 \text{ g}$$

หรือ

$$= 12.11 \text{ mg}$$

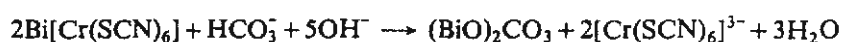
3. สมการไอออนิกที่ดุลแล้วเป็นดังนี้



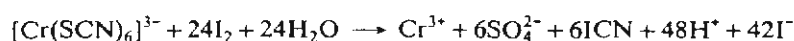
4. เมื่อตะกอนในข้อ 3 คือ $Bi[Cr(SCN)_6]$ ทำปฏิกิริยากับ sodium hydrogen carbonate ในขั้นนี้ ตะกอนจะเปลี่ยนไปเป็น $(BiO)_2CO_3$ และมีไอออนของ hexathiocyanatochromate(III)ion ถูกล้างปนออกมาในสารละลาย สมการไอออนิกที่ดุลแล้วจะเป็นดังนี้



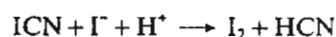
หรือ



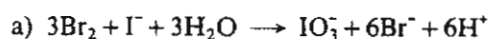
5. เมื่อตะกอนส่วนหนึ่งถูก acidified กับกรดแล้วทำปฏิกิริยากับ I_2 ใน chloroform ลิแกนด์ใน complex จะถูกออกซิไดส์โดย I_2 ให้กลายเป็น ICN และ sulfate ion สมการไอออนิกที่ดุลแล้วเขียนได้ดังนี้



6. สมการไอออนิกที่ดุลแล้วเมื่อเติม H_2SO_4 2 M ลงในของผสมในข้อ 5 เป็นดังนี้



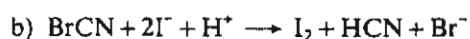
7. เมื่อเติมน้ำโบรมีนลงในปฏิกิริยาหลังจากแยก I_2 ออกไปแล้ว โบรมีนที่มากเกินไปจะทำปฏิกิริยากับ HCN เกิดเป็น BrCN สำหรับ iodide จะถูก oxidised ไปเป็น IO_3^- สมการไอออนิกที่ดุลแล้วเป็นดังนี้



8. สมการไอออนิกแสดงการกำจัดโบรมีนที่มากเกินไปโดยการเติม formic acid เขียนได้ดังนี้



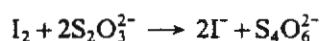
9. สมการไอออนิกที่ดุลแล้วเมื่อทำสารละลายให้เป็นกรดเล็กน้อยและเติม potassium iodide ให้มากเกินไป จะเป็นดังนี้



10. a) คำนวณหาจำนวนโมลของไทโอซัลเฟตที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 โมลของบิสมัทในสารตัวอย่างตอนเริ่มต้น โดยพิจารณาจากผลการไทเทรตสารละลายตอนสุดท้ายด้วย



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อไทเทรตไอโอดีนด้วย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เป็นดังนี้



สมมติให้สารตัวอย่างมี Bi 1 โมล

จากปฏิกิริยาในข้อ 4 พบว่า Bi 1 โมลทำให้เกิด $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 1 โมล และในข้อ 5 $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 1 โมลทำให้เกิด I^- 42 โมล

จากสมการในข้อ 5 เกิด ICN 6 โมล แสดงว่า I^- ถูกใช้ไป 6 โมล จึงเหลือ I^- อยู่เพียง 36 โมล

สมการในข้อ 7(a) I^- จำนวน 1 โมลทำให้เกิด IO_3^- 1 โมล และสมการในข้อ 9(a) IO_3^- 1 โมลทำให้เกิด I_2 จำนวน 3 โมล จึงทำให้มี I_2 เกิดขึ้น $3 \times 36 = 108$ โมล

นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้ Bi^{3+} 1 โมลจะได้ HCN 6 โมล (สมการในข้อ 3-6) และการออกซิไดซ์ HCN ด้วย Br_2 ตามสมการในข้อ 7(b) จะได้ BrCN 6 โมล

ดังนั้น จะได้ I_2 จากปฏิกิริยาระหว่าง BrCN กับ I^- ในสมการในข้อ 9(b) จำนวน 6 โมล

นั่นคือ ในการทดลองนี้จะมี I_2 เกิดขึ้นทั้งหมด $108 + 6 = 114$ โมล

จากสมการในข้อ 10 I_2 จะทำปฏิกิริยากับ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ในอัตราส่วน 1 : 2 ดังนั้น ถ้ามี I_2 จำนวน 114 โมล จึงต้องใช้ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ เท่ากับ $2 \times 114 = 228$ โมล

b) กำหนดหามวลของบิสมัทที่น้อยที่สุดได้ดังนี้

เมื่อใช้ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.00200 M จำนวน 1 ml จะมี $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 2.00×10^{-6} โมล

$$\text{นั่นคือ } \frac{209 \times 2 \times 10^{-6}}{228} = 1.83 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$= 1.83 \times 10^{-3} \text{ mg}$$

$$\text{หรือ} = 1.83 \text{ g}$$

$$11. \frac{\text{detection limit ของวิธีที่ 1}}{\text{detection limit ของวิธีที่ 2}} = \frac{12.1 \text{ mg}}{1.83 \times 10^{-3} \text{ mg}}$$

$$= 6,600 \text{ เท่า}$$

นั่นคือวิธีที่ 2 มี sensitive มากกว่าวิธีของ Berg 6,600 เท่า

ตารางที่ 8 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย
สาขา เคมีอินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ขวนกริกุล

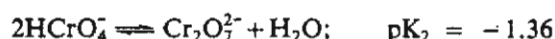
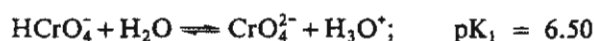
เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้/ไม่ได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องการ เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความรู้ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
ให้หาปริมาณสัมพันธ์ที่มีจำนวน น้อย ๆ โดยการตกตะกอน บิสฟัทเป็นเกลือ 8-hydroxyquinolinium tetra- iodobismuthate ที่ไม่ละลายน้ำ เปรียบเทียบกับอีกวิธีหนึ่งที่ได้ พัฒนาใหม่ที่มีหลายขั้นตอน โดยปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ทำได้ โดยไอโอดีนซึ่งนำไปทำปฏิกิริยา กับสารละลายมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ไม่มี	2	1. Skoog & West , Fundamentals of Analytical Chemistry	1. การเรียกชื่อและการเขียน สูตร โครงสร้างของสาร ประกอบเชิงซ้อน 2. การหาเลขออกซิเดชัน ของธาตุในสารประกอบ 3. การเขียนและดุลปฏิกิริยา เคมีเป็นสมการ ไอออนิก ซึ่งส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยา รีดอกซ์ 4. การคำนวณปริมาณ สัมพันธ์จากปฏิกิริยาเคมี ที่ดุลแล้ว	การฝึกฝนเขียนและดุลสมการ ไอออนิก	1. ในเฉลยได้อธิบายแสดงวิธีหาคำตอบ และวิธีคำนวณไว้อย่างชัดเจนแล้ว 2. ในแต่ละคำถามนั้น โจทย์ได้บอกชนิด ของ reagent ที่ใช้ เติมลงในสารประเภท ใด ลักษณะของผลิตภัณฑ์สำคัญที่เกิดขึ้น เป็นเช่นไร ดังนั้นต้องเขียนสูตร โมเลกุล (หรือสูตร ไอออนิก) ของผลิตภัณฑ์ สำคัญนั้นได้ เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณ ปริมาณสัมพัทธ์ 3. แก๊วเฮลเลียมข้อ b) บรรทัดที่ 5 เป็น “หรือ = 1.83 μg”

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้ดูเหมือนจะมีความยุ่งยากซับซ้อนมาก แต่จริงใจตรงใจความรู้เกี่ยวกับปริมาณสัมพันธ์ที่เขียนและดุลสมการเคมีให้ถูกต้องในแต่ละขั้นตอนซึ่งค่อนข้างยาว โดยโจทย์ได้บอกผลิตภัณฑ์สำคัญที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไว้ให้เรียบร้อยแล้ว จึงต้องมีความรอบคอบระมัดระวัง เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณตอนท้าย หากพลาดในขั้นตอนใดจะทำให้ผลการคำนวณขั้นสุดท้ายผิดได้

9. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 4 ปี 2539 (ประเทศรัสเซีย)

คำถาม

potassium dichromate เป็นสารเคมีที่ใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการตกตะกอน สมดุลเคมีที่แสดงต่อไปนี้เกิดขึ้นในสารละลายของ chromium (VI)



ทั้งนี้สมดุลอื่น ๆ ของ chromium ที่เกิดขึ้นจะไม่นำมาพิจารณา และกำหนดให้ activity coefficient ทุกตัวมีค่า = 1

คำถาม

- กำหนดให้ ionic product ของน้ำ (K_w) มีค่าเท่ากับ 1.0×10^{-14} จงหาค่าคงที่สมดุลต่อไปนี้
 - $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^-$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- ค่าคงที่ผลคูณการละลาย (solubility product; K_{sp}) ของ BaCrO_4 มีค่า 1.2×10^{-10} และ BaCr_2O_7 ละลายน้ำได้ดีมาก จงพิจารณาว่าปฏิกิริยาในข้อ 1(b) จะดำเนินไปในทิศทางใด เมื่อเติมสารเคมีต่อไปนี้ในปริมาณที่พอเหมาะกับความเข้มข้นของ potassium dichromate
 - KOH
 - HCl
 - BaCl_2
 - H_2O
- ค่าคงที่การแตกตัวของกรดแอซีติก (K_a) มีค่าเท่ากับ 1.8×10^{-5} จงคำนวณหาค่า pH ของสารละลายต่อไปนี้
 - 0.010 M K_2CrO_4
 - 0.010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - 0.010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0.01$ M CH_3COOH
- จงคำนวณความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลของไอออนต่อไปนี้เมื่ออยู่ในสารละลาย 0.010 M ของ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0.01$ M CH_3COOH
 - CrO_4^{2-}
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

คำตอบ

$$\begin{aligned}
 1. \text{ a) } K &= \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \\
 &= \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]} \\
 &= \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.16 \times 10^{-7}} = 3.2 \times 10^{-8}
 \end{aligned}$$

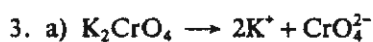
$$\begin{aligned}
 \text{b) } K &= \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{OH}^-]^2} \\
 &= \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{OH}^-]^2[\text{HCrO}_4^-]^2} \\
 &= \frac{1}{K_2} \left[\frac{K_1}{K_w} \right]^2 = \frac{10^{-2 \times 6.50}}{10^{-2 \times 14} 10^{1.36}} = 10^{13.64} = 4.4 \times 10^{13}
 \end{aligned}$$

2. a) ไปทางขวา

b) ไปทางซ้าย

c) ไปทางขวา เนื่องจากมีการตกตะกอนของ BaCrO_4

d) ไปทางขวา เนื่องจากเมื่อเติมน้ำ สารละลายจะเจือจางมากขึ้นทำให้ HCrO_4^- แยกตัวมากขึ้น ผลก็คือสมดุล (b) จะไปทางขวา



$$K = \frac{x^2}{(0.01 - x)}$$

$$= \frac{x^2}{0.01}$$

$$x = (K \cdot 0.01)^{\frac{1}{2}}$$

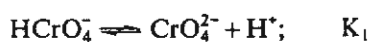
$$= (3.16 \times 10^{-8} \times 0.01)^{\frac{1}{2}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.78 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.75$$

$$\text{pH} = 14 - 4.75$$

$$= 9.25$$



$$K_1 = \frac{x^2}{[\text{HCrO}_4^-]}$$

จากความเข้มข้นของสารละลาย (0.01 M $K_2Cr_2O_7$)

$$C_{Cr} = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + 2[Cr_2O_7^{2-}]$$

$$= [HCrO_4^-] + 2[Cr_2O_7^{2-}]$$

แต่ $C_{Cr} = 2 \times 0.01$

และ $K_2 = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[HCrO_4^-]^2}$

ดังนั้น $0.02 = [HCrO_4^-] + 2K_2[HCrO_4^-]^2$

ให้ $[HCrO_4^-] = y$

$$0 = 2K_2y^2 + y - 0.02$$

$$y = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8K_2(0.02)}}{4K_2}$$

$$= \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8 \times 22.9 \times 0.02}}{4 \times 22.9}$$

$$= \frac{-1 + 2.16}{4 \times 22.9}$$

$$= 1.27 \times 10^{-2}$$

$$x = \sqrt{K_1 \times 1.27 \times 10^{-2}} = 6.34 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.20$$

c) เนื่องจาก acetic acid เป็นกรดที่แรงกว่ากรด $HCrO_4^-$ (pK_a ของ acetic acid = 4.74, pK_a ของกรด $HCrO_4^-$ = 6.50) เราสามารถถือได้ว่า H^+ มาจากการแตกตัวของกรด acetic เท่านั้น



$$K_a = \frac{x^2}{0.1}$$

$$x = 1.34 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2.87$$

4. a) เนื่องจาก pH ของสารละลาย 0.01 M CH_3COOH มี $pH \ll pK_a$

I) CrO_4^{2-} จะอยู่ในรูป $HCrO_4^-$ ทั้งหมด

II) ความเข้มข้นของ $HCrO_4^-$ หาได้จากข้อ 3(b)

$$K_1 = \frac{[CrO_4^{2-}][H^+]}{[HCrO_4^-]}$$

และ $[H^+] = 1.34 \times 10^{-3}$ (จากข้อ 3(c))

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{(3.16 \times 10^{-7})(1.27 \times 10^{-2})}{(1.34 \times 10^{-3})}$$

$$= 3.0 \times 10^{-6}$$

b) $[Cr_2O_7^{2-}] = K_2[HCrO_4^-]^2$

$$= (22.9)(1.27 \times 10^{-2})^2$$

$$= 3.7 \times 10^{-3}$$

ตารางที่ 9 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิน วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
เป็นข้อสอบด้านเคมีสมดุลซึ่ง ใช้ Potassium chromate และ Potassium dichromate เป็น ตัวอย่าง anion HCrO_4^{1-} เป็น กรดอ่อนซึ่งสามารถรวมตัวเป็น dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ข้อสอบจะให้นักเรียนคำนวณ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา hydrolysis ของ CrO_4^{2-} และ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ และคำนวณ pH ของ สารละลายของเกลือ K_2CrO_4 และ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	มี	1	เคมีของพหุ มหาวิทยาลัย	1. สมดุลเคมี 2. การแตกตัวของกรดอ่อน 3. การหาความเข้มข้นของสาร ที่อยู่ในสมดุล 4. นิยามของ pK และ K_{sp}	1. ต้องเขียนสมดุลเคมีเป็นการคูณและหาร ของสมดุลเคมีอื่น ๆ 2. คำตอบอาศัยหลักของเลอชาเตอลิเยร์ 3. (a) อาศัยค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา hydrolysis ของ $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ มีค่าต่ำมาก (2×10^{-18}) ดังนั้น ความเข้มข้นของ $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ จึงไม่เปลี่ยนจากความ เข้มข้นตั้งต้น (0.01 M) (b) คำตอบต้องอาศัยการอนุรักษ์มวลของ Cr ในสารละลาย นั่นคือ $[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^{1-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ = ค่าคงที่ = $2[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 2(0.01)$ ถ้าทำนายว่า pH ของสารละลายจะ น้อยกว่า pK_a ของ HCrO_4^{1-} ($pK_a =$ 6.5) $[\text{CrO}_4^{2-}]$ จะน้อยกว่าเมื่อเปรียบ เทียบกับ $[\text{HCrO}_4^{1-}]$ (c) ต้องสังเกตว่า pK_a ของกรดอะซิติก มีค่าน้อยกว่า pK_a ของ HCrO_4^{1-} นั่นคือ กรดอะซิติกเป็นกรดแก่กว่า HCrO_4^{1-} ดังนั้น $[\text{H}^+]$ จะมาจากการ แตกตัวของกรดอะซิติกเท่านั้น 4. การหาความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} และ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ต้องใช้ข้อมูลจากข้อ 3(a) และ (b)	

10. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 6 ปี 2539 (ประเทศรัสเซีย)

คำถาม

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน A และ B เป็นไอโซเมอร์กัน สารทั้งสองมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 85.7%

คำถาม

1. จงเขียนสูตรทั่วไป (general formula) ของสาร A และ B ซึ่งเป็นสูตรที่สอดคล้องต่อเงื่อนไขต่าง ๆ ต่อไปนี้

สาร A และ B แสดงสมบัติต่าง ๆ ดังนี้คือ เมื่อนำสาร A และ B มาทำปฏิกิริยากับโอโซนและนำผลผลิตโอโซนที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีโดยมีกรดอยู่ด้วย จะได้สาร C เพียงสารเดียว นำสาร C ไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันจะได้ผลผลิตเป็นกรดคาร์บอกซิลิก D เพียงสารเดียวเท่านั้น จากข้อมูลทางสเปกตรัมของสาร D พบว่าไฮโดรเจนทั้งหมดในโมเลกุล (ยกเว้นไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลิก) เป็นไฮโดรเจนของหมู่เมทิลหลายหมู่ ความหนาแน่นของสาร D ที่ 0°C ความดัน 1 atm มีค่าเท่ากับ 9.1 g/l

สาร A ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่เย็นมากกว่าสาร B สาร A จะให้ผลผลิตเป็นสาร F เพียงสารเดียว ส่วนสาร B จะให้ผลผลิตเป็นของผสมระหว่างสาร G_1 และสาร G_2 ในอัตราส่วน 1 : 1

2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของกรดอินทรีย์ D ทั้งในสภาพ aqueous solution และในสภาพเป็นไอ (vapour phase)
3. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสาร C
4. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสาร A และสาร B
5. a) จงเขียนปฏิกิริยาการเปลี่ยน (transform) สาร A เป็นสาร C และสาร D หรือเขียนปฏิกิริยาการเปลี่ยนสาร B เป็นสาร C และสาร D
b) จงเขียนปฏิกิริยาการเปลี่ยนสาร A เป็นสาร F หรือปฏิกิริยาการเปลี่ยนสาร B เป็นสาร G_1 และ G_2
6. สาร G_1 และ G_2 ทำปฏิกิริยากับแอซีไดไนในกรดให้สาร H_1 และ H_2 ตามลำดับ จงเขียนสูตรโครงสร้างของสาร H_1 และ H_2
7. สาร A และสาร B สามารถทำปฏิกิริยากับโบรมีน ผลิตภัณฑ์หนึ่งที่เกิดจากปฏิกิริยา bromination เป็นสาร non-polar (ค่า dipole-moment ของโมเลกุลเป็นศูนย์) และเป็นสาร optically inactive จงเขียนสูตรโครงสร้างที่แสดง stereochemistry ของสารนี้ และเขียน

ปฏิกิริยาแสดงการเกิดสาร non-polar นี้ จงหา absolute configuration ของ chiral carbon atoms (ถ้ามี) และให้เขียนอักษรแสดง R และ S กำกับไว้ด้วย

สารประกอบแอลคีนจะทำปฏิกิริยากับ peroxoacids โดยการเติมออกซิเจนที่พันธะคู่ เกิดเป็นโครงสร้างสามเหลี่ยมที่มีอะตอมออกซิเจนอยู่ในวง ปฏิกิริยานี้เรียกว่า epoxidation ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ highly stereospecific นั่นคือหมู่ที่เกาะที่พันธะคู่จะอยู่ในตำแหน่งเดิม เมื่อออกซิเจนอะตอมเข้าไปสร้างพันธะเป็นวงสามเหลี่ยม

นำสาร A มาทำ epoxidation ด้วย peroxo-acetic acid จะได้สาร K เพียงสารเดียว

นำสาร B มาทำ epoxidation ด้วย peroxo-acetic acid จะได้ของผสมของสาร L_1 และ L_2 ในอัตราส่วน 1 : 1

8. สาร K ที่เกิดขึ้นเป็นสาร optically active หรือไม่ จงเขียนสูตรโครงสร้างแสดง stereochemistry ของสาร K

สาร L_1 และ L_2 เป็นสาร optically active หรือไม่ จงเขียนสูตรโครงสร้างแสดง stereochemistry ของสาร L_1 และ L_2

คำตอบ

1. สารประกอบไฮโดรคาร์บอน A และ B เป็นไอโซเมอร์กัน มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 85.7% โดยมวล

ดังนั้น จะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบเท่ากับ $100 - 85.7 = 14.3\%$ โดยมวล
หาอัตราส่วนของคาร์บอนและไฮโดรเจนได้ดังนี้

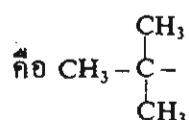
$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} &= \frac{85.7}{12} : \frac{14.3}{1} \\ &= 7.14 : 14.3 \\ &= 1 : 2 \end{aligned}$$

สูตรทั่วไปของสาร A และ B คือ $(\text{CH}_2)_n$ หรือ C_nH_{2n} หรือ $n(\text{CH}_2)$

จากสูตรทั่วไปแสดงว่าสาร A และ B เป็นสารพวงแอลคีน

เมื่อนำสาร A และ B มาทำปฏิกิริยากับโอโซน (O_3) และนำสารประกอบที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับสังกะสีในกรด สารประกอบโอโซนนี้จะแตกตัวให้สาร C เพียงสารเดียว แสดงว่าโมเลกุลของสาร A และ B จะต้องมีความสมมาตร (หมู่ที่เกาะที่สองข้างของพันธะคู่เป็นหมู่ที่เหมือนกัน) เมื่อนำสาร C ไปออกซิไดซ์จะได้กรดอินทรีย์ D แสดงว่าสาร C ต้องเป็นสารประกอบแอลคิลไฮด์

กรด D มีไฮโดรเจนทุกไฮโดรเจนเป็นไฮโดรเจนของหมู่เมทิล (จากข้อมูลทางสเปกตรัม) หลายหมู่ ยกเว้นไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลิก นั่นคือ หมู่แอลคิลของกรด D



$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักโมเลกุลของสาร D คือ } (12 \times 5) + (1 \times 10) + (16 \times 2) &= 60 + 10 + 32 \\ &= 102 \end{aligned}$$

กรด D ในสภาพไอมีความหนาแน่น 9.1 g/l ที่สภาวะปกติ (0°C , 1 atm) นั่นคือกรด D ในสภาพไอ 1 โมล จะมีมวลเท่ากับ $9.1 \text{ g} \times 22.4 \text{ l}$ ซึ่งเท่ากับ 203.84 หรือประมาณ 204 g

2. นั่นคือกรด D ในสภาพไอ 1 โมลจะประกอบด้วย 2 โมเลกุล แสดงว่า กรด D อยู่ในสภาพของไดเมอร์

สูตรโครงสร้างของไดเมอร์ คือ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \\ \text{O} \cdots \text{O}-\text{H} \end{array} \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

ในสารละลาย กรด D ถูกล้อมด้วยโมเลกุลของ H_2O ดังนั้น จะอยู่ในสภาพของมอนอเมอร์ คือ $(CH_3)_3-C-COOH$

สาร A ว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าสาร B เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย KMnO_4 ที่เย็น สาร A จะให้สาร F เพียงสารเดียว ขณะที่สาร B จะให้สาร G_1 และ G_2 ซึ่งเป็นไอโซเมอร์กันในอัตราส่วน 1 : 1 จากข้อมูลส่วนนี้แสดงว่าสาร A ต้องมีโครงสร้างเป็น cis-form ส่วนสาร B มีโครงสร้างเป็น trans-form

3. สูตรโครงสร้างของสาร C คือ $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CHO}$

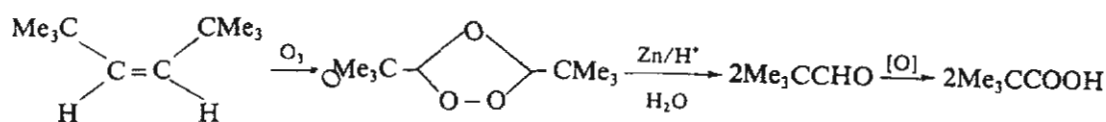
4. สูตรโครงสร้างของสาร A คือ 
cis-form

สูตรโครงสร้างของสาร B คือ

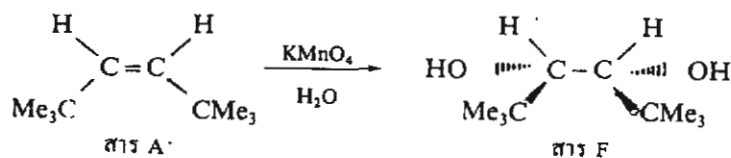
$$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{C(CH}_3)_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{(CH}_3)_3\text{C} & & \text{H} \end{array}$$

trans-form

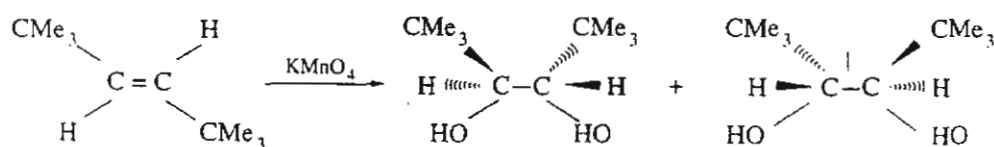
5. a) ปฏิบัติการเปลี่ยนสาร A (หรือสาร B) เป็นสาร C และสาร D



- b) ปฏิบัติการเปลี่ยนสาร A เป็นสาร F

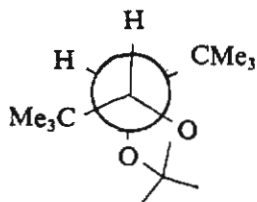


ปฏิบัติการเปลี่ยนสาร B เป็นสาร G_1 และ G_2

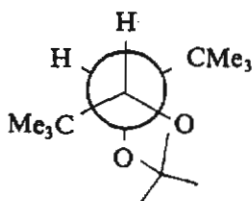


6. สาร G_1 และ G_2 ทำปฏิกิริยากับ acetone ในกรดจะได้ H_1 และ H_2

โครงสร้างของ H_1

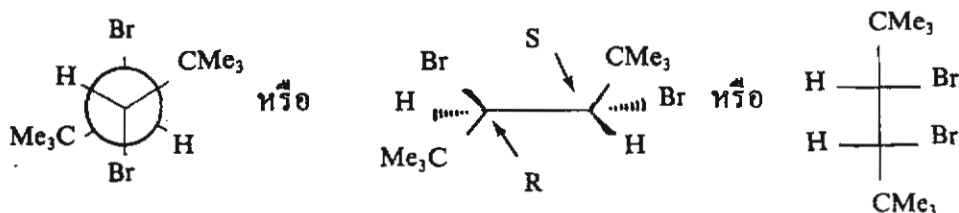


โครงสร้างของ H_2

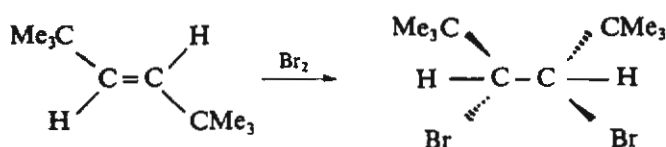


7. สาร A และสาร B สามารถทำปฏิกิริยากับ Br_2 สารหนึ่งที่เกิดขึ้นจัดเป็นสาร non-polar และเป็นสาร optically inactive

โครงสร้างของสาร non-polar ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโบรมิเนชันของสาร A

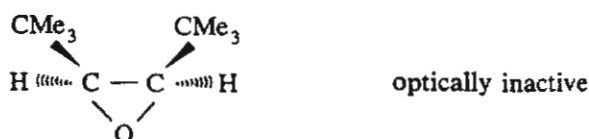


ปฏิกิริยาโบรมิเนชันของสาร B

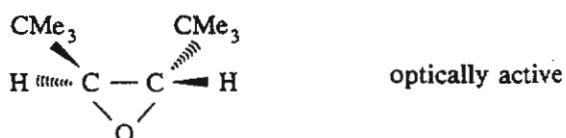


สาร A ถูกออกซิไดซ์ด้วย peroxoacetic acid ให้สาร K เพียงสารเดียว ส่วนสาร B ถูกออกซิไดซ์ด้วย peroxoacetic acid จะให้ของผสมของสาร L_1 และ L_2 ซึ่งเป็นไอโซเมอร์กันในอัตราส่วน 1 : 1

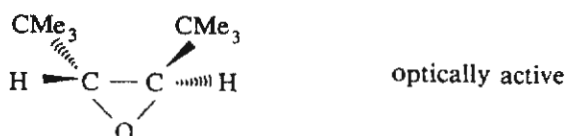
สูตรโครงสร้างของสาร K



สูตรโครงสร้างของสาร L_1



สูตรโครงสร้างของสาร L_2



ตารางที่ 10 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2539 ประเทศสเปน
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ ระตะนกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาจุดได้ตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
ข้อสอบเป็นเรื่องปฏิกิริยาของ isomer ของ hydrocarbon เพื่อหาโครงสร้างของ isomer และทำนายผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่าง ozone และ potassium permanganate โดยให้						
1. หาปริมาณสัมพัทธ์ใช้ในการหาสูตรของอัลคีน	มี	1	เคมีทั่วไป (พบวงๆ, Chang แปล โดย นกตล ไซค์คำ และคณะ)	1. การคำนวณเพื่อหาสูตรทั่วไปของสารอินทรีย์		1. การหาอัตราส่วนขององค์ประกอบสารอินทรีย์ (อัลคีน)
2. ปฏิกิริยา ozonolysis	ไม่มี	3	เคมีอินทรีย์	2. ปฏิกิริยาของอัลคีนซึ่งอยู่ในหลักสูตรเคมีอินทรีย์เบื้องต้นชั้นปีที่ 1-2	การทำโจทย์แบบฝึกหัดเพื่อให้เกิดความชำนาญในการคิดผลผลิตจากปฏิกิริยา	2. ควรทราบว่าปฏิกิริยานี้ เป็นปฏิกิริยาที่ทำให้พันธะคู่เกิดการแตกแยกออกและให้ผลิตภัณฑ์หมู่คาร์บอนิลเกิดขึ้น
3. ทำนายลักษณะทางสเตอริโอเคมีของผลผลิต	มีแต่ไม่ครอบคลุมในข้อสอบ	3	เคมีอินทรีย์	3. ควรรู้เนื้อหาทางด้าน stereochemistry	ความชำนาญในการดูโมเลกุลที่เป็น ไอโซเมอร์ชนิดต่างๆ	3. ต้องทราบปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเพื่อที่จะทำนายลักษณะทางสเตอริโอเคมีของผลผลิต

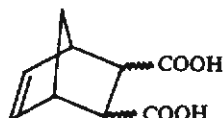
ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้มีความละเอียดเป็นการประมวลความรู้ (comprehensive) ของวิชาเคมีอินทรีย์ทั้งในเรื่องของปริมาณสัมพัทธ์ ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด ความรู้เรื่องสเตอริโอเคมีของสารที่เกิดขึ้นภายใต้ปฏิกิริยาต่างๆ (dynamic stereochemistry) ดังนั้น นักเรียนจะต้องศึกษาปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ทั้งหมด และนำมาใช้ในการคิดคำตอบร่วมกับข้อมูลอื่น ๆ ที่โจทย์กำหนดให้

11. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 7 ปี 2539 (ประเทศรัสเซีย)

คำถาม

การหา stereochemistry ของสารอินทรีย์ สามารถทำได้โดยการศึกษาสมบัติทางเคมีของสารนั้น

การทำโครงสร้างของไอโซเมอร์ของ 5-norbornene-2, 3-dicarboxylic acid (สาร X) สามารถหาได้จากการทดลองต่อไปนี้



สูตรโครงสร้างของสาร X ที่ไม่แสดง stereochemistry

นำสาร X มาให้ความร้อน สาร X บางไอโซเมอร์เท่านั้นจะเกิดการสูญเสีย H_2O เกิดเป็นสาร Y

สาร Y ละลายในสารละลาย NaOH ได้อย่างช้า ๆ และทำปฏิกิริยากับ NaOH ที่มากเกินไปเกิดเป็นสาร X_1 ซึ่งเป็นสารเดียวกันกับเมื่อนำสาร X มาทำปฏิกิริยากับ NaOH นำสารละลายของสาร X_1 มาทำปฏิกิริยากับ I_2 จะให้สารที่มีอะตอมไอโอดีนอยู่ในโมเลกุล เมื่อทำสารละลายนี้ให้เป็นกรด (acidify) จะได้ของผสมของสาร A และ B ซึ่งเป็นไอโซเมอร์กัน ในอัตราส่วน 3 : 1 นำสาร A 0.3913 g มาไทเทรตกับสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1000 M โดยมีฟีนอล์ฟทาเลอินเป็นอินดิเคเตอร์ จะต้องใช้สารละลาย NaOH จำนวน 12.70 ml และสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 12.70 ml นี้จะทำปฏิกิริยาพอดีกับสาร B 0.3913 g เช่นเดียวกัน

นำสาร A มาให้ความร้อน สาร A จะเปลี่ยน (transform) เป็นสาร C อย่างช้า ๆ ซึ่งจะไม่มีอะตอมไอโอดีนเหลืออยู่ในโมเลกุล และสาร C สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้ ส่วนสาร B จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในเงื่อนไขเดียวกัน แต่สาร B จะเปลี่ยนเป็นสาร A อย่างช้า ๆ เมื่อนำมาต้มกับกรดไฮโดรคลอริก

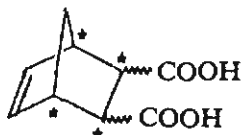
ปฏิกิริยาทั้งหลายจะต้องเขียนในรูปของสมการที่ดุลแล้วเท่านั้น ไม่จำเป็นต้องเขียนกลไกของปฏิกิริยา ถ้ากระดาคำตอบไม่พอให้ขอเพิ่มเติมจากอาจารย์ผู้ควบคุมการสอบ

คำถาม

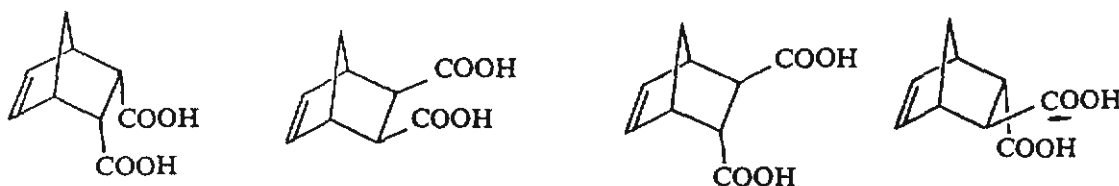
1. ให้เขียนดอกลิ่ม (*) ที่ asymmetric carbon ทุกคาร์บอนในสูตรโครงสร้างของ 5-norbornene -2, 3-dicarboxylic acid
2. ให้เขียนสูตรโครงสร้างของ stereoisomer ทั้งหมดของสาร X ลงในคอลัมน์ทางซ้ายมือของกระดาษคำตอบ และให้เขียนสูตรโครงสร้างของ stereoisomer ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสูญเสียของสาร X ลงในคอลัมน์ทางขวามือของกระดาษคำตอบ stereoisomer ของสาร X ไอโซเมอร์ใดที่ไม่สามารถสูญเสียให้เขียนเครื่องหมาย (-) ลงในคอลัมน์ทางขวามือของกระดาษคำตอบ
3. ให้เขียนปฏิกิริยาระหว่าง NaOH กับ stereoisomer ของสาร X ไอโซเมอร์ใดก็ได้
ให้เขียนปฏิกิริยาระหว่าง NaOH กับ stereoisomer ของสาร Y ไอโซเมอร์ใดก็ได้
4. ให้คำนวณหามวลของหนึ่งโมลของสาร A
ให้เขียนปฏิกิริยาจากสาร X_1 เป็นสาร A
5. ให้เขียนปฏิกิริยาการเกิดสาร C จากสาร A
ให้เขียนปฏิกิริยาระหว่างสาร C กับ H_2O
6. ให้เขียนสูตรโครงสร้างของ stereoisomer ของสาร X ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาทุกขั้นตอนในการทดลองทั้งหมดนี้
7. ให้เขียนปฏิกิริยาจากสาร B เป็นสาร A
8. สาร A และสาร B เป็น diastereomer หรือไม่

คำตอบ

1. สารประกอบ 5-norbornene-2, 3-dicarboxylic acid (สาร X) มี asymmetric carbon เท่ากับ 4 อะตอม ตามเครื่องหมาย * ที่โครงสร้างสาร X



2. จำนวน stereoisomer ของสาร X มี 4 stereoisomer ดังนี้

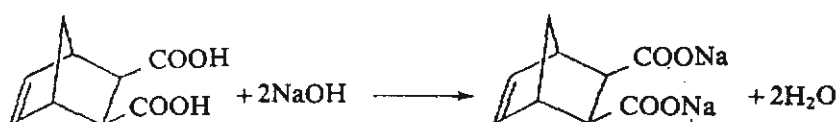


สาร X เมื่อนำไปให้ความร้อนจะเกิดการสูญเสีย H_2O และให้สาร Y จะเห็นว่ามี 2 stereoisomer เท่านั้นที่หมู่ dicarboxylic อยู่ในลักษณะ cis ซึ่งกันและกัน stereochemistry ในลักษณะเช่นนี้เท่านั้นจึงจะเกิดการสูญเสียน้ำได้

โครงสร้างของสาร Y ที่เกิดจาก dehydration ของสาร X



3. ปฏิกริยาระหว่างสาร X กับ NaOH ให้สาร X_1 ดังนี้

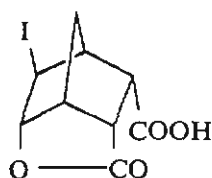


ปฏิกริยาระหว่างสาร Y กับ NaOH ให้สาร X_1 ดังนี้

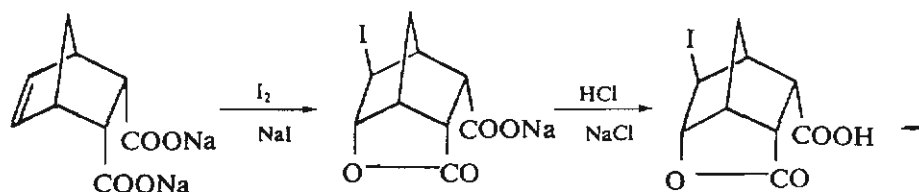


นำสารละลาย X_1 มาทำปฏิกิริยากับ I_2 จะได้สารประกอบที่มีอะตอมไอโอดีนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย เมื่อทำให้เป็นกรดจะได้ของผสมของสาร A และ B ซึ่งเป็นไอโซเมอร์กันในอัตราส่วน 3 : 1

โครงสร้างของสาร A คือ



4. ปฏิกิริยาการเกิดเป็นสาร A จาก X_1 เป็นดังนี้



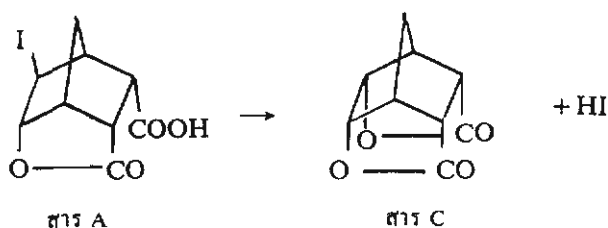
นำสาร A 0.3913 g มาไทเทรตกับ 0.1000 M NaOH จะต้องใช้สารละลาย NaOH จำนวน 12.70 ml

แสดงว่า สาร A 0.3913 g มีจำนวนโมลเท่ากับ $0.1000 \text{ mol} \times \frac{12.70}{1000} \text{ ml}$

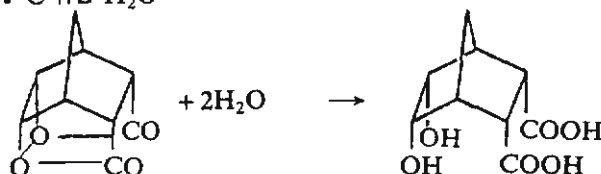
สาร A 1 โมล จะมีมวลเท่ากับ $0.3913 \text{ g} \times \frac{1000 \text{ ml}}{12.70 \text{ ml} \times 0.1000 \text{ mol}} = 308.11 \text{ g/mol}$

นำสาร A มาให้ความร้อน สาร A จะเปลี่ยนเป็นสาร C อย่างช้า ๆ ซึ่งจะไม่มีการอะตอมของไอโอดีนปรากฏอยู่ในโครงสร้างของสาร C สาร C สามารถทำปฏิกิริยากับ H_2O ได้

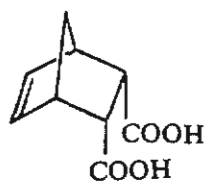
5. ปฏิกิริยาการเกิดสาร C จากสาร A



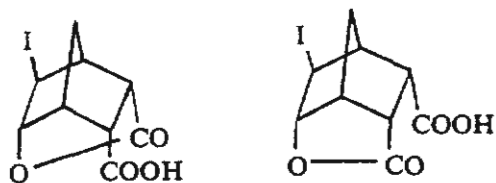
ปฏิกิริยาระหว่างสาร C กับ H_2O



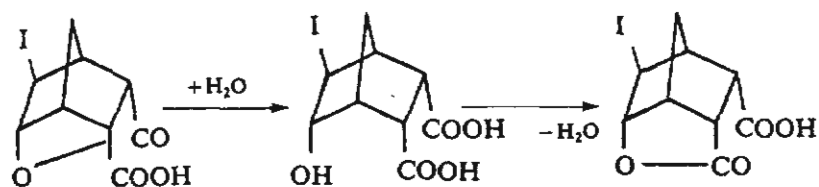
6. สูตรโครงสร้างของ X ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทุกขั้นตอน



7. สาร B เมื่อนำมาต้มกับกรดไฮโดรคลอริก สาร B จะเปลี่ยนเป็นสาร A อย่างช้า ๆ โครงสร้างของสาร B คือ



สาร B ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นสาร C เมื่อนำสาร B ให้ความร้อน
ปฏิกิริยาการเปลี่ยนสาร B เป็นสาร A



สาร A และสาร B เป็นไอโซเมอร์กันแต่ไม่ใช่ diastereoisomer ซึ่งกันและกัน

ตารางที่ 11 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เทชะสกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำราสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. ให้หาสเตอริโอเคมีของสาร ประเภท norbornene	ไม่มี	3	1. J. McMurry, <i>Org. Chem.</i> , 2 nd Ed, 1989, Brook/Cole Publishing Company.	1. สเตอริโอเคมีของสาร อินทรีย์ 2. ปฏิกิริยาของ carboxylic acid 3. ปฏิกิริยาการเติม X_2 เข้าที่พันธะคู่ 4. ปฏิกิริยาการแทนที่โดย นิวคลีโอไฟล์ 5. ปริมาณสัมพันธ	1. ควรมีความชำนาญในการ พิจารณาโมเลกุลที่เป็น ไอโซเมอร์ชนิดต่างๆ 2. ควรทราบกลไกการเกิด ปฏิกิริยา เพื่อใช้ประกอบการ คิดหาคำตอบ	1. หาจำนวน asymmetric carbon 2. หาจำนวน stereoisomers ของสาร และเขียนโครงสร้าง stereoisomer ที่เป็นไปได้ 3. ใช้ความรู้ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นรวมทั้ง กลไกของปฏิกิริยา ในการทำนายโครงสร้าง และสเตอริโอเคมีของสาร 4. ใช้ความรู้ทางด้านปริมาณสัมพันธในการ คำนวณหามวลของสาร จากข้อมูล โจทย์กำหนด
2. - ให้หาสูตรโครงสร้าง isomers ของสารตัวนี้ โดย อาศัยปฏิกิริยาเคมี และข้อ มูลทางสเตอริโอเคมี - เขียนสมการปฏิกิริยาเคมี ทั้งหมดและเขียนโครงสร้าง ของสารที่เกี่ยวข้อง บางตัว	มี	3	2. เคมีทั่วไป (ทบทวน, Chang - แปลโดย นภดล ไซยคำ และคณะ)			
3. ให้ปริมาณสัมพันธในการ คำนวณมวลของสารตัวหนึ่ง ในปฏิกิริยาเหล่านี้	มี	1				

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้เน้นการใช้ความรู้ทางปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ต่างๆ เพื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างของสาร โดยเน้นลักษณะสเตอริโอเคมี
ซึ่งจำเป็นต้องทราบกลไกของการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ ดังนั้นนักเรียนจะต้องมีความเข้าใจเนื้อหาของสเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาต่างๆ

12. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 1 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

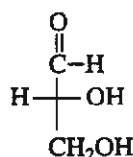
สาร X เป็นสารชนิด trisaccharide มีสมบัติดังนี้

- ไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลาย Benedict หรือสารละลาย fehling
- ไม่เกิด mutarotation
- เกิดปฏิกิริยา hydrolysis ในสารละลายกรด ให้ผลิตภัณฑ์เป็น D-hexose ที่แตกต่างกัน 3

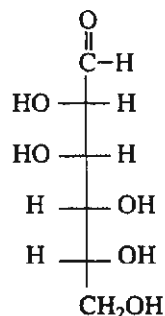
ชนิด คือ สาร A, B และ C

สาร A สาร B และสารประกอบ 1 (ดูสูตรจากรูป) ทำปฏิกิริยากับสารละลาย phenylhydrazine ในกรด (ใช้มากเกินพอ) ได้ osazone ที่มีโครงสร้างเหมือนกันหมด

สาร C ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ให้สาร D ซึ่งเป็น optically inactive การสังเคราะห์สาร C จาก D-glyceraldehyde โดยวิธี Kiliani-Fischer จะได้ aldotetrose (สาร intermediate) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกแล้วไม่ให้เป็น meso compound



D-glyceraldehyde



สารประกอบ 1

สาร A ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกให้ dicarboxylic acid (aldaric acid) ที่เป็น optically active สาร A และ B ทำปฏิกิริยากับ HIO_4 5 โมล ได้ผลดังนี้

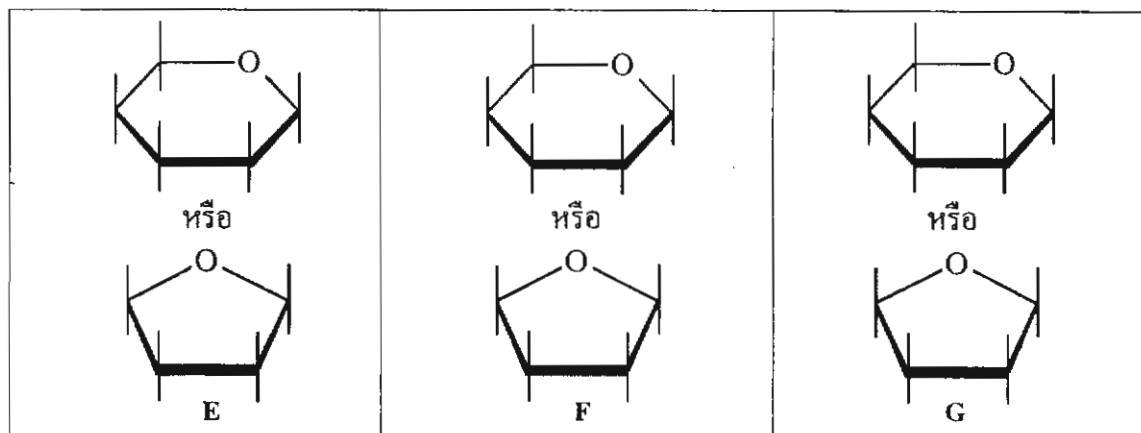
- สาร A ให้ formic acid 5 โมล, formaldehyde 1 โมล
- สาร B ให้ formic acid 3 โมล, formaldehyde 2 โมล, carbon dioxide 1 โมล

สาร X เกิดปฏิกิริยา methylation แล้วตามด้วย hydrolysis ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสาร E, F และ G ดังนี้

- สาร E = 2, 3, 4-tri-O-methyl-D-hexose (ได้จากส่วนสาร A)
- สาร F = 1, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-D-hexose (ได้จากส่วนสาร B)
- สาร G = 2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-D-hexose (ได้จากส่วนสาร C)

คำถาม

- จงเขียนสูตรโครงสร้างแบบ Fischer projection ของสาร A, B, C และ D ลงในกระดาษคำตอบให้สมบูรณ์
- จงเติมสูตรโครงสร้างแบบ Haworth projection ของสาร E, F และ G ลงในกระดาษคำตอบให้สมบูรณ์ (ต้องเลือกวงแหวนหลักของสารให้ถูกต้องก่อน)



iii) จงขีดเส้นใต้การจัดเรียงตัวที่ถูกต้องที่สุดของ monosaccharide (A, B และ C) ทั้ง 3 ชนิดในสาร X (ในกระดาษคำตอบ)

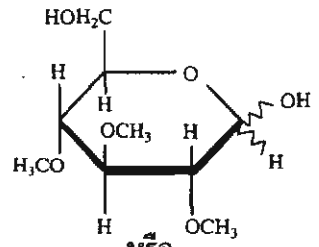
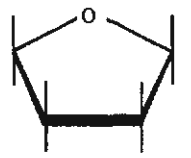
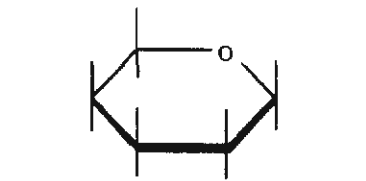
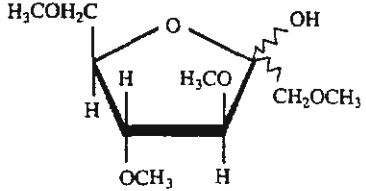
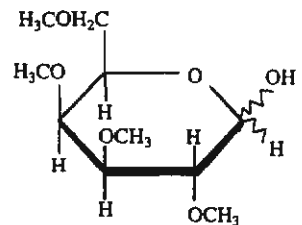
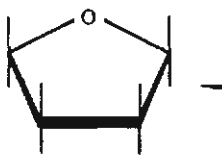
A ₆ -B ₆ -C ₅	B ₆ -C ₆ -A ₅	C ₆ -A ₆ -B ₅
A ₆ -B ₅ -C ₆	B ₆ -C ₅ -A ₆	C ₆ -A ₅ -B ₆
A ₅ -B ₆ -C ₆	B ₅ -C ₆ -A ₆	C ₅ -A ₆ -B ₆

คำตอบ

i) เขียนสูตรโครงสร้างแบบ Fischer projection ของสาร A, B, C และ D ได้ดังนี้

$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ A (2 คะแนน)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{=O} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ B (2 คะแนน)	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ C (2 คะแนน)	$ \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} $ D (2 คะแนน)
--	--	--	--

ii) เขียนสูตรโครงสร้างแบบ Haworth projection ที่แสดงขนาดของวงและสเตอริโอเคมีของสาร E, F และ G ได้ดังนี้

 หรือ  E (2 คะแนน)	 หรือ  F (2 คะแนน)	 หรือ  G (2 คะแนน)
--	--	---

iii) การจัดเรียงตัวที่ถูกต้องที่สุดของมอนอแซ็กคาไรด์ A, B และ C ในไตรแซ็กคาไรด์ X เป็นดังนี้ (ที่ขีดเส้นใต้)

หมายเหตุ A₅ แทนคาร์โบไฮเดรต A เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)

A₆ แทนคาร์โบไฮเดรต A เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)

B₅ แทนคาร์โบไฮเดรต B เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)

B₆ แทนคาร์โบไฮเดรต B เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)

C₅ แทนคาร์โบไฮเดรต C เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)

C₆ แทนคาร์โบไฮเดรต C เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)

A ₆ -B ₆ -C ₅	B ₆ -C ₆ -A ₅	<u>C₆-A₆-B₅</u>
		(1 คะแนน)
A ₆ -B ₅ -C ₆	B ₆ -C ₅ -A ₆	C ₆ -A ₅ -B ₆
A ₅ -B ₆ -C ₆	B ₅ -C ₆ -A ₆	C ₅ -A ₆ -B ₆

ตารางที่ 12 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2540 ประเทศแคนาดา
สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิม

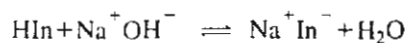
เนื้อหาข้อสอบ โดยสรุป	มี/ไม่มี ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีการในการได้คำตอบ
1. กำหนดให้ unknown เป็น trisaccharide 2. ให้ข้อมูลปฏิกิริยาเบนดิคซ์ และเฟริง เมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้เฮกโซส A,B และ C 3. ให้บอกปฏิกิริยาการเกิด osazone ของ A และ B 4. ให้บอกผลปฏิกิริยาของกรดในดริคที่ติดกับ C และ A 5. ให้บอกผลปฏิกิริยาของกรดเปอร์ไอโอดิกที่เกิดกับ A และ B 6. ให้บอกผลของปฏิกิริยา methylation/hydrolysis ที่เกิดกับ trisaccharide	ไม่มี	2 และ 3 บางส่วนเกิน หลักสูตร	1. Brown, W.H. (1995) Organic Chemistry, Saunders College Publishing, Forth Worth 2. Morrison, R.T. & Boyd, R.N. (1966) Organic chemistry, Allyn and Bacon, Boston	1. สมบัติการเป็น reducing sugar ของคาร์โบไฮเดรต และสภาพโคจิงเกิด mutarotation 2. ปฏิกิริยาหลักๆ ของคาร์โบไฮเดรต อันได้แก่ ปฏิกิริยากับ phenylhydrazine และกรดในดริค การสังเคราะห์โดยวิธี Kiliani-Fischer ปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิก ปฏิกิริยา methylation แล้วตามด้วย hydrolysis 3. ยังต้องมีความรู้ด้าน stereochemistry อีกด้วย	นำข้อมูลและผลที่คิดได้มารวมกันแล้วสร้างภาพให้เข้ากันได้เหมือนการถ่ายภาพ Jigsaw puzzle	1. ข้อมูลเกี่ยวกับเบนดิคซ์เฟริง และ mutarotation บอกว่า C-1 ไม่เป็นอิสระ การย่อยด้วยกรดได้ D-hexose ทั้ง A,B และ C แสดงว่าต่างมีคาร์บอน 6 ตัว 2. ปฏิกิริยาการเกิด osazone ของ A และ B ปฏิกิริยากับกรดในดริคของ C และ A รวมทั้งการสังเคราะห์ C ให้ข้อมูลด้าน stereochemistry 3. ปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิกช่วยบอก ว่า A เป็นกลูโคส และ B เป็นฟรุคโทส 4. ปฏิกิริยา methylation/hydrolysis บอกว่า trisaccharide เป็น C-A-B โดยคาร์บอน 1 ของเฮกโซลโคส (A) เชื่อมกับคาร์บอน 6 ของกลูโคส (A) และคาร์บอน 1 ของกลูโคส (A) เชื่อมกับคาร์บอน 2 ของฟรุคโทส (B)

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่นๆ เป็นข้อสอบที่เน้นเคมีของคาร์โบไฮเดรตและปฏิกิริยาเคมีเพื่อเข้าใจโครงสร้างเป็นหลักการ ไม่ถึงสาขาคือมันมาส่วนพันหมัก

13. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 4 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

HIn เป็นอินดิเคเตอร์ประเภทกรดอ่อน สมการการแตกตัวในเบสเป็นดังนี้



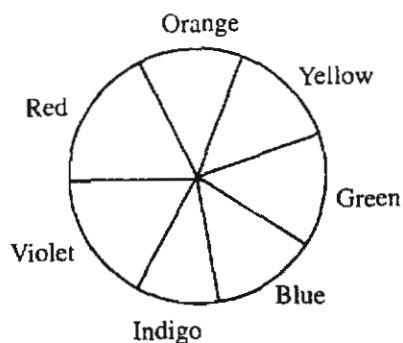
หรือ



ที่อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่การแตกตัวเป็นไอออนของกรด (K_a) มีค่า 2.93×10^{-5} ค่าการดูดกลืนแสง (เซลล์ขนาด 1.00 cm) ของสารละลายอินดิเคเตอร์นี้ในกรดแก่และเบสแก่ที่ความเข้มข้น $5.00 \times 10^{-4} \text{ M (mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ และความยาวคลื่นต่างๆ (λ , nm) แสดงดังตาราง

λ , nm	ค่าการดูดกลืนแสง (A)	
	pH = 1.00	pH = 13.00
400	0.401	0.067
470	0.447	0.050
485	0.453	0.052
490	0.452	0.054
505	0.443	0.073
535	0.390	0.170
555	0.342	0.342

λ , nm	ค่าการดูดกลืนแสง (A)	
	pH = 1.00	pH = 13.00
570	0.303	0.515
585	0.263	0.648
615	0.195	0.816
625	0.176	0.823
635	0.170	0.816
650	0.137	0.763
680	0.097	0.588



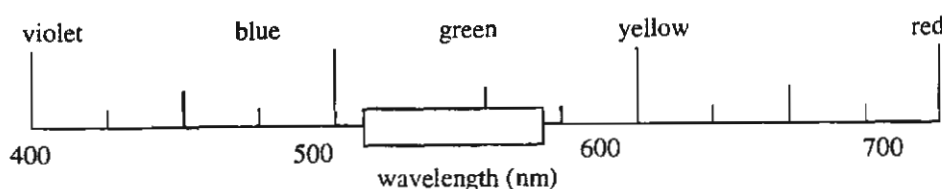
จากข้อมูลในตาราง

i) จงทำนายสีของอินดิเคเตอร์

a) ในรูปกรด

b) ในรูปเบส

โดยระบายช่วงความยาวคลื่นที่เกิดขึ้นในกระดาษคำตอบ (ให้ระบายในช่วง 50 nm) เช่น ถ้าอินดิเคเตอร์มีสีเขียว จะระบายได้ดังนี้



ii) จงระบุสีของตัวกรองแสง (filter) ที่เหมาะสมสำหรับใช้ศึกษา photometric analysis ของอินดิเคเตอร์นี้ในสารละลายกรดแก่ (ตัวกรองแสงวางอยู่ระหว่างแหล่งกำเนิดแสงกับสารละลายอินดิเคเตอร์ตัวอย่าง)

(ให้ระบายในช่วง 50 nm เท่านั้น)

iii) จงระบุช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ศึกษา photometric analysis ของอินดิเคเตอร์ในสารละลายเบสแก่

(ให้ระบายในช่วง 50 nm เท่านั้น)

iv) จงหาค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารละลายอินดิเคเตอร์ในรูปเบสที่มีความเข้มข้น $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ เมื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 545 nm ในเซลล์ขนาด 2.50 cm

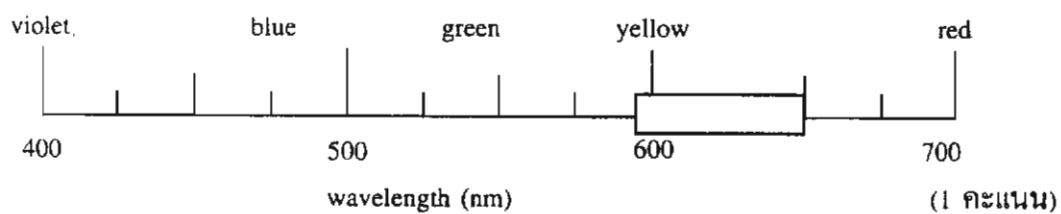
v) สารละลายอินดิเคเตอร์ที่เตรียมในสารละลายกรด HCl (pH = 1) และสารละลายอินดิเคเตอร์ที่เตรียมในสารละลายเบส NaOH (pH = 13) ต่างแสดง linear relationship ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้นได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อวัดที่ความยาวคลื่น 490 nm และ 625 nm ตามลำดับ ค่า molar absorptivity ที่ความยาวคลื่นทั้งสอง เป็นดังนี้

	ϵ_{490} $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$	ϵ_{625} $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$
HIn(HCl)	9.04×10^2	3.52×10^2
In ⁻ (NaOH)	1.08×10^2	1.65×10^3

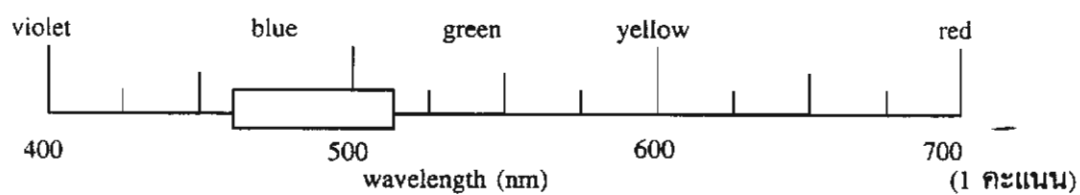
จงคำนวณค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิเคเตอร์ซึ่งมีความเข้มข้น $1.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ วัดด้วยเซลล์ขนาด 1.00 cm ที่ความยาวคลื่น 490 nm และ 625 nm

คำตอบ

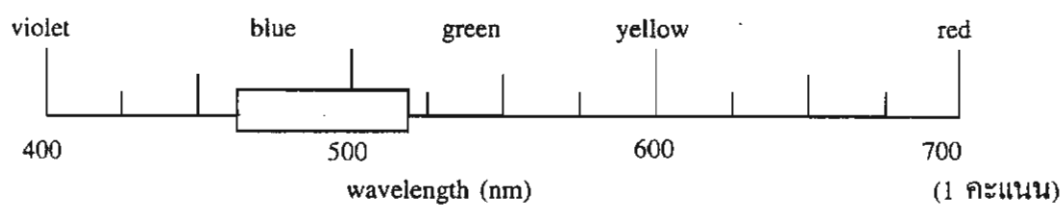
i) a) สีของอินดิเคเตอร์ที่ pH 1.00 เป็นดังนี้



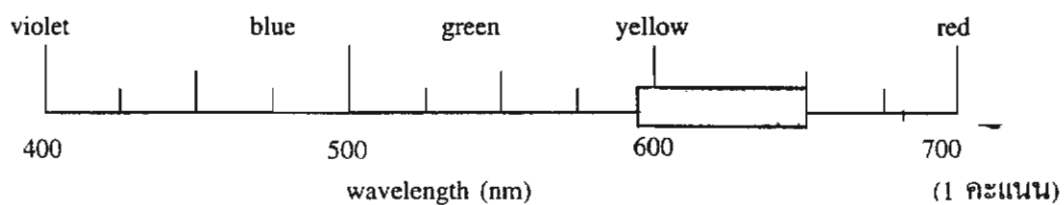
b) สีของอินดิเคเตอร์ที่ pH 13.00 เป็นดังนี้



ii) สีของตัวกรองแสงที่เหมาะสมเป็นดังนี้



iii) ช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมเป็นดังนี้



- iv) จากกราฟซึ่งแกนในแนวตั้งเป็นความสามารถในการดูดกลืนแสง และแกนในแนวนอนเป็นความยาวคลื่น ความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารละลายที่มีความเข้มข้น 5.00×10^{-4} M ที่ 545 nm คือ 0.256 (1 คะแนน)

จากกฎของเบียร์ $A = \epsilon \ell c$

ℓ = ความยาวของ cell

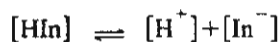
c = ความเข้มข้นของสารละลาย

ϵ = molar absorptivity

$$\text{ดังนั้น } \epsilon = \frac{A}{\ell c} = \frac{0.256}{1.00(5.00 \times 10^{-4})} = 5.12 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิเคเตอร์ในรูปเบสซึ่งมีความเข้มข้น 1.00×10^{-4} M ในเซลล์ที่มีความยาว 2.50 cm คือ $A = (5.12 \times 10^2)(2.50)(1.00 \times 10^{-4}) = 0.128$ (1 คะแนน)

- v) dissociation reaction ของ indicator เป็น



$$\text{จาก } [\text{H}^+] = [\text{In}^-] \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{และ } [\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 1.80 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \dots\dots\dots(2) \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots\dots\dots(3)$$

แทน (1) และ (2) ใน (3);

$$K_a = \frac{[\text{In}^-]^2}{1.80 \times 10^{-3} - [\text{In}^-]} = 2.93 \times 10^{-5} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

ถ้าเราจัดใหม่ให้เป็น quadratic expression จะได้เป็น

$$[\text{In}^-]^2 + 2.93 \times 10^{-5} [\text{In}^-] - 5.27 \times 10^{-8} = 0$$

จะได้ผลเป็น

$$[\text{In}^-] = 2.15 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (1.5 \text{ คะแนน})$$

$$[\text{HIn}] = 1.80 \times 10^{-3} - 2.15 \times 10^{-4} = 1.58 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (1.5 \text{ คะแนน})$$

ค่าการดูดกลืนแสงของความยาวคลื่นทั้งสองจะให้ผลดังนี้

$$A_{490} = (9.04 \times 10^2 \times 1 \times 1.58 \times 10^{-3}) + (1.08 \times 10^2 \times 1 \times 2.15 \times 10^{-4}) = 1.45 \quad (2 \text{ คะแนน})$$

$$A_{625} = (3.52 \times 10^2 \times 1 \times 1.58 \times 10^{-3}) + (1.65 \times 10^3 \times 1 \times 2.15 \times 10^{-4}) = 0.911 \quad (1 \text{ คะแนน})$$

ตารางที่ 13 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2540 ประเทศแคนาดา
สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนกริกกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มี คำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในการ วิเคราะห์	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้คำตอบ
1. ให้ทำนายสีของอินดิเคเตอร์ ในรูปกรดและรูปเบสและ การเลือกตัวกรองแสงที่ เหมาะสม	มี	1	1. สุขชัย ใช้เทียม วงศ์ปฏิบัติเคมี ปริมาณวิเคราะห์	1. ความสัมพันธ์ของ ความยาวคลื่นและสีที่ มองเห็น (complementary color) ในช่วง visible light และ สมบัติของตัวกรองแสง	สามารถบอกได้ว่าสารสีใดจะ ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นใด ได้ดีมากน้อยกว่ากัน และสีที่ มองเห็นจะเป็นสีใด	1. จากตารางค่าการดูดกลืนแสง ให้สังเกต ว่าในช่วงความยาวคลื่นที่อินดิเคเตอร์ดูด กลืนแสงได้มากที่สุดคนนั้นอยู่ที่แสงสีใด ดังนั้นสีที่มองเห็น (complementary color) จะอยู่ในตรงกันข้าม
2. ให้หาความยาวคลื่นที่ เหมาะสมในการศึกษา อินดิเคเตอร์ ในเบสแก่	ไม่มี	2	2. Skoog & West, Fundamentals of Analytical Chemistry	2. การคำนวณโดยใช้ Beer's law		a) ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนมากที่สุดที่ 470- 505 นาโนเมตร สีตรงกันข้ามที่มองเห็น คือ สีม่วงหรือสีน้ำเงิน (~600-650) แต่ คำตอบเป็นสีน้ำเงิน
3. ให้ใช้ Beer's law ในการ คำนวณ absorbance และ molar absorptivity ของสาร ละลายอินดิเคเตอร์ในรูปเบส และในสารละลายอินดิเค เตอร์ที่มีทั้งรูปกรดและรูป เบสความยาวคลื่นต่างกัน	ไม่มี	2	3. Brown, Chemistry			b) ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนมากที่สุดที่ 615- 635 นาโนเมตร สีตรงกันข้ามที่มองเห็น (~450-500)
						2. อินดิเคเตอร์ในกรด จากข้อ 1-a) ตัวกรอง แสงจะต้องดูดกลืนแสงที่ไม่อยู่ในช่วงที่ สารละลายอินดิเคเตอร์ดูดกลืนได้ดี (สีน้ำเงิน ~450-500)
						3. อินดิเคเตอร์ในเบส ความยาวคลื่นที่ เหมาะสมดูได้จากตาราง (615-635 หรือ ประมาณ 600-650)
						4. ใช้ Beer's law แต่เนื่องจากไม่ทราบค่าที่ 525 nm มีค่า A เท่าใด ต้องเขียนกราฟ จากข้อมูลในตารางเพื่อหาค่า A จาก กราฟ แทนใน Beer's law ได้ค่า E แล้ว ใช้ Beer's law อีกครั้ง โดยเปลี่ยนความ ยาวเซลล์

ตารางที่ 13 (ต่อ) วิเคราะห์ข้อสอบเคมีอินทรีย์ ข้อที่ 4 ปี 2540 ประเทศแคนาดา
สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนกริกกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความรู้ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
						5. ใช้ Beer's law เช่นกัน โดยถือว่าค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายของ In^+ และ HIn ที่รวมของการดูดกลืนของ In^+ และ HIn ที่แต่ละความยาวคลื่น จึงต้องคำนวณหาความเข้มข้นของ In^+ และ HIn ก่อน

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ จากคำตอบของสีในเฉลยเป็นค่าตามทฤษฎีหาได้จากตำรา แต่ถ้าจำไม่ได้ อาจแบ่งวงกลมที่โจทย์กำหนดให้เป็น 4-6 ส่วน โดยประมาณ เพื่อพิจารณาว่าช่วงความยาวคลื่นใดจะมองเห็นสีใด จะทำให้ได้ค่าความยาวคลื่นและสีที่มองเห็นได้ใกล้เคียงมากขึ้น (จากวงกลมแสดงสีที่โจทย์ให้ ซึ่งเริ่มต้นที่ 400nm สีม่วงทวนเข้ามาพิิกไปและถึงสิ้นสุดที่ 700nm สีแดงที่จุดเดียวกัน)

14. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

เหล็กหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1,811 K ที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิห้องกับจุดหลอมเหลวเหล็ก จะมีรูปผลึกต่างกันดังนี้

ที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิห้องถึง 1,185 K เหล็กจะมีรูปผลึกเป็นแบบ body-centered cubic (bcc) เรียกว่าแบบ α -iron

ที่อุณหภูมิระหว่าง 1,185 K ถึง 1,667 K เหล็กจะมีรูปผลึกเป็นแบบ face-centered cubic (fcc) เรียกว่าแบบ γ -iron

ที่อุณหภูมิระหว่าง 1,667 K ถึงจุดหลอมเหลว เหล็กจะเปลี่ยนรูปผลึกเป็นแบบ bcc ซึ่งคล้ายกับ α -iron เรียกว่าแบบ δ -iron

คำถาม

i) กำหนดให้ความหนาแน่นของเหล็กบริสุทธิ์มีค่าเป็น $7.874 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ที่ 293 K

a) จงคำนวณหารัศมีอะตอมของเหล็ก (หน่วยเป็น cm)

b) จงคำนวณหาความหนาแน่นของเหล็กที่อุณหภูมิ 1,250 K (หน่วยเป็น $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

ข้อสังเกต

- ไม่ต้องคำนึงถึงผลต่างๆ ที่เกิดจากการขยายตัวของโลหะที่อุณหภูมิสูง

- ถ้าใช้อักษรย่อใดๆ ให้อธิบายความหมายของอักษรย่อด้วย

เช่น r = รัศมีอะตอมของ Fe

เหล็กกล้า (steel) เป็นโลหะผสมระหว่างเหล็กกับคาร์บอน โดยที่คาร์บอนจะแทรกอยู่ในช่องว่าง (interstitial space) ในโครงผลึก (crystal lattice) ของเหล็ก ปริมาณของคาร์บอนมีอยู่ระหว่าง 0.1–4.0%

เหล็กที่มีคาร์บอนผสมอยู่ 4.3% โดยมวลจะหลอมเหลวได้ง่ายในเตาเผา เมื่อนำมาทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็ว คาร์บอนจะยังคงกระจายตัวอยู่ใน α -iron และได้ของแข็งที่เรียกว่า martensite ซึ่งมีความแข็งและเปราะ ขนาดของหน่วยเซลล์ใน martensite ยังคงเหมือนกับขนาดของหน่วยเซลล์ใน α -iron (bcc) แม้ว่าโครงผลึกจะเปลี่ยนไปบ้างเล็กน้อย (slightly distorted)

คำถาม

ii) สมมติให้คาร์บอนกระจายตัวอยู่ในโครงผลึกของเหล็กอย่างสม่ำเสมอ

a) จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยของจำนวนอะตอมของคาร์บอนต่อ 1 หน่วยเซลล์ ของ α -iron ใน martensite ซึ่งมีคาร์บอนอยู่ 4.3% โดยมวล

b) จงคำนวณหาความหนาแน่นของ martensite (หน่วยเป็น $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

กำหนดค่า molar mass และค่าคงที่ ดังนี้

$$M_{\text{Fe}} = 55.847 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{C}} = 12.011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

คำตอบ

i) a) รัศมีอะตอมของ Fe : 1.241×10^{-8} cm (4 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

b) ความหนาแน่นของ Fe (1,250 K) : $8.572 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (4 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

วิธีคิด

a) Fe ปริมาตร 1.000 cm^3 หนัก 7.874 g ที่ 293 K (ρ_{bcc})

Fe 1 mol หนัก 55.847 g (M_{Fe})

ดังนั้น Fe 0.1410 mol ($7.874 \text{ g} / 55.847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) จะมีปริมาตร 1.000 cm^3

หรือ Fe 1 mol จะมีปริมาตร 7.093 cm^3 (1 คะแนน)

Fe 1 mol จะมีจำนวนอะตอมเท่ากับ 6.02214×10^{23} อะตอม

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{(7.093 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times (2 \text{ atoms/unit cell})}{6.02214 \times 10^{23} \text{ atoms} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 2.356 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์} \end{aligned} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$\begin{aligned} d_1 &= V_1^{\frac{1}{3}} = (2.356 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)^{\frac{1}{3}} \\ &= 2.867 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

สำหรับโครงสร้าง bcc ค่าของ d_1 แสดงได้ดังนี้

$$d_1 = \left[\frac{16r^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ดังนั้น ค่าของ r เป็นดังนี้

$$\begin{aligned} r &= \left[\frac{3d_1^2}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{3(2.867 \times 10^{-8} \text{ cm})^2}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

b) ที่ 1,250 K ของโครงสร้างแบบ fcc ค่าของ d_2 เขียนได้ดังนี้

$$\begin{aligned} d_2 &= \left[\frac{16r^2}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{16(1.241 \times 10^{-8} \text{ cm})^2}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 3.511 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$\begin{aligned} V_2 &= d_2^3 = (3.511 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \\ &= 4.327 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \end{aligned} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

มวล m ของ Fe 4 อะตอมในหน่วยเซลล์แบบ fcc เป็น

$$m = \frac{(55.847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (4 \text{ atoms/unit cell})}{6.02214 \times 10^{23} \text{ atoms} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 3.709 \times 10^{-22} \text{ g ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$\rho_{\text{fcc}} = \frac{m}{V_2} = \frac{3.709 \times 10^{-22} \text{ g}}{4.327 \times 10^{-23} \text{ cm}^3}$$

$$= 8.572 \text{ g/cm}^3 \quad (1 \text{ คะแนน})$$

หรือคำนวณอีกวิธีหนึ่งได้ดังนี้

$$R_1 = \left(\frac{V_{a1}}{V_1} \right) \times 100 = \left(\frac{2V_a}{V_1} \right) \times 100$$

$$= \left(\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left[\left(\frac{16r^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3} \right) \times 100 = \left(\frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\left(\frac{16}{3} \right)^{\frac{3}{2}} r^3} \right) \times 100$$

$$= \left(\frac{\frac{8}{3} \pi}{\left(\frac{16}{3} \right)^{\frac{3}{2}}} \right) \times 100 = \left(\frac{8.378}{12.32} \right) \times 100$$

$$= 68.02\% \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$R_2 = \left(\frac{V_{a2}}{V_2} \right) \times 100 = \left(\frac{4V_a}{V_2} \right) \times 100$$

$$= \left(\frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left[\left(\frac{16r^2}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3} \right) \times 100 = \left(\frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{8^{\frac{3}{2}} r^3} \right) \times 100$$

$$= \left(\frac{\frac{16}{3} \pi}{8^{\frac{3}{2}}} \right) \times 100 = \left(\frac{16.76}{22.62} \right) \times 100$$

$$= 74.05\% \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$\frac{\rho_{fcc}}{\rho_{bcc}} = \frac{74.05\%}{68.02\%}$$

$$= 1.089$$

(1 คะแนน)

$$\rho_{fcc} = 1.089 \times \rho_{bcc}$$

$$= 1.089 \times 7.874 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$= 8.572 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

(1 คะแนน)

ii) a) ค่าเฉลี่ยของจำนวนอะตอมของคาร์บอนต่อหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 0.42

(2 คะแนน)

b) ความหนาแน่นของ martensite เท่ากับ $8.228 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

(5 คะแนน)

ตารางที่ 14 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2540 ประเทศแคนาดา
สาขา เคมีอนินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ นกมล ไซคำ

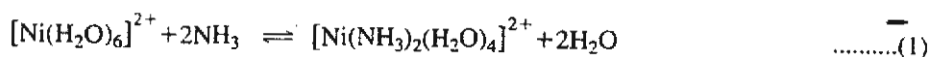
เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้/ไม่ได้ในตำรา	ความรู้ที่ ต้อง มี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. กำหนดโครงสร้างของ Fe ในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ a) ให้คำนวณรัศมีอะตอม จากความหนาแน่น b) ให้คำนวณความหนาแน่น ที่อุณหภูมิอื่น (โครงสร้างใหม่)	ไม่มี	3	เคมีทั่วไป, (ทบทวน, Chang)	1. - โครงสร้างแบบ simple cubic, body-centred cubic และ face-centred cubic - ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีอะตอมกับขนาดของหน่วยเซลล์ทั้งสามแบบ	ไม่มี	1. a) คำนวณปริมาตรของ Fe 1 mol คำนวณปริมาตรของ 1 หน่วยเซลล์ คำนวณรัศมีจากความสัมพันธ์กับขนาดของเซลล์ b) คำนวณขนาดของหน่วยเซลล์ จากรัศมีอะตอม คำนวณปริมาตรของหน่วยเซลล์ คำนวณความหนาแน่น 2. a) หาจำนวนอะตอมของ C ต่อ Fe 2 อะตอม (ใน 1 หน่วยเซลล์) b) รวมมวลของ Fe 2 อะตอมกับ C 0.42 อะตอม (ต่อเซลล์) หาปริมาตรของเซลล์จาก $a\sqrt{3} = 4r$ หาความหนาแน่นจากมวลหน่วยเซลล์หารด้วยปริมาตร
2. กำหนดร้อยละโดยมวลของคาร์บอนที่ผสมใน Fe a) ให้หาจำนวนอะตอม C ต่อหน่วยเซลล์ b) ให้หาความหนาแน่น	ไม่มี	3	เคมีทั่วไป, (ทบทวน, Chang)	2. การหาความหนาแน่น	ไม่มี	

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ข้อสอบข้อนี้ยากปานกลาง แต่ไม่ซับซ้อนมากนักถ้าเข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอะตอมกับขนาดของหน่วยเซลล์แบบ fcc และ bcc

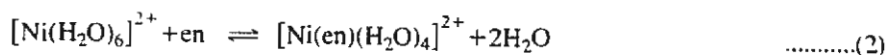
15. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 7 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

- a) ตาม Ideal gas law เราพอจะสรุปได้ว่า แก๊สคลอรีน (Cl_2) 1 โมล ซึ่งเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 300 K ความดัน $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$ เมื่อขยายตัวด้านกับความดันภายนอกซึ่งมีค่าคงที่ที่ $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ จนมีความดันสุดท้ายเป็น $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ผลของการขยายตัวทำให้แก๊สนี้มีอุณหภูมิลดลงเป็น 239 K และเกิดการควบแน่นจนได้คลอรีนที่เป็นของเหลว 0.100 mol (จุดเดือดปกติของแก๊สคลอรีนคือ 234 K)
- enthalpy ของการกลายเป็นไอ (vaporization) ของคลอรีนเหลวมีค่าเป็น $20.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ที่จุดเดือดปกติ
 - molar heat capacity ของแก๊สคลอรีนเมื่อปริมาตรคงที่คือ C_V ซึ่งมีค่าเท่ากับ $28.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ความหนาแน่นของคลอรีนเหลวเท่ากับ $1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ที่ 239 K
 - assume ว่า molar heat capacity ของแก๊สคลอรีนเมื่อความดันคงที่คือ $C_p = C_V + R$
 - $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 0.0820584 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- i) จงเขียน molecular orbital energy diagram ซึ่งประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนและชนิดของพันธะในแต่ละออร์บิทัลของการเกิด Cl_2 รวมทั้งทำนาย bond order ของ Cl_2 และบอกด้วยว่าโมเลกุลนี้เป็น diamagnetic, ferromagnetic หรือ paramagnetic
- ii) จงคำนวณ internal energy (ΔE) ของการเปลี่ยนแปลงทั้งหมด และคำนวณ entropy ของระบบ (ΔS_{sys}) สำหรับการเปลี่ยนสถานะของคลอรีนตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น
- b) ปฏิริยาต่อไปนี้เกิดขึ้นในสารละลายเจือจาง (dilute aqueous solution) ที่อุณหภูมิ 298 K



$$\ln K_C = 11.60, \Delta H^\circ = -33.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

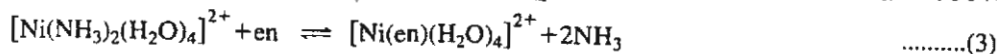


$$\ln K_C = 17.78, \Delta H^\circ = -37.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

en = ethylenediamine (a neutral bidentate ligand)

$$(R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

จงคำนวณ ΔG° , ΔS° และ K_C ที่อุณหภูมิ 298 K ของปฏิริยา (3) ซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายเจือจาง

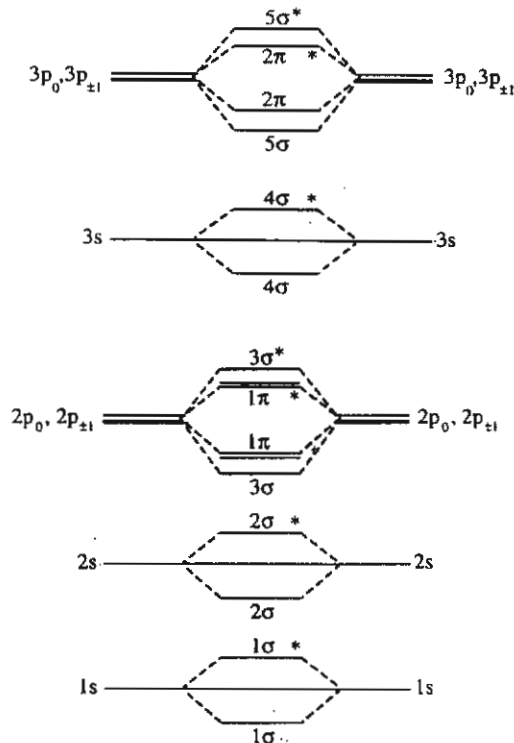


คำตอบ

a) i) molecular orbital energy diagram ของ Cl_2 เขียนได้ดังนี้

ในการเกิด Cl_2 มี electron ทั้งหมด $2 \times 17 = 34$ อิเล็กตรอน นำไปใส่ molecular orbital

(0.5 คะแนน)



$$1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 1\pi^{*4} 3\sigma^{*2} 4\sigma^2 4\sigma^{*2} 5\sigma^2 2\pi^4 2\pi^{*4}$$

(1.5 คะแนน)

หรือ

$$(\text{KK})(\text{LL})(\sigma 3s)^2 (\sigma^* 3s)^2 (\pi 3p)^4 (\sigma 3p)^2 (\pi^* 3p)^4$$

หรือ

$$1(\sigma_s^2)(\sigma_s^{*2}) 2(\sigma_s^2)(\sigma_s^{*2}) (\sigma_p^2)(\sigma_p^{*2}) (\pi_p^2)(\pi_p^{*2}) (\pi_p^2)(\pi_p^{*2}) 3(\sigma_s^2)(\sigma_s^{*2})$$

$$(\pi_p^2)(\pi_p^{*2}) (\pi_p^2)(\pi_p^{*2}) (\sigma_p^2)(\sigma_p^{*0})$$

หรือ

$$(\text{KK})(\text{LL}) 3(\sigma_s^2)(\sigma_s^{*2}) (\pi_p^2)(\pi_p^{*2}) (\pi_p^2)(\pi_p^{*2}) (\sigma_p^2)(\sigma_p^{*0})$$

*สมมติว่ามีการสร้างพันธะในแนวแกน Z

bond order ของ Cl_2 คือ 1

(0.5 คะแนน)

bond order หาได้จาก $\frac{(n - n^*)}{2}$

$$\text{ดังนั้น } \frac{(2+2)}{2} \text{ สำหรับ (KK)} + \frac{(8-8)}{2} \text{ สำหรับ (LL)} + \frac{(2-2)}{2} \text{ สำหรับ } 3s + \frac{(2+2)}{2}$$

$$\text{สำหรับ } 3p_x + \frac{(2-2)}{2} \text{ สำหรับ } 3p_y + \frac{(2-0)}{2} \text{ สำหรับ } 3p_z = 0+0+0+0+0+1 = 1$$

โมเลกุลของ Cl_2 มีสมบัติเป็น diamagnetic

(0.5 คะแนน)

(การหาสมบัติความเป็นแม่เหล็กของโมเลกุลต้องสอดคล้องกับการตอบ bond order ด้วย
จึงจะได้คะแนน)

a) ii) $\Delta E = -3591.8 \text{ kJ}$ (3.5 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)
 $\Delta S_{\text{sys}} = 21.35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (2.5 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

$\text{Cl}_2(\text{g})$		$\text{Cl}_2(\text{g})$		$\text{Cl}_2(\ell)$
1 mol	$\xrightarrow[\text{cooled}]{\Delta E_1}$	1 mol	$\xrightarrow[\text{1.013} \times 10^5 \text{ Pa (1 atm)}]{\Delta E_2}$	0.1 mol
300 K		239 K		239 K

กระบวนการ 1 :

$$\Delta E_1 = f n C_v dT = (1)(28.66)(239-300) = -1748.3 \text{ J} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

กระบวนการ 2 : เพื่อความสะดวกจะใช้หน่วย atm

ปริมาตรของก๊าซที่ความดันคือ $V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.1)(0.0820584)(239)}{1} = 1.96 \text{ L}$

ปริมาตรของคลอรีนเหลว = $\frac{(0.1)(2 \times 35.454)}{1.56} = 4.54 \text{ mL}$

$$\Delta E_2 = \Delta H_2 - P_{\text{ext}} \Delta V (\text{phase change}) = \Delta H_2 - P_{\text{ext}}(V_l - V_g) \quad (1 \text{ คะแนน})$$

แต่ V_l เข้าใกล้ศูนย์ สามารถตัดทิ้งได้

(ประมาณ 4.5 mL ปริมาตรของของเหลวต่อ 17.6 L ; ความผิดพลาดประมาณ 0.03%)

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= (0.1)(-\Delta H_{\text{vap}}) + P_{\text{ext}} V_g \\ &= (0.1)(-20420) + 1(1.96 \text{ L})(101.325 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}) \\ &= -2042.0 + 198.5 = -1843.5 \text{ J} \end{aligned} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_1 + \Delta E_2 \\ &= -1748.3 + (-1843.5) = -3591.8 \text{ J} \end{aligned} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ \bar{C}_p &= \bar{C}_v + R = 28.66 + 8.314 = 36.97 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= 1.0(36.97) \ln \frac{239}{300} - 8.314 \ln \frac{1}{100} \\ &= -8.40 + 38.29 = 29.89 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned} \quad \begin{matrix} (0.5 \text{ คะแนน}) \\ (0.5 \text{ คะแนน}) \end{matrix}$$

$$\Delta S_2 = \frac{(0.1)(-20420)}{239} = -8.54 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

$$\text{ดังนั้น } \Delta S_{\text{sys}} = 29.89 - 8.54 = 21.35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

b) ΔG° สำหรับปฏิกิริยา (3) : $-15.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

ΔS° สำหรับปฏิกิริยา (3) : $39.08 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (2 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

K_C สำหรับปฏิกิริยา (3) : 490 (2 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

วิธีคิด

ปฏิกิริยา (3) = ปฏิกิริยา (2) - ปฏิกิริยา (1) (1 คะแนน)

ดังนั้น $\Delta S_3 = \Delta S_2 - \Delta S_1$ และ $\Delta G_3 = \Delta G_2 - \Delta G_1$ (0.5 คะแนน)

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ &= -RT \ln K_{C1} = -8.314(298)(11.60) = -228740 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -228.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$\Delta H_1^\circ = -33.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

$$\begin{aligned}\Delta S_1^\circ &= \frac{\Delta H_1^\circ - \Delta G_1^\circ}{T} && (0.5 \text{ คะแนน}) \\ &= \frac{(-33.5) - (-28.74)}{298} = -0.0161 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -16.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} && (0.5 \text{ คะแนน})\end{aligned}$$

ทำนองเดียวกัน :

$$\begin{aligned}\Delta G_2^\circ &= -44.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} && (0.5 \text{ คะแนน}) \\ \Delta H_2^\circ &= -37.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta S_2^\circ &= -22.98 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} && (0.5 \text{ คะแนน})\end{aligned}$$

ปฏิกิริยา (3) = ปฏิกิริยา (2) - ปฏิกิริยา (1)

$$\begin{aligned}\text{ดังนั้น } \Delta H_3^\circ &= \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = -3.7 \text{ kJ} \\ \Delta S_3^\circ &= \Delta S_2^\circ - \Delta S_1^\circ = 39.08 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ \Delta G_3^\circ &= \Delta H_3^\circ - T\Delta S_3^\circ = -15.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} && (0.5 \text{ คะแนน})\end{aligned}$$

$$\text{เนื่องจาก } \Delta G_3^\circ = -RT \ln K_{C_3} \text{ ดังนั้น } K_{C_3} = e^{\frac{15.35}{RT}} = 4.90 \times 10^2 \quad (1 \text{ คะแนน})$$

หรือคิดอีกวิธีหนึ่งดังนี้

$$\begin{aligned}\Delta G_3^\circ &= \Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ = -44.05 - (-28.74) = -15.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \text{ดังนั้น } K &= 4.82 \times 10^2 \\ \Delta S^\circ &= \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)}{T} = \frac{-3700 - (-15311)}{298} = 38.96 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

ตารางที่ 15 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2540 ประเทศแคนาดา
สาขา เคมีอินทรีย์ และเคมีฟิสิกัล ผู้วิเคราะห์ พินิติ รัตนานุกูล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ รับคำตอบ
1) ให้เขียน molecular orbital ของโมเลกุล Cl_2 เพื่อหา bond order และ สมบัติแม่เหล็กของ Cl_2 และจากข้อมูลการเปลี่ยนแปลงของ Cl_2 และจากข้อมูลจากก๊าซเป็นของเหลวให้วิเคราะห์ internal energy และ entropy (ΔS) ของระบบ	ไม่มี	3	เคมีทั่วไป (ทบทวน, Chang แปลโดย นกตล ไซค์คำ และคณะ)	1.1 ทฤษฎี molecular orbital 1.2 ต้องทราบระดับพลังงานของโมเลกุล 1.3 ทฤษฎี molecular orbital	1.1 การกระจายอิเล็กตรอนในโมเลกุล 1.2 สปินของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก	1.1 ต้องทราบจำนวนอิเล็กตรอนในโมเลกุลของ Cl_2 จากนั้น เขียน molecular orbital ของ Cl_2 และแสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอน 1.2 คิดอันดับพันธะจากการนำจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดใน bonding M.O. ลบออกด้วยจำนวนอิเล็กตรอนใน antibonding M.O. 1.3 โมเลกุลที่มีจำนวนสปินขึ้นและลงเท่ากัน จะเป็น diamagnetic ถ้ามีอิเล็กตรอนเดี่ยว (unpaired electron) จะเป็น paramagnetic
2) ให้วิเคราะห์ $\Delta G^\circ \Delta S^\circ$ และค่าคงที่สมดุล K ของปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง Ni^{2+} กับ NH_3 และกับ ethylenediamine	มีเป็นบางส่วน	2	เคมีทั่วไป (ทบทวน, Chang แปลโดย นกตล ไซค์คำ และคณะ)	2. กฎข้อหนึ่ง สองและสามของเทอร์โมไดนามิกส์		2. - การแสดงสมการของการเปลี่ยนแปลงของ Cl_2 ที่ความดันต่าง ๆ กัน ในการนำมาคำนวณพลังงานภายใน (internal energy) และการคำนวณเอนโทรปีของระบบ (ΔS_{sys}) - นำข้อมูลของการเกิดปฏิกิริยาจากโจทย์มาวิเคราะห์โดยการนำสมการมารวมกันเป็นสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ จากนั้น นำหลักการของการคำนวณค่า $\Delta G^\circ \Delta S^\circ$ มาวิเคราะห์หาคำตอบ รวมทั้งค่า K_c ด้วย

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์คำถามมี 2 ข้อ แต่ข้อมูลไม่เกี่ยวข้องกัน ให้หลักการคิดต่างกัน การคำนวณคำตอบในข้อนี้ มีตัวเลขที่ไม่ลงตัวสวย ๆ จึงต้องใช้ความระมัดระวังในการคำนวณ

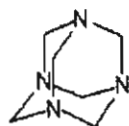
16. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 1 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

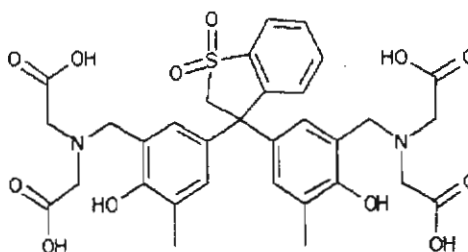
ข้อความต่อไปนี้ ทั้ง 8 ขั้นตอนกล่าวถึงกระบวนการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นโลหะผสมระหว่างตะกั่วกับดีบุก

- 1 นำโลหะผสม จำนวน 0.4062 กรัม มาละลายในของผสมของ 11 M HCl และ 16 M HNO₃ ในบีกเกอร์ขนาดเล็ก ให้ความร้อนสารผสมในบีกเกอร์จนโลหะผสมละลายหมดพอดี ขั้นตอนนี้ตะกั่วจะถูกออกซิไดซ์เป็น Pb (II) และดีบุกจะถูกออกซิไดซ์เป็น Sn (IV)
- 2 ให้ความร้อนกับสารผสมประมาณ 5 นาที เพื่อขับไล่ออกไซด์ของไนโตรเจนและก๊าซคลอรีน เมื่อทั้งสารละลายนี้ให้เย็นลงจะมีตะกอนของสารประกอบของดีบุกและตะกั่วตกตะกอนลงมา
- 3 เติมสารละลายของ 0.2000 M Na₂H₂EDTA จำนวน 25 mL ลงไป ตะกอนทั้งหมดจะละลายและได้สารละลายใสไม่มีสี
- 4 ถ่ายสารละลายทั้งหมดลงไปในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250.0 mL และเติมน้ำกลั่นลงไปจนถึงขีดบอกปริมาตร 250.0 mL พอดี
- 5 ปิเปตสารละลายในข้อ 4 มา 25 mL เติมสารละลาย 30% w/v ของ hexamine (hexamethylene tetramine) จำนวน 15 mL น้ำกลั่น 130 mL และ xylene orange (อินดิเคเตอร์) ลงไป 2 หยด ตามลำดับ เขย่าสารละลายให้เข้ากัน จะได้สารที่มี pH เป็น 6
- 6 โทเทรตสารละลายไทเทรลิ่ง (จากข้อ 5) กับสารละลายมาตรฐานของ lead nitrate 0.009970 M จนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีแดง (จุดจุดจะมีสีส้ม) ปริมาตรสารละลายมาตรฐานที่ใช้เท่ากับ 24.05 mL
- 7 เติม NaF ของแข็งจำนวน 2.0 g ลงไปในของผสมข้อ 6 สารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเหลืองใหม่
- 8 ทำการโทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน lead nitrate 0.009970 M ใหม่ จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงใหม่ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ใช้เท่ากับ 15.00 mL

สูตร โครงสร้างของ Hexamine และ Xylene orange แสดงดังนี้



Hexamine



Xylene Orange (XO)

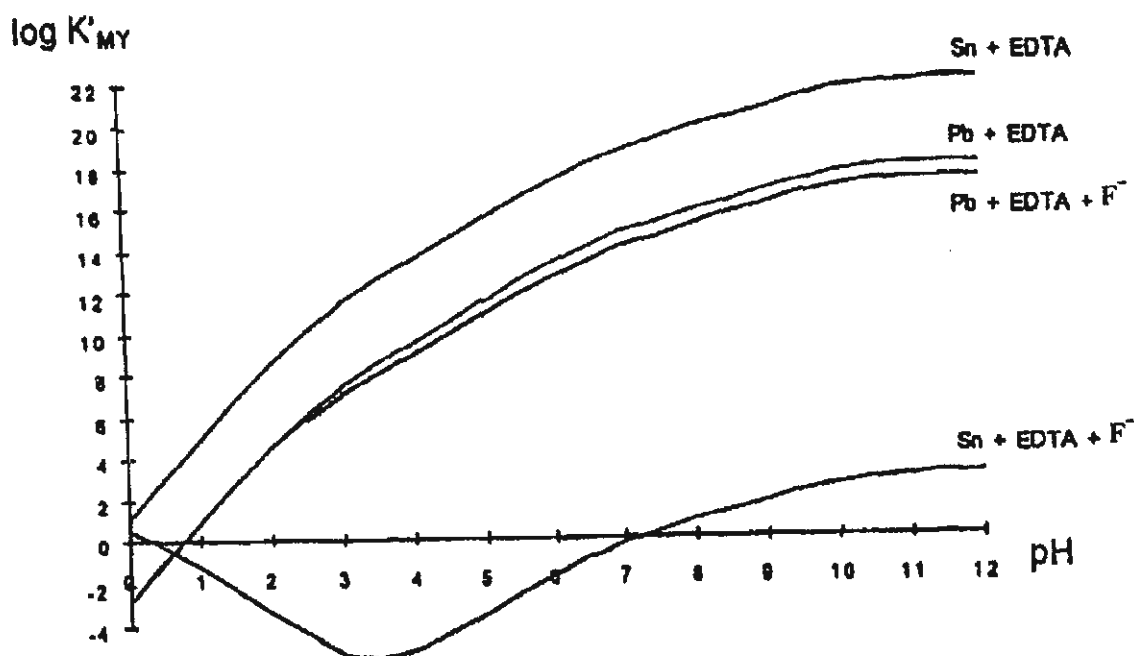
pK_b ของ hexamine = 9.5

xylene orange จะมีสีแดง เมื่อ $pH < 4$ และสีเหลืองเมื่อ $pH > 5$

K'_{MY} คือค่าคงที่ของสภาวะในการเกิดสารและมีค่า $= \alpha K_{MY}$

K'_{MY} สำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง EDTA กับ Pb(II) และระหว่าง EDTA กับ Sn(V)

เมื่อมี fluoride และ ไม่มี fluoride อยู่ด้วย แสดงดังรูป



- 1-1. สารประกอบของตะกั่วที่ตกตะกอนในขั้นตอนที่ 2 คือสารประกอบใด
- 1-2. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่แสดงการละลาย และการตกตะกอนของสารประกอบของตะกั่วในขั้นที่ 3 (ที่ $pH = 6$)
- 1-3. วัตถุประสงค์ในการเติม hexamine ลงไปในขั้นตอนที่ 5 คือข้อใด
- 1-4. วัตถุประสงค์ในการเติม xylene orange คือข้อใด
- 1-5. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น (i) ในขณะไทเทรต (ii) เมื่อเกิดการเปลี่ยนสีที่จุดยุติในขั้นตอนที่ 6
- 1-6. วัตถุประสงค์ในการเติม NaF ในขั้นตอนที่ 7 คือข้อใด
- 1-7. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 7
- 1-8. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้ว ซึ่งอธิบายการเปลี่ยนแปลงสีจากสีแดงเป็นสีเหลืองในขั้นตอนที่ 7
- 1-9. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้ว ซึ่งอธิบายการทับกันระหว่างเส้นกราฟ $\log K'_{MY}$ กับ pH ของ Pb+EDTA และ Pb+EDTA+F⁻ เมื่อ $pH < 2$
- 1-10. จงคำนวณร้อยละ โดยมวลของ Sn และ Pb ในโลหะผสม

คำตอบ

1-1. สารประกอบของตะกั่วที่ตกตะกอนออกมาในขั้นตอนที่ 2 คือ

PbCl_2 หรือสารประกอบไฮดรอกไซด์อื่น ๆ

1 คะแนน

1-2. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่แสดงการละลาย และการตกตะกอนของสารประกอบของตะกั่วในขั้นที่ 3 (ที่ $\text{pH} = 6$) ได้ดังนี้



1 คะแนน (-1/2 คะแนน สำหรับ H_4Y หรือ Y^{4-})

1-3. วัตถุประสงค์ในการเติม hexamine ลงไปในขั้นตอนที่ 5 คือ

✓

ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับคิบุก

ทำหน้าที่เป็น pH buffer

ไปทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของไนโตรเจนและคลอรีน

ทำหน้าที่เป็น pH indicator

1 คะแนน

1-4. วัตถุประสงค์ในการเติม xlenol orange คือ

✓

ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับคิบุก

ทำหน้าที่เป็น pH buffer

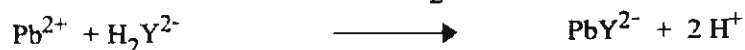
ทำหน้าที่เป็น metallochromic indicator

ทำหน้าที่เป็น pH indicator

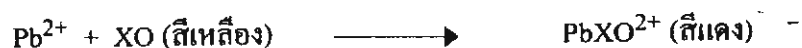
1 คะแนน

1-5. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น (i) ในขณะไทเทรต (ii) เมื่อเกิดการเปลี่ยนสีที่จุดยุติในขั้นตอนที่ 6 ได้ดังนี้

สารละลายมาตรฐาน lead nitrate จะไปเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับ EDTA ที่มีอยู่มากเกินพอจากขั้นตอนที่ 5 บางส่วนของ EDTA ถูกใช้ไปในการเกิด SnY และ PbY^{2-} (ซึ่งไม่ได้เกี่ยวข้องกับไทเทรต) ที่ $\text{pH} = 6$ ส่วนใหญ่ของ EDTA อยู่ในรูป H_2Y^{2-} ดังนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



ที่จุดยุติ Pb^{2+} ที่มีมากเกินไปเล็กน้อยจะรวมกับ xlenol orange indicator เกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีแดง



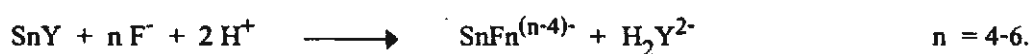
2 คะแนน

1-6. วัตถุประสงค์ในการเติม NaF ในขั้นตอนที่ 7 คือ

☒	ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับคีนูก
☐	ทำหน้าที่เป็น pH buffer
☐	เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตะกั่ว
☐	ไปทำปฏิกิริยากับ Xylenol Orange

1-7. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 7 ได้ดังนี้

จากกราฟของ $\log K_{MY}$ กับ pH, ที่ pH 6 fluoride จะรวมกับ Sn^{4+} เกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่เสถียร แต่จะไม่รวมกับ Pb^{2+} ซึ่งเป็นการเข้าแทนที่ EDTA:



1 คะแนน

1-8. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้ว ซึ่งอธิบายการเปลี่ยนแปลงสีจากสีแดงเป็นสีเหลืองในขั้นตอนที่ 7 ได้ดังนี้

การหลุดออกของ EDTA จะทำลาย PbXO (สีแดง) ปริมาณเล็กน้อยทำให้เกิด XO ซึ่งมีสีเหลือง



1 คะแนน

1-9. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้ว ซึ่งอธิบายการทับกันระหว่างเส้นกราฟ $\log K_{MY}$ กับ pH ของ $\text{Pb} + \text{EDTA}$ และ $\text{Pb} + \text{EDTA} + \text{F}^-$ เมื่อ $\text{pH} < 2$ ได้ดังนี้

ที่ $\text{pH} < 2$ F^- จะรวมกับ H^+ จึงไม่สามารถแข่งขันกับ Y ในการรวมกับ Pb^{2+}



1 คะแนน

1-10. คำนวณร้อยละโดยมวลของ Sn และ Pb ในโลหะผสม ได้ดังนี้

จากขั้นตอนที่ 6: คำนวณหา EDTA ที่เหลือจากการไทเทรตกับ std. Pb^{2+} :

$$n(\text{xs EDTA}) = n(\text{std. Pb}^{2+})$$

$$= (24.05 \text{ cm}^3)(0.009970 \text{ mol/dm}^3) / (1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3) = 2.398 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

คำนวณหาปริมาณ EDTA เริ่มต้น ที่มีในสารละลายของโลหะผสม จำนวน 25.00 cm^3 :

$$\begin{aligned} n(\text{EDTA เริ่มต้น}) &= (25.00 \text{ cm}^3 / 250.0 \text{ cm}^3)(25.00 \text{ cm}^3)(0.2000 \text{ mol/dm}^3) / 1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3 \\ &= 5.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

คำนวณหาปริมาณ EDTA ที่รวมตัวกับ Pb^{2+} และ Sn^{4+} ที่มีในสารละลายของโลหะผสม
 จำนวน 25.00 cm^3 : $n(\text{EDTA ที่ถูกใช้ไป}) = 5.000 \times 10^{-4} - 2.398 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 $= 2.602 \times 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{Pb}^{2+} + \text{Sn}^{4+})$ ในสารละลายตัวอย่าง 25 cm^3

จากปริมาตรที่ได้จากการไทเทรตในขั้นที่ 7 นำมาคำนวณหาปริมาณ EDTA ที่ปลดปล่อยออกมา
 จากปฏิกิริยาระหว่าง SnY และ fluoride (fluoride ใช้ในปริมาณที่มากเกินไป : $2.0 \text{ g NaF} = 0.048 \text{ mol F}^-$ หรือ 0.3 M ในสารละลาย 160 cm^3)

$n(\text{EDTA ที่ถูกปลดปล่อยออกมา}) = n(\text{Pb}^{2+} \text{ ในสารละลายมาตรฐาน})$
 $= (15.00 \text{ cm}^3)(0.009970 \text{ mol/dm}^3) / (1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3) = 1.496 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 $= n(\text{Sn}^{4+})$ ในสารละลายตัวอย่าง 25 cm^3 ดังนั้น

$n(\text{Pb}^{2+}) \text{ ในสารละลายตัวอย่าง } 25 \text{ cm}^3 = (2.602 \times 10^{-4} - 1.496 \times 10^{-4}) \text{ mol} = 1.106 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 นั่นคือ ในโลหะผสม 0.4062 g :

มวล(Sn) = $(250 \text{ cm}^3 / 25.00 \text{ cm}^3)(1.496 \times 10^{-4} \text{ mol})(118.69 \text{ g/mol}) = 0.1776 \text{ g}$ และ
 มวล(Pb) = $(250 \text{ cm}^3 / 25.00 \text{ cm}^3)(1.106 \times 10^{-4} \text{ mol})(207.19 \text{ g/mol}) = 0.2292 \text{ g}$

ดังนั้น ร้อยละ โดยมวลของตะกั่วและดีบุกคือ

$\text{Sn: } 100 \times (0.1776 / 0.4062) = 43.72 \%$ และ $\text{Pb: } 100 \times (0.2292 / 0.4062) = 56.42 \%$

ข้อสังเกต

มวลรวม = 100.14% เนื่องจากความไม่แน่นอนของปริมาตรที่ได้จากการไทเทรต และ $\% \text{ Sn}$
 ไม่จำเป็นต้องมีค่าเท่ากับ $100 - \% \text{ Pb}$ (หรือกลับกัน) เพราะในโลหะผสมอาจมีโลหะอื่นๆ
 ปะปนอยู่ด้วย

ตารางที่ 16 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีอินทรีย์ ข้อที่ 1 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย
สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ขวณกริกกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
ให้วิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและตะกั่วในโลหะผสม โดยการละลายในกรดคลอริกของ (HCl + HNO ₃) ได้ PbCl ₂ และ Sn(IV) แล้วทำให้ตะกั่วของตะกั่วและตะกั่วเกิดเป็นสารละลายสารเชิงซ้อนกับ EDTA (H ₂ Y ²⁻) ที่มากเกินพอ แบ่งสารละลายนั้นมาไทเทรตหาปริมาณ EDTA ที่เกินด้วยสารละลายเลดในกรด โดยมีไฮดรอกไซด์เร็นจ์เป็นอินดิเคเตอร์ และมีเฮกซามีนเป็นบัฟเฟอร์ หลังจากนั้นเติม NaF เพื่อให้ F ⁻ แทนที่ EDTA ที่เกิดเชิงซ้อนกับ Sn(IV) แล้วไทเทรต EDTA ที่ถูกแทนที่ด้วยเลดในกรด	ไม่มี	2	1. สุกชัย ใช้เทียมวงศ์ ปฏิบัติการเคมีปริมาณวิเคราะห์ 2. Skoog & West, Fundamentals of Analytical Chemistry	1. ปริมาณสัมพันธของโลหะไอออนกับ EDTA และวิธีคำนวณ 2. เปรียบเทียบ stability ระหว่าง โลหะไอออนกับ EDTA ได้จากกราฟ 3. เขียนปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้นตอนได้ตามข้อมูลที่ให้		1. ได้แสดงไว้โดยละเอียดแล้วในเฉลยโลหะผสมเมื่อละลายจะอยู่ในรูปไอออนเมื่อเติม EDTA ที่จำนวนโมลแน่นอน จะเกิดสารเชิงซ้อนกับ ไอออนของโลหะ หาจำนวนโมลของ EDTA ที่มากเกินพอด้วยเลดในกรดตามตาราง ทำให้ทราบจำนวนโมลของ EDTA ที่พอดีกับไอออนทั้งสองเมื่อเติม F ⁻ เพื่อแทนที่ EDTA ที่เกิดเชิงซ้อนกับ Sn(IV) แล้วหาจำนวนโมลของ EDTA ที่หลุดออกมา ก็จะได้อัตราส่วนโมลของ EDTA ที่พอดีกับ Pb(II) ด้วย ซึ่งนำไปคำนวณหาปริมาณ Pb และ Sn ในโลหะผสมได้ 2. วิธีคิดเพิ่มเติม ใน 1-1 โลหะผสมเมื่อละลายในกรดกัดทองจะได้เกลือคลอไรด์และเกลือไนเตรต ซึ่งเกลือไนเตรตทุกชนิดละลายในน้ำได้ดี ส่วนเกลือคลอไรด์ที่ละลายได้ดีเมื่อร้อนและตกตะกอนเมื่อเย็นคือ PbCl ₂ ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัว

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ลักษณะคำถาม โจทย์ข้อนี้เป็นบททดสอบซึ่งแม้ไม่ยากแต่การทดลองในเรื่องนี้มาก่อนก็ตาม แต่สามารถติดตามการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนได้ แต่ต้องเขียนและดุลสมการเคมีที่ถูกต้องเพื่อใช้ในการคำนวณ

17. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 2 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

ส่วนที่ 1 : ประวัติการหาอายุ (Dating) โดยใช้ Pb-210

Nathan Thompson ได้ปลูกต้นไม้ไว้ในสวนของเขาต้นหนึ่ง โดยเขาไม่ได้จดวันที่เริ่มปลูกต้นไม้นี้ไว้ เมื่อเวลาผ่านไปพบว่ามีเรณู (pollen) จากต้นไม้ที่เขาปลูกไว้สะสมอยู่ใต้ทะเลสาปใกล้ ๆ บ้านของ Nathan และมีธาตุกัมมันตรังสี Pb - 210 (ครึ่งชีวิต = 22 ปี) ปริมาณเล็กน้อยสะสมอยู่ตลอดมาจนถึงทุกวันนี้ (ต้นไม้ที่ Nathan ปลูก จะผลิตเรณูในปีแรกของการเจริญเติบโต)

ในปี 1995 ทีมนักวิจัยได้เก็บตัวอย่างของตะกอนที่ก้นทะเลสาปมาตรวจสอบ ตะกอนตัวอย่างถูกคัดเป็นชั้น ๆ ขนาด 1 cm และนำมาตรวจวิเคราะห์หาเรณูและ Pb - 210

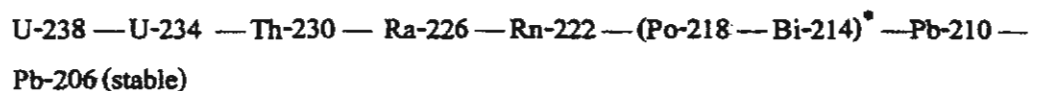
การตรวจวิเคราะห์ตะกอนตัวอย่าง พบว่า

- เรณูของต้นไม้ เริ่มค้นเกิดขึ้นที่ความลึก 50 cm
- activity ของ Pb-210 ที่ผิวหน้าของตะกอนมีค่า 356 Bq/kg และ activity ที่ความลึก 50 cm มีค่า 1.40 Bq/kg

2-1. Nathan Thompson เริ่มปลูกต้นไม้ในปีอะไร

ธาตุกัมมันตรังสี Pb-210 เป็นธาตุที่ได้จากการสลายตัวของ U-238 ธาตุ U-238 มีในเปลือกโลกซึ่งจะสลายตัวให้ Pb-210 โดยบางส่วนจะถูกฝนพากระจ่ายตัวในบรรยากาศของโลก แล้วจับกับอนุภาคอื่น ๆ ตกตะกอนสะสมที่ก้นทะเลสาป

- การสลายตัวของ U-238 เป็นดังนี้ :



- * มีครึ่งชีวิตสั้นมาก : เป็นนาทีและวัน

2-2. จากการสลายตัวของ U-238 ขั้นตอนใดที่แสดงการเข้าไปอยู่ในน้ำฝนของ Pb-210 ขณะที่ U-238 ยังสะสมอยู่ที่ผิวโลก

ส่วนที่ 2 : การแยก Radionuclides เพื่อใช้ในการแพทย์

Ga-67 ได้ถูกนำมาใช้ตรวจหามะเร็งในน้ำเหลือง (lymphoma) การผลิต Ga-67 ทำได้โดยการยิง (bombard) เป้าหมายที่เป็น Zn-68 (มีในธรรมชาติ 18.8 %) ด้วยโปรตอนที่มีพลังงานสูง ๆ เป็นเวลา 11 ชม. กระบวนการนี้อาจทำให้เกิด Radionuclides อื่น ๆ ด้วย แสดงในตารางที่ 1 หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการยิงเป็นเวลา 12 ชม. Ga-67 ถูกจับไว้ด้วย cation exchange resin ดังนั้น radionuclides อื่น ๆ และ Zn-68 ถูกชะล้างออกไปจาก resin

ตารางที่ 1

Radionuclide	ครึ่งชีวิต (Half-life)
Co-55	18.2 hr
Ni-57	36.0 hr
Co-57 (จากการสลายตัวของ Ni-57)	270 days
Cu-64	12.7 hr
Cu-67	61.7 hr
Zn-65	244 days
Ga-67	78.35 hr
Ga-66	9.4 hr

Cu-64 และ Co-55 มีครึ่งชีวิตที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานทางการแพทย์ จึงได้ทำการแยกจากน้ำล้าง resin

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (D) คือค่าการกระจายตัวของไอออนของโลหะระหว่าง ion-exchange resin และน้ำล้าง

ดังนั้นค่า D จึงหาได้จากความสัมพันธ์ ดังนี้

$$D = \frac{\text{radioactivity / mg ของ resin}}{\text{radioactivity / mL ของน้ำล้าง}}$$

ถ้าหับกระบวนการแยกไอออนของโลหะ 2 ชนิดที่ได้เหมาะสม จะได้ค่า D แตกต่างกันอย่างน้อย 10 หน่วย

2-3. นำน้ำล้างจากกระบวนการผลิต Ga-67 มาระเหยจนแห้ง แล้วนำกากที่ได้ไปผสมกับสารละลาย 0.2 M HCl 96% methanol ปริมาณเล็กน้อย จากนั้นนำไปผ่าน anion-exchange column จึงใช้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (D) ในรูป 1 และ 2 มาลำดับตัวทำละลายที่ดีที่สุด (จากตัวทำละลายต่างๆ ที่กำหนดไว้ในกระดาษคำตอบ) ที่จะใช้ชะล้าง Cu-64 และ Co-55

2-4 เมื่อทำการแยก radionuclides ที่ต้องการแล้ว อาจมี radionuclides อื่น ๆ ที่มีครึ่งชีวิตยาวๆ ผสมอยู่ด้วย radionuclides เหล่านี้จะไปรบกวน การใช้งานทางการแพทย์ของ Cu-64 หรือ Co-55 หรือ Ga-67

ข้อความต่อไปนี้ ข้อใดถูกและข้อใดผิด

ก	Ni-57 อาจจะปนเปื้อนอยู่กับ Co-55
ข	Co-57 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Co-55
ค	Cu-67 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Cu-64
ง	Ga-66 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Ga-67
จ	Ga-67 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Cu-64

- 2-5. ถ้ามี radionuclides อื่น ๆ ปนเปื้อนอยู่กับ Cu-64 หรือ Co-55 หรือ Ga-67 วิธีใดที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ลดปริมาณการปนเปื้อนของ radionuclide

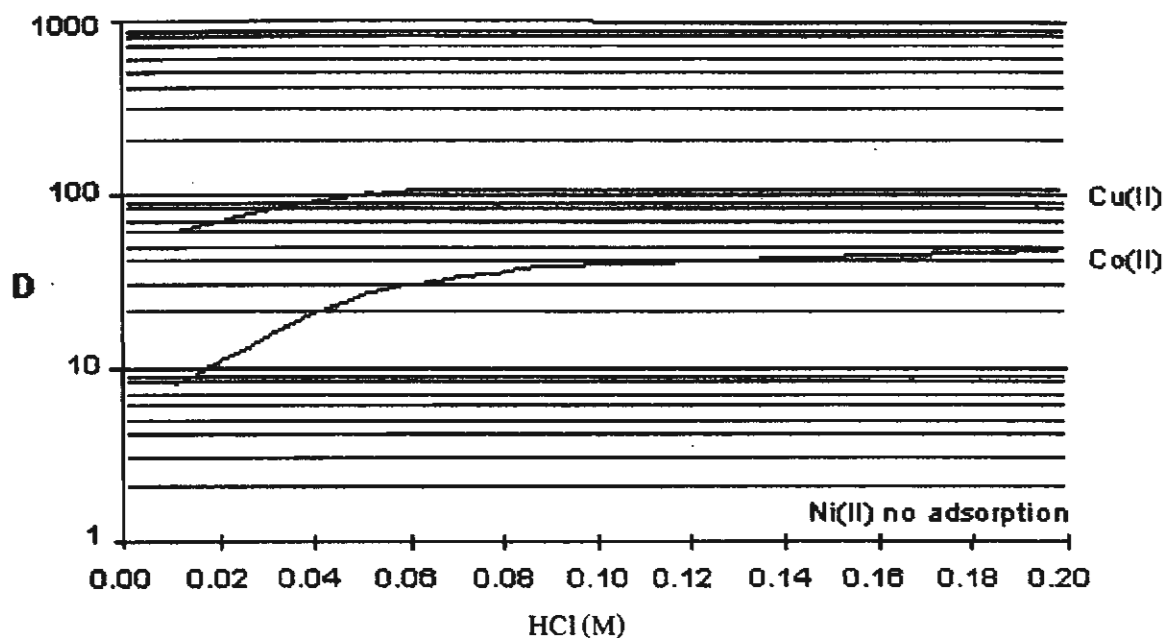
ข้อความต่อไปนี้ข้อใดถูกและข้อใดผิด

ก	กำจัด Ni-57 ออกก่อนแยก Co-55
ข	แยก Ni-57 ออกจากเป้าหมายของการยิง (bombard) ก่อนการแยก Ga-67
ค	แยก radionuclides ออกมา ช่วงก่อนเสร็จสิ้นการยิงเล็กน้อย
ง	ปล่อยให้ Ni-57 สลายตัวก่อนทำการแยก Co-55

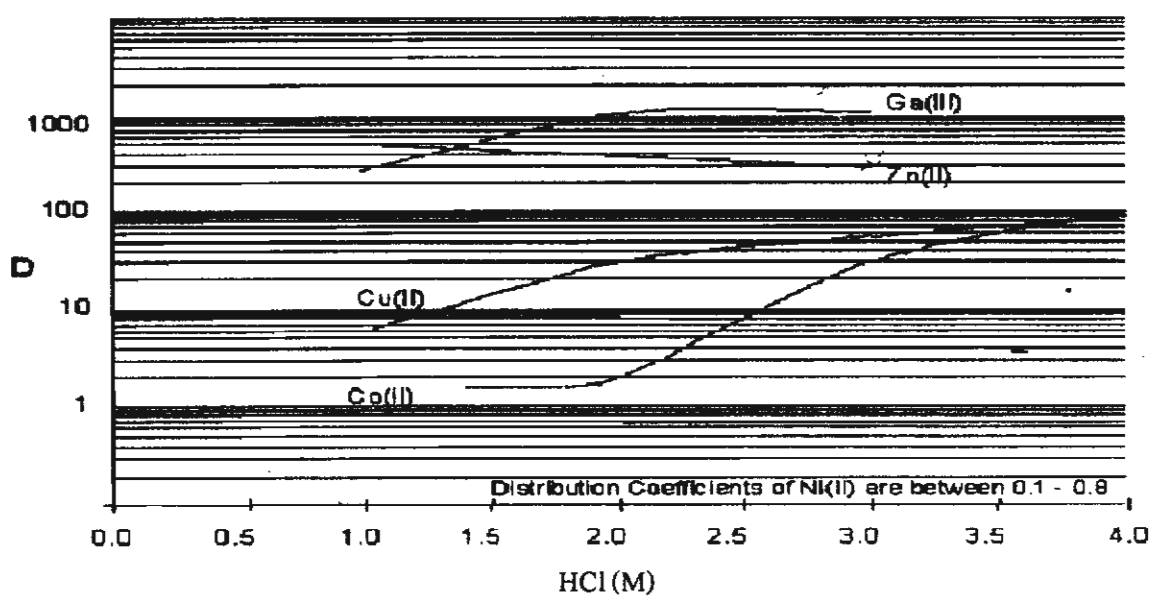
- 2-6. ถ้าทำการยิง Zn ที่มีในธรรมชาติ (แทนการใช้ Zn-68) ด้วยโปรตอนที่มีพลังงานสูง

ข้อความต่อไปนี้ข้อใดถูก และข้อใดผิด

ก	จะผลิต Ga-67 ได้มากขึ้น 5 เท่า
ข	จะผลิต Ga-67 ได้น้อยลง 5 เท่า
ค	จะผลิต Ga-67 ได้น้อยลง และการปนเปื้อนของ Cu-64, Co-55 และ Ni-57 จะเพิ่มขึ้น
ง	จะผลิต Ga-67 ได้น้อยลง และการปนเปื้อนของ Ge-64, Co-55 และ Ni-57 จะเท่าเดิม



รูป 1 : ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (D) ของไอออนของโลหะระหว่าง anion exchange resin และ 96% เมทานอล ที่ ความเข้มข้นต่างๆของกรด HCl (ค่า D สำหรับ Zn > 1000)



รูป 2 : ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (D) ของไอออนของโลหะระหว่าง anion exchange resin และ 55% isopropyl alcohol ที่ ความเข้มข้นต่างๆของกรด HCl

คำตอบ

2-1. Nathan Thompson เริ่มปลูกต้นไม้ในปี 1819

แสดงการคำนวณ:

$$\begin{aligned} &\text{การสลายตัวของ Pb-210 ที่ความลึกเหนือ 50 cm เป็นดังนี้} \\ &356 - 178 - 89 - 44.5 - 22.5 - 11.25 - 5.63 - 2.81 - 1.39 = 8 \text{ ครั้งชีวิต} \\ &= 8 \times 22 \text{ ปี} = 176 \text{ ปี} \end{aligned}$$

2 คะแนน

ถ้าปี 1995 เป็นปีที่เก็บตัวอย่าง ปีที่เริ่มปลูกต้นไม้คือปี

$$1995 - 176 = 1819 (\pm 2)$$

1 คะแนน

3 คะแนน

2-2. จากการสลายตัวของ U-238 ขั้นตอนที่แสดงการเข้าไปอยู่ในน้ำฝนของ Pb-210 ขณะที่ U-238 ยังสะสมอยู่ที่ผิวโลก คือ

☐	U-238 — U-234
☐	U-234 — Th-230
☐	Th-230 — Ra-226
☒	Ra-226 — Rn-222

2-3. เมื่อใช้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (D) ใน รูป 1 และ 2 มาลำดับตัวทำละลายที่จะใช้ชะล้าง Cu-64 และ Co-55 สามารถลำดับตัวทำละลายโดยใช้เลข 1 (เหมาะสมที่สุด) -4 (เหมาะสมน้อยที่สุด)

☐	A	0.2 M HCl 96% methanol	ใช้กำจัด Ni-57 ตามด้วย
		2.0 M HCl 55% isopropyl alcohol	ใช้กำจัด Cu-64 ตามด้วย
		1.0 M HCl 55% isopropyl alcohol	ใช้กำจัด Co-55
☐	B	0.2 M HCl 96% methanol	ใช้กำจัด Ni-57 ตามด้วย
		2.0 M HCl 55% isopropyl alcohol	ใช้กำจัด Co-55 ตามด้วย
		1.0 M HCl 55% isopropyl alcohol	ใช้กำจัด Cu-64
☐	C	2.0 M HCl 55% isopropyl alcohol	ใช้กำจัด Co-55 ตามด้วย
		1.0 M HCl 55% isopropyl alcohol	ใช้กำจัด Cu-64

	D	0.2 M HCl 96% methanol	ใช้กำจัด Ni-57 ตามด้วย
		3.0 M HCl 55% isopropyl alcohol	ใช้กำจัด Co-55 ตามด้วย
		4.0 M HCl 55% isopropyl alcohol	ใช้กำจัด Cu-64

3 คะแนน

A	B	C	D	คะแนน
4	1	2	3	3
3	1	2	4	2.5
4	2	1	3	2
3	2	1	4	1.5
คำตอบอื่น ๆ				0

- 2-4. เมื่อทำการแยก radionuclides ที่ต้องการแล้ว อาจมี radionuclides อื่น ๆ ที่มีครึ่งชีวิตยาว ๆ ผสมอยู่ด้วย radionuclides เหล่านี้จะไปรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Cu-64 หรือ Co-55 หรือ Ga-67 ข้อความต่อไปนี้ ข้อใดถูกและข้อใดผิด

		ถูก	ผิด
ก	Ni-57 อาจจะปนเปื้อนอยู่กับ Co-55		✓
ข	Co-57 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Co-55	✓	
ค	Cu-67 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Cu-64	✓	
ง	Ga-66 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Ga-67		✓
จ	Ga-67 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Cu-64		✓

5 คะแนน

- 2-5. ถ้ามี radionuclides อื่น ๆ ปนเปื้อนอยู่กับ Cu-64 หรือ Co-55 หรือ Ga-67 วิธีใดที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ลดปริมาณการปนเปื้อนของ radionuclide ที่ปนเปื้อนอยู่ ข้อความต่อไปนี้ข้อใดถูกและข้อใดผิด

		ถูก	ผิด
ก	กำจัด Ni-57 ออกก่อนแยก Co-55	✓	
ข	แยก Ni-57 ออกจากเป้าหมายของการยิง (bombard) ก่อนการแยก Ga-67	✓	
ค	แยก radionuclides ออกมา ช่วงก่อนเสร็จสิ้นการยิงเล็กน้อย	✓	
ง	ปล่อยให้ Ni-57 สลายตัวก่อนทำการแยก Co-55		✓

4 คะแนน

2-6. ถ้าทำการยิง Zn ที่มีในธรรมชาติ (แทนการใช้ Zn-68) โดยโปรตอนที่มีพลังงานสูง
ข้อความต่อไปนี้ข้อใดถูก และข้อใดผิด

		ถูก	ผิด
ก	จะผลิต Ga-76 ได้มากขึ้น 5 เท่า		✓
ข	จะผลิต Ga-67 ได้น้อยลง 5 เท่า	✓	
ค	จะผลิต Ga-67 ได้น้อยลง และการปนเปื้อนของ Cu-64, Co-55 และ Ni-57 จะเพิ่มขึ้น		✓
ง	จะผลิต Ga-67 ได้น้อยลง และการปนเปื้อนของ Ge-64, Co-55 และ Ni-57 จะเท่าเดิม	✓	

4 คะแนน

ตารางที่ 17 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย
สาขา เคมีนิวเคลียร์ เคมีอนินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิม

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
ข้อสอบแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่ 1: บอกว่ามีธาตุต้นไม้ สะสมที่ความลึก 50 ซม. พร้อม กับพบ Pb-210 = 1.40 Bq/kg ปัจจุบันที่ผิวดิน พบ Pb-210 = 356 Bq/kg และต้นไม้ยังมีชีวิต อยู่ ให้ครึ่งชีวิตของ Pb-210 = 22 ปี โจทย์ให้หาอายุของต้นไม้ และทดสอบความเข้าใจอนุ กรมการสลายตัวของ U-238 ส่วนที่ 2: การแยก Radionuclides กล่าวถึงการยิง Zn-68 ด้วยโปรตอนเพื่อผลิต Ga-67 แล้วใช้เรซินแลกเปลี่ยน บวกจับ Ga-67 ไว้ปล่อยให้ Zn- 68 และ radionuclides อื่นๆจะ ล้างออกมา นำสารละลายมา ผ่านเรซินแลกเปลี่ยนเพื่อแยก radionuclides ออกจากกัน ให้ ใช้ข้อมูลค่า D ตอบคำถาม	ไม่มี	ไม่ปรากฏชัด เจนในหลักสูตร	Brown, T.L., Lemay, Jr., H.E.X. Bursten, B.E., (1997) Chemistry : the central science, Prentice-Hall, Sydney	ส่วนที่ 1: อนุกรมการสลาย ตัวของสารกัมมันตรังสีและ การคำนวณค่าครึ่งชีวิต ส่วนที่ 2: Ion exchange resin และหลักการใช้แยก ไอออน โดยยึดหลักค่าสัม ประสิทธิ์การกระจายตัว (D)	ผ่านการฝึกฝนการคำนวณอายุ โดยวิธี radioactive dating	ส่วนที่ 1: จากสมมุติฐานที่ว่าต้นไม้ผลิตเรณู ได้เป็นครั้งแรก ประกอบกับการคำนวณได้ว่า เวลาผ่านไป 176 ปีแล้วก็จะหาเวลาเริ่มปลูก ได้ ส่วนที่ 2: พิจารณาตารางที่ 1 ควบคู่กับ กราฟรูปที่ 1 และ 2 พร้อมกัน จะทำให้ สามารถตอบคำถาม 2-3, 2-4, 2-5, 2-6 ได้ โดยพิจารณาค่า D เป็นหลัก

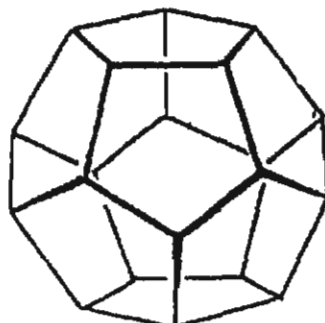
ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ แผ่นเฉลยข้อ 2-6 ในต้นฉบับจริงพิมพ์ผิด ได้แก้ไขให้ใหม่แล้วในเฉลยฉบับนี้

18. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 3 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

จงพิจารณาโครงสร้างของโมเลกุลต่อไปนี้

Dodecahedrane, $C_{20}H_{20}$



และ Ovalene, $C_{32}H_{14}$



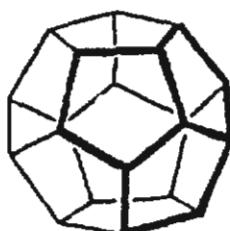
วงแหวน 5 เหลี่ยมแต่ละวงใน dodecahedrane เป็นวงแหวนขนาด 5 เหลี่ยมปกติ (regular pentagon) ขณะที่วงแหวน 6 เหลี่ยมใน ovalene จัดเป็นวงแหวนขนาด 6 เหลี่ยมปกติ (regular hexagon)

3-1 มุม $\angle(CCC)$ ภายในวงแหวนใน dodecahedrane และ ovalene มีค่าเท่าใด

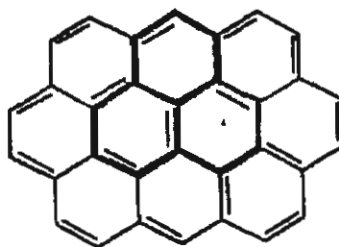
3-2 จงระบุโครงแบบ (configuration) ของมุม $\angle(CCC)$ ใน dodecahedrane และ ใน ovalene ว่าใกล้เคียงกับแบบใดที่สุด (trigonal planar, 120° ; tetrahedral, 109.5° ; or octahedral, 90°)

3-3 จงบอก hybridization (sp , sp^2 , sp^3) ของแต่ละคาร์บอนใน dodecahedrane และ ใน ovalene

กำหนดให้ juncture หมายถึง วงแหวน 3 วง ที่เชื่อมต่อกัน โดยมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่ C อะตอมเดียวกัน เมื่อพิจารณา juncture (แสดงด้วยเส้นทึบ) ของวงแหวน 5 เหลี่ยม 3 วงใน dodecahedrane



และวงแหวน 6 เหลี่ยม 3 วงใน ovalene



พิจารณาแกนที่ตัดผ่าน C อะตอมกลางของแต่ละ juncture ดังภาพ

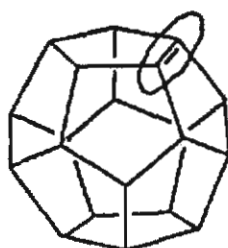


3-4. จงประมาณค่ามุมระหว่างแกนที่ตัดผ่าน C อะตอมกลาง กับพันธะระหว่าง C-C (มุมที่แสดงในภาพด้วย ลูกศร)

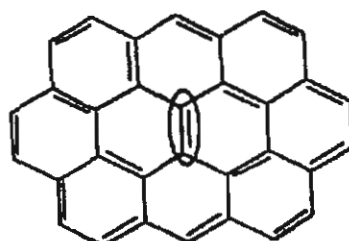
3-5: เมื่อนำค่ามุมที่ประมาณได้ในข้อ 3-4 มาหักลบ 90° จะทราบว่าแต่ละ juncture เบี่ยงเบนจากโครงสร้างที่แบนราบเท่าใด นักเรียนคิดว่า juncture ของวงแหวนใน dodecahedrane หรือ ovalene ที่แบนราบ

เมื่อพิจารณา polycyclic alkenes ต่อไปนี้

dodecahedrene ($C_{20}H_{18}$):



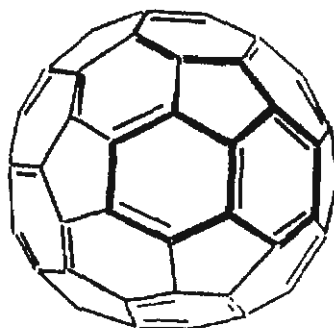
และใน ovalene



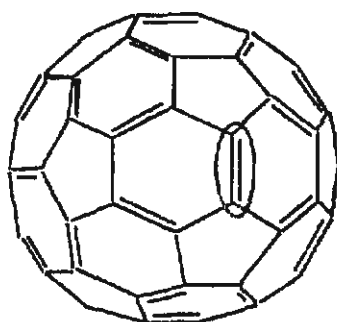
สมมุติให้แต่ละส่วนในโมเลกุลมีสภาพแข็งเกร็ง (rigid) และไม่เปลี่ยนแปลง ถ้ามีการเติม H_2 เข้าไปที่พันธะคู่ (ที่วงกลมในรูปภาพ) และสมมุติให้พันธะคู่แต่ละพันธะอยู่กับที่ (localized)

3-6. ปฏิริยาการเติม H_2 เข้าที่ $C=C$ ใน Dodecahedrene และ Ovalene ปฏิริยาใดให้พลังงานมากกว่า

เมื่อพิจารณาโมเลกุลของ fullerenes เป็นที่ทราบกันแล้วว่าการเบี่ยงเบนจากระนาบของแต่ละ juncture ใน fullerenes จะน้อยกว่าการเบี่ยงเบนของ dodecahedrane



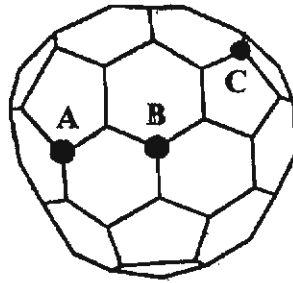
สำหรับ C_{60} นั้น ทุก juncture จะเหมือนกันหมด เมื่อพิจารณาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ $C=C$ ของ C_{60} (วงกลมในรูป)



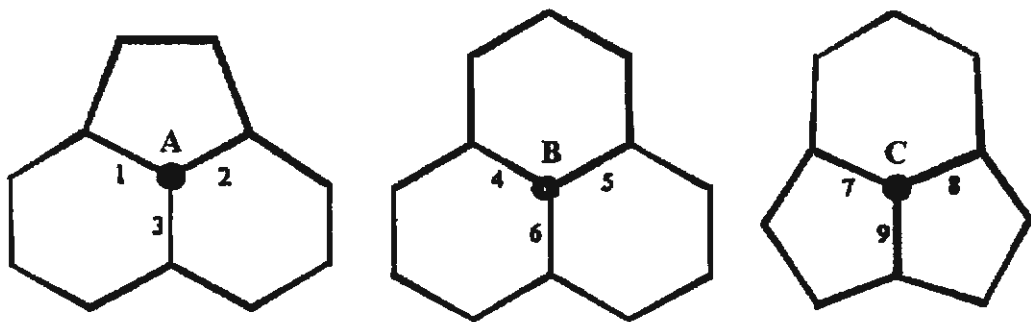
3-7. ปฏิริยาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ $C=C$ ใน C_{60} หรือใน dodecahedrene หรือใน ovalene ที่ให้พลังงานออกมามากที่สุด (สมมุติให้พันธะคู่อยู่กับที่)

3-8. ปฏิริยาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ $C=C$ ใน C_{60} หรือใน dodecahedrene หรือใน ovalene ที่ให้พลังงานออกมาน้อยที่สุด

เมื่อพิจารณา fullerenes ที่มีขนาดเล็กกว่า C_{60} เช่น C_{58} โครงสร้างของ C_{58} (ไม่พิจารณาพันธะในโครงสร้างว่าเป็นพันธะเดี่ยวหรือพันธะคู่) แสดงดังนี้



เมื่อนำ juncture ที่มีอะตอมกลางเป็น A, B และ C มาแสดงแยกกันได้ดังรูป

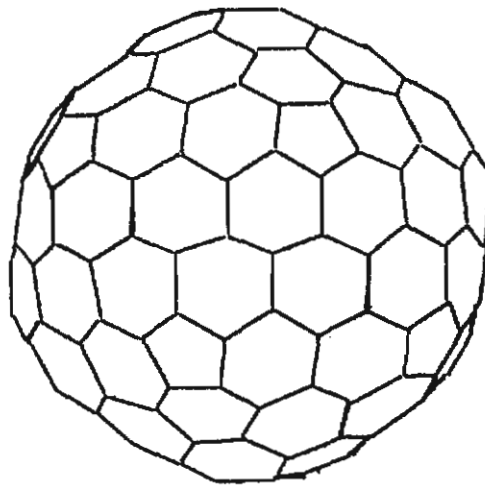


3-9. juncture ใดที่เบี่ยงเบนจากระนาบแบนราบน้อยที่สุด

3-10. juncture ใดที่เบี่ยงเบนจากระนาบแบนราบมากที่สุด

3.11. พันธะ C-C ใด (แสดงด้วยเลข 1-9) ที่เกิดปฏิกิริยาการเติม H_2 ได้ดีที่สุด

เมื่อพิจารณาโมเลกุล fullerene ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เช่น C_{180}



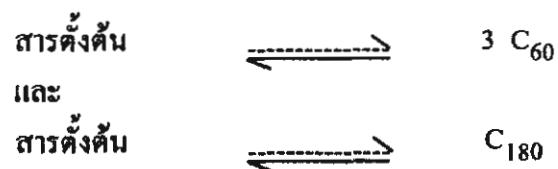
ถ้าประมาณให้ C_{60} และ C_{180} มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่สมบูรณ์แบบ

3-12. juncture แต่ละ juncture ใน C_{60} หรือ C_{180} ที่มีค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยจากระนาบแบนราบมากกว่า

3-13. เปรียบเทียบรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุล C_{60} , C_{180} และ graphite จงเลือกข้อที่ถูกต้องที่สุดใน
กระดานคำตอบ (เกี่ยวกับค่า enthalpies of formation)

ในการทำให้เกิด fullerenes พบว่าเกิดได้เร็วมาก (เป็น milliseconds) ไม่ว่าจะใช้วิธีการใด C_{60} จะเกิดขึ้น
มากกว่า C_{180}

3-14. ในกระดานคำตอบ จงเลือกกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์กับการดำเนินไปของ
ปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



คำตอบ

3-1. มุม <(CCC)ภายในวงแหวนใน dodecahedrane และ ovalene มีค่าเท่าใด

	มุม <(CCC) (องศา)
Dodecahedrane	108
Ovalene	120

2 คะแนน

3-2. ระบุโครงแบบ (configuration) ของมุม <(CCC) ใน Dodecahedrane และ ใน Ovalene ว่าใกล้เคียงกับแบบใดที่สุด (trigonal planar, 120° ; tetrahedral, 109.5° ; หรือ octahedral, 90°) ได้ดังนี้

	Trigonal planar	Tetrahedral	Octahedral
Dodecahedrane		✓	
Ovalene	✓		

2 คะแนน

3-3. ระบุ hybridization (sp , sp^2 , sp^3) ของแต่ละคาร์บอนใน dodecahedrane และ ใน ovalene ได้ดังนี้

	sp	sp^2	sp^2
Dodecahedrane			✓
Ovalene		✓	

2 คะแนน

3-4. ค่ามุมระหว่างแกนที่ตัดผ่าน C อะตอมกลาง กับพันธะระหว่าง C-C (มุมที่แสดงในภาพ ด้วยลูกศร) มีค่าดังนี้



Dodecahedrane, $C_{20}H_{20}$	109-115	องศา
Ovalene, $C_{32}H_{14}$	90	องศา

2 คะแนน

- 3-5. เมื่อนำค่ามุมที่ประมาณได้ในข้อ 3-4 มาหักกลับ 90° จะทราบว่าแต่ละ juncture เบี่ยงเบนจากโครงสร้างที่แบนราบเท่าใด นักเรียนคิดว่า juncture ของวงแหวนใน Dodecahedrane หรือ Ovalene ที่แบนราบ

Dodecahedrane, $C_{20}H_{20}$

Ovalene, $C_{32}H_{14}$

✓

1 คะแนน

- 3-6. ปฏิริยาการเติม H_2 เข้าที่ $C=C$ ใน Dodecahedrene และ Ovalene ปฏิริยาที่ให้พลังงานมากกว่า คือ

Dodecahedrene

Ovalene

✓

1 คะแนน

- 3-7. ปฏิริยาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ $C=C$ ใน C_{60} หรือใน Dodecahedrene หรือใน Ovalene ที่ให้พลังงานออกมามากที่สุด (สมมุติให้พันธะคู่อยู่กับที่)

C_{60}

Dodecahedrene

Ovalene

✓

1 คะแนน

- 3-8. ปฏิริยาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ $C=C$ ใน C_{60} หรือใน Dodecahedrene หรือใน Ovalene ที่ให้พลังงานออกมาน้อยที่สุด

C_{60}

Dodecahedrene

Ovalene

✓

1 คะแนน

- 3-9. juncture ที่เบี่ยงเบนจากระนาบแบนราบน้อยที่สุด คือ

A

--

B

--

C

✓

1 คะแนน

- 3-10. juncture ใดที่เบี่ยงเบนจากระนาบแบนราบมากที่สุด

A

--

B

✓

C

--

1 คะแนน

3-11. พันธะ C-C ที่เกิดปฏิกิริยาการเติม H_2 ได้ดีที่สุด คือ

พันธะที่

9

2 คะแนน

3-12. juncture แต่ละ juncture ใน C_{60} หรือ C_{180} ที่มีค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยจากระนาบแบนราบมากกว่า คือ

C_{60}

✓

หรือ C_{180}

2 คะแนน

3-13. จากการเปรียบเทียบรูปทรงเรขาคณิตของ โมเลกุล C_{60} , C_{180} และ graphite จงเลือกข้อที่ถูกต้องที่สุด ในกระดาษคำตอบ (เกี่ยวกับค่า enthalpies of formation)

	$\Delta H_f^\circ (C_{60}) < \Delta H_f^\circ (C_{180}) < \Delta H_f^\circ (\text{graphite})$
✓	$\Delta H_f^\circ (C_{60}) > \Delta H_f^\circ (C_{180}) > \Delta H_f^\circ (\text{graphite})$
	$\Delta H_f^\circ (C_{60}) = \Delta H_f^\circ (C_{180}) < \Delta H_f^\circ (\text{graphite})$
	$\Delta H_f^\circ (C_{60}) = \Delta H_f^\circ (C_{180}) = \Delta H_f^\circ (\text{graphite})$
	$\Delta H_f^\circ (C_{60}) = \Delta H_f^\circ (C_{180}) > \Delta H_f^\circ (\text{graphite})$
	$\Delta H_f^\circ (C_{60}) < \Delta H_f^\circ (C_{180}) > \Delta H_f^\circ (\text{graphite})$

2 คะแนน

ตารางที่ 18 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 3 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เทชะสกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำราสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้/ไม่ได้ในตำรา	ความรู้ที่ ต้องทำข้อสอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้คำตอบ
ให้วิเคราะห์สมบัติของ Polycyclic Hydrocarbons และ Fullerenes ต่าง ๆ หนึ่งข้อ โดยให้ หาค่า 1. นุ่มหยุ่น 2. ไสบริไดเซชันของ carbon ในสารประเภทนี้ 3. ปฏิกิริยาการเติม H_2 ให้แก่สารประเภทนี้ 4. พลังงานของปฏิกิริยา	ไม่มี	3 3 3 3	J. March, <i>Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure</i>, 3rd Ed., 1985, John-Wiley & Sons.	1. พันธะเคมีและโครงสร้างของสารประกอบ polycyclic hydrocarbons และ fullerenes 2. ไสบริไดเซชัน 3. พลังงานพันธะและพลังงานของปฏิกิริยา	1. ควรมีความชำนาญในการมองภาพสามมิติ 2. ควรทำโจทย์แบบฝึกหัดเพื่อให้เกิดความชำนาญในการวิเคราะห์สมบัติของ fullerenes	1. มองโมเลกุลแบบ 3 มิติ 2. ใช้ความรู้ในเรื่องพันธะเคมีและรูปร่างโมเลกุล มาวิเคราะห์หาคำตอบ 3. ควรทราบเสถียรภาพของโครงสร้างของ polycyclic hydrocarbons เพื่อใช้ในการทำนายปฏิกิริยาการเติม H_2 เข้าที่พันธะคู่ 4. ใช้ความรู้ทางเทอร์โม ไดนามิกส์ในการหาคำตอบ

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้ต้องใช้ความชำนาญในการมองภาพสามมิติ มาประกอบการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของโมเลกุล ดังนั้น นักเรียนจะต้องมีความเข้าใจในเรื่องโครงสร้างและสมบัติต่างๆของสารอินทรีย์ โดยเฉพาะสารประกอบพวก polycyclic hydrocarbons และ fullerenes

19. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

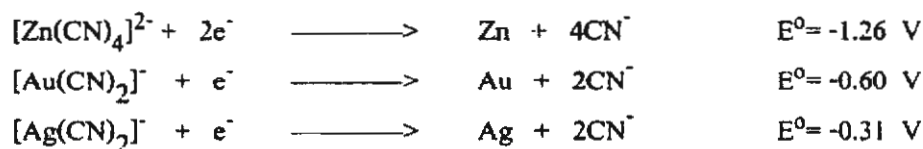
โลหะทอง มักพบอยู่ในหินพวก aluminosilicate และจะกระจายตัวอยู่ในแร่ต่าง ๆ การสกัดโลหะทองออกจากหินที่บดแล้วทำได้โดยใช้สารละลาย sodium cyanide ที่มีอากาศอยู่ ระหว่างกระบวนการสกัดโลหะทองจะถูกเปลี่ยนเป็น $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ อย่างช้า ๆ และสารเชิงซ้อนนี้จะละลายได้ในน้ำ (ปฏิกิริยา 1)

หลังจากปฏิกิริยาถึงสมดุลแล้ว ชั้นน้ำซึ่งมีสารเชิงซ้อนของโลหะทองอยู่จะถูกดูดออกมาและนำไปทำปฏิกิริยากับโลหะสังกะสี (Zinc) โดยสังกะสีจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูป $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ (ปฏิกิริยา 2)

5-1. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่ 1 และ 2

ทองในธรรมชาติมักอยู่ในรูปโลหะผสมกับเงิน ซึ่งเงินถูกออกซิไดซ์ด้วยสารละลาย sodium cyanide ที่มีอากาศอยู่ได้เช่นเดียวกัน

5-2. นำสารละลายผสมของ 0.0100 M $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ และ 0.0030 M $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ จำนวน 500 L มาระเหยน้ำออกจนมีปริมาตรลดลงเหลือหนึ่งในสามของปริมาตรเริ่มต้น แล้วจึงเติมโลหะสังกะสีจำนวน 40 g ลงไป สมมติให้การเบี่ยงเบนจากสภาวะมาตรฐานไม่ใช่สิ่งสำคัญ และปฏิกิริยารีดอกซ์ทั้งหมดนี้เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ ให้คำนวณหาความเข้มข้นของ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ และของ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว



5-3. $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ เสถียรมากสำหรับสภาวะนี้ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ sodium cyanide ที่จะใช้ทำให้ 99 mol% ของทองที่มีอยู่ในสารละลายอยู่ในรูปสารเชิงซ้อนไซยาไนด์ (cyanide complex)

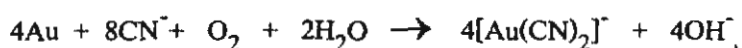
$$\text{กำหนดให้ } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}$$

5-4. เพราะเหตุใดจึงได้มีการปรับปรุงกระบวนการสกัดทองเพื่อนำมาใช้แทนวิธีที่กล่าวมาแล้วให้เลือกคำตอบจากกระดาษคำตอบของนักเรียน

คำตอบ

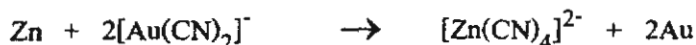
5-1. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 ได้ดังนี้

ปฏิกิริยา 1:



1.5 คะแนน

ปฏิกิริยา 2:



1.5 คะแนน

3 คะแนน

5-2. เมื่อนำสารละลายผสมของ 0.0100 M $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ และ 0.0030 M $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ จำนวน 500 L มาระเหย น้ำออกจนมีปริมาตรลดลงเหลือหนึ่งในสามของปริมาตรเริ่มต้น แล้วจึงเติมโลหะสังกะสีจำนวน 40 g ลงไป สมมติให้การเบี่ยงเบนจากสภาวะมาตรฐานไม่ใช่สิ่งสำคัญ และปฏิกิริยารีดอกซ์ทั้งหมดนี้เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ แสดงคำนวณหาความเข้มข้นของ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ และของ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว ได้ดังนี้

$$E^\circ_{\text{Ag/Zn}} = -0.31 - (-1.26) = 0.95 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Au/Zn}} = -0.60 - (-1.26) = 0.66 \text{ V}$$

$E^\circ_{\text{Ag/Zn}} > E^\circ_{\text{Au/Zn}}$ ดังนั้น สารเชิงซ้อนของ Ag(I) จะถูกรีดิวซ์ก่อน

(i) mol Ag(I) ใน 500 L = $500 \times 0.0030 = 1.5 \text{ mol}$

(ii) mol Au(I) ใน 500 L = $500 \times 0.010 = 5.0 \text{ mol}$

(iii) mol Zn ใน 40 g = $40 / 65.38 = 0.61 \text{ mol}$

1 mol zinc ทำปฏิกิริยากับ 2 mol Ag(I) หรือ Au(I)

ดังนั้น 0.61 mol Zn ต้องใช้ 1.2 mol $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \text{ ที่เหลือ} = 1.5 - 1.2 = 0.3 \text{ mol}$$

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ไม่ถูกรีดิวซ์

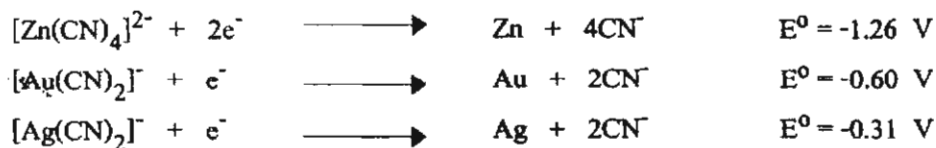
ความเข้มข้นของ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด = $0.010 \times 3 = 0.030 \text{ M}$

ความเข้มข้นของ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด = $0.3 \times 3/500 = 0.002 \text{ M}$

$$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = 0.030 \text{ M}$$

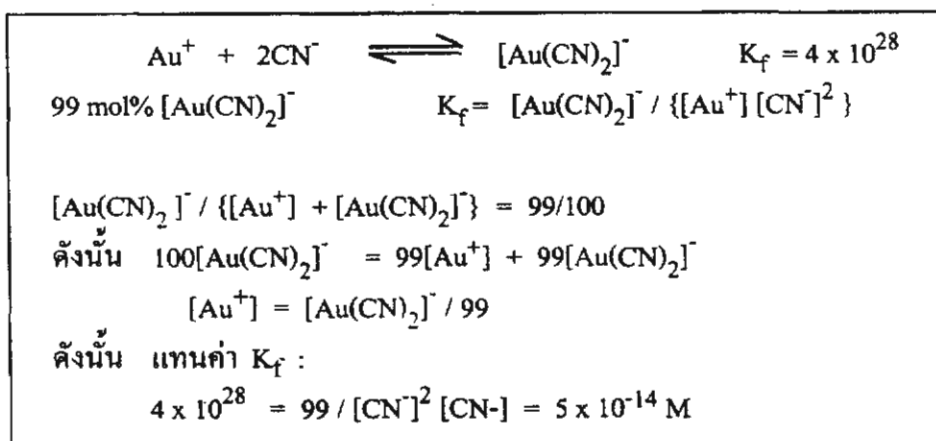
$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 0.002 \text{ M}$$

5 คะแนน



- 5-3. คำนวณหาความเข้มข้นของ sodium cyanide ที่จะใช้ทำให้ 99 mol% ของทองที่มีอยู่ในสารละลายอยู่ในรูปสารเชิงซ้อนไซยาไนด์ (cyanide complex) ได้ดังนี้

กำหนดให้ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}$



6 คะแนน

- 5-4. เหตุผลที่ได้มีการปรับปรุงกระบวนการสกัดทองเพื่อนำมาใช้แทนวิธีที่กล่าวมาแล้ว คือ

☐	สารละลาย sodium cyanide มีฤทธิ์กัดกร่อนเครื่องมือ
☒	Sodium cyanide จะปะปนไปกับน้ำได้ดินและทำให้เกิด hydrogen cyanide ซึ่งเป็นพิษกับสัตว์มากมาย
☐	ทองที่ได้จากวิธีนี้ไม่บริสุทธิ์

ตารางที่ 19 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิน วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
1. ให้สกัดโลหะทองและโลหะเงินจากหิน โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างทองหรือเงินกับสารละลาย NaCN เพื่อได้สารเคมีเชิงซ้อน $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ และ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ สารเชิงซ้อนนี้ จะละลายได้ในน้ำ 2. สารเคมีเชิงซ้อนของทอง $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ จะเปลี่ยนเป็นทองโลหะบริสุทธิ์โดยทำปฏิกิริยากับโลหะ Zn โดย Zn จะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูป $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	มี	1, 2	เคมีทั่วไป, ทบวงมหาวิทยาลัย	ปฏิกิริยรีดอกซ์ E° การเกิดสารเคมีเชิงซ้อน และสมดุลเคมี		1. นักเรียนต้องคำนึงถึงบทบาทของ O_2 ซึ่งละลายอยู่ในสารละลาย NaCN O_2 เป็น oxidizing reagent ที่ทำให้ Au^0 กลายเป็น Au^{1+} ตามปฏิกิริยาต่อไปนี้ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{1+} + \text{e}^-$ 2. E° ของปฏิกิริยรีดอกซ์ ทำให้จากการนำ E° ของ half-cell มาลบกันปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดขึ้นเมื่อผลต่างมากกว่าศูนย์ 3. การตอบ โจทย์ต้องอาศัยนิยามของค่าคงที่สมดุล (K_p) และนิยามของ mol%

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ กระบวนการสกัดทองต้องใช้ NaCN ซึ่งเป็นสารพิษทำลายสิ่งแวดล้อม

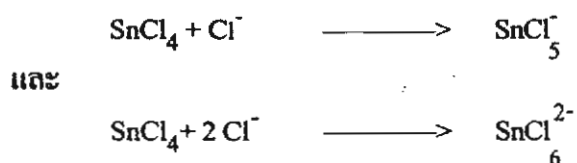
20. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 6 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

ดีบุกต่างจากคาร์บอน คือดีบุกสามารถมี coordination number มากกว่า 4 ดีบุกเกิดสารประกอบกับคลอไรด์ได้เป็น SnCl_4

6-1. จงเขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตที่เป็นไปได้ 2 แบบของ SnCl_4

กรดลิวอิส เช่น SnCl_4 จะทำปฏิกิริยากับเบสลิวอิส เช่น คลอไรด์ไอออนหรือเอมีน ปฏิกิริยาระหว่าง SnCl_4 กับ Cl^- แสดงได้ดังนี้



6-2. จงเขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตที่เป็นไปได้ ทั้ง 3 แบบของ SnCl_5^-

6-3. จงใช้ทฤษฎี Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) คาดคะเน โครงสร้างเรขาคณิตที่เหมาะสมที่สุดของ SnCl_5^-

6-4. จงเขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตทั้ง 3 โครงสร้างของ SnCl_6^{2-}

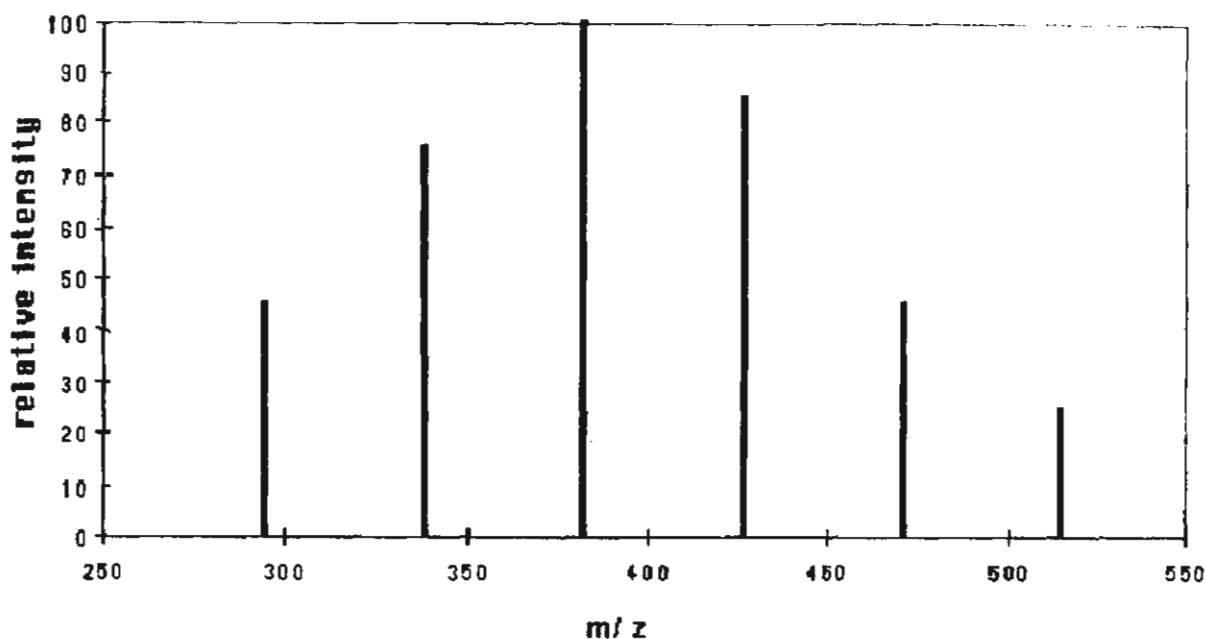
6-5. จงใช้ทฤษฎี VSEPR คาดคะเนโครงสร้างเรขาคณิตที่เหมาะสมที่สุดของ SnCl_6^{2-} เมื่อทำการวิเคราะห์สารละลายที่มี SnCl_6^{2-} (อยู่ในรูป tetrabutyl ammonium salt) โดยใช้ negative ion electrospray mass spectrometry (ESMS) พบว่าเกิดสัญญาณที่มีค่า $m/z = 295$ สมมุติให้ไอโซโทปของดีบุกและโบรมีนที่มีในสารดังกล่าวคือ ^{120}Sn และ ^{35}Cl

6-6. จงเขียนสูตรเอมพิริกัลของสารประกอบดีบุกที่วิเคราะห์โดย ESMS ดังกล่าว

เมื่อทำการวิเคราะห์สารละลายที่มี SnBr_6^{2-} (อยู่ในรูป tetrabutyl ammonium salt) โดยใช้ negative ion electrospray mass spectrometry (ESMS) พบว่าเกิดสัญญาณที่มีค่า $m/z = 515$ สมมุติให้ไอโซโทปของดีบุกและโบรมีนที่มีในสารดังกล่าวคือ ^{120}Sn และ ^{79}Br

6-7. จงเขียนสูตรเอมพิริกัลของสารประกอบดีบุกที่วิเคราะห์โดย ESMS ดังกล่าว

ESMS spectrum ของสารละลายที่ประกอบด้วย SnCl_6^{2-} และ SnBr_6^{2-} (ซึ่งอยู่ในรูป tetrabutyl-ammonium salts) ในอัตราส่วนจำนวนโมลเท่าๆ กัน แสดงดังภาพ



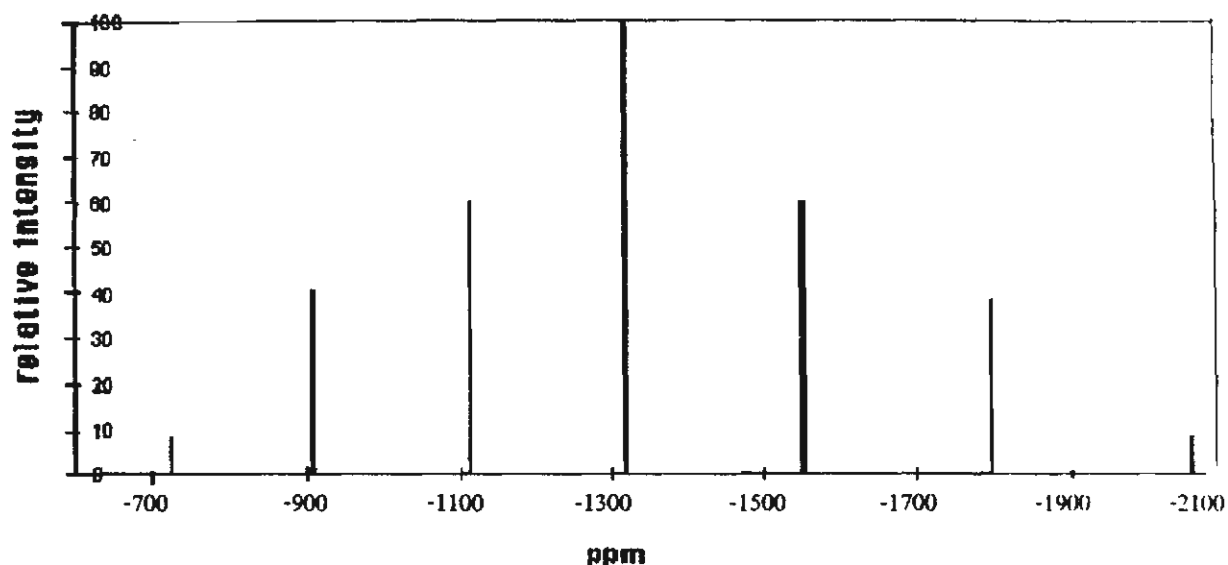
6-8. จงเขียนสูตรของสารเชิงซ้อน 4 ชนิดที่เกิดขึ้นใหม่ และแสดงค่า m/z ตามที่ระบุไว้ในกระดาษคำตอบ

^1H และ ^{13}C NMR ใช้ตรวจวิเคราะห์ชนิดของโปรตอนและ ^{13}C ที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ กันสัญญาณจะวัดออกมาในหน่วย ppm โดยเทียบกับสารมาตรฐาน ในทำนองเดียวกัน ^{119}Sn NMR จะให้สัญญาณของนิวเคลียสที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมต่างกัน

^{119}Sn NMR spectrum ของสารละลายที่มี SnCl_6^{2-} (อยู่ในรูปเกลือ tetrabutylammonium) จะแสดงสัญญาณเดี่ยวที่ -732 ppm (เทียบกับสารมาตรฐาน tetramethyltin, Me_4Sn)

^{119}Sn NMR spectrum ของสารละลายที่มี SnBr_6^{2-} (อยู่ในรูปเกลือ tetrabutylammonium) จะแสดงสัญญาณที่ -2064 ppm

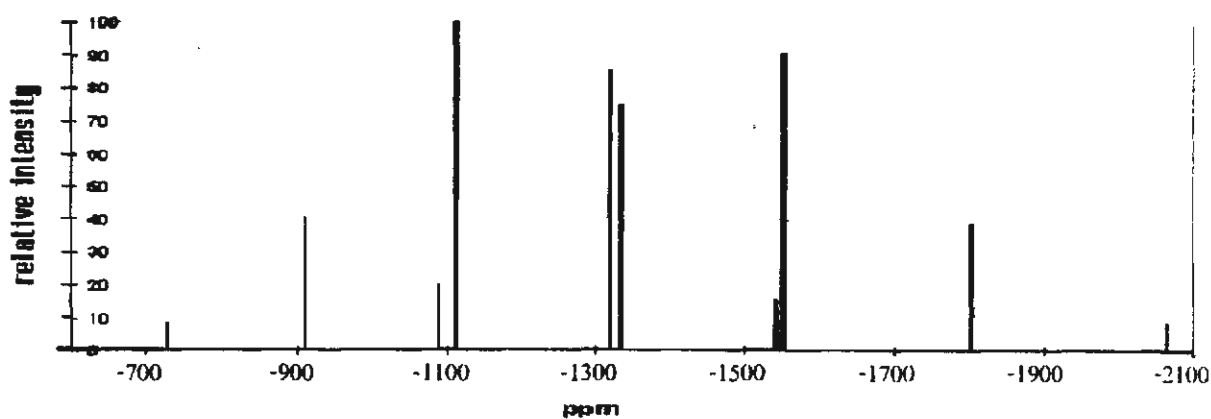
^{119}Sn NMR spectrum ของสารละลายที่มี SnCl_6^{2-} และ SnBr_6^{2-} ในอัตราส่วนจำนวนโมลเท่ากัน จะแสดงสัญญาณ 7 แห่ง (ที่ 60°C)



- 6-9. จงเขียนสูตรเคมีของสารเชิงซ้อนของคีนิกที่แสดงสัญญาณ ^{119}Sn NMR 5 แห่ง ตามที่แสดงไว้ในกระดาษคำตอบ

เมื่อทั้งสารละลายที่ 60°C ให้เย็นลง สัญญาณจะเปลี่ยนไป ที่ $T = -30^\circ\text{C}$ พบว่า ^{119}Sn NMR ของสารละลายดังกล่าวจะแสดงสัญญาณ 10 แห่ง

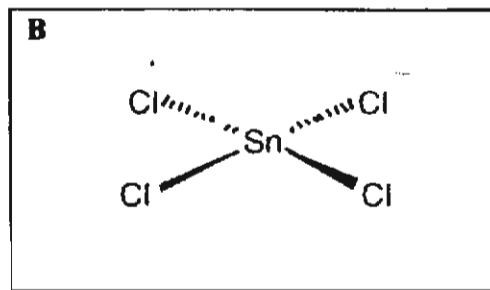
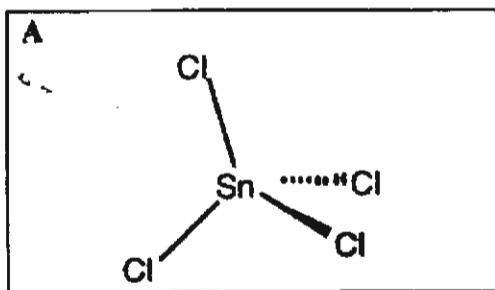
- 6-10. จงเขียนโครงสร้างเรขาคณิตของสารเชิงซ้อนคีนิก 4 สาร ที่อยู่ในสารละลายที่ $T = -30^\circ\text{C}$ ซึ่งให้สัญญาณ ^{119}Sn NMR ที่ -1092 และ -1115 ; -1322 และ -1336 ppm



- 6-10. จงเขียนโครงสร้างเรขาคณิตของสารเชิงซ้อนคีนิก 4 สาร ที่อยู่ในสารละลายที่ $T = -30^\circ\text{C}$ ซึ่งให้สัญญาณ ^{119}Sn NMR ที่ -1092 และ -1115 ; -1322 และ -1336 ppm

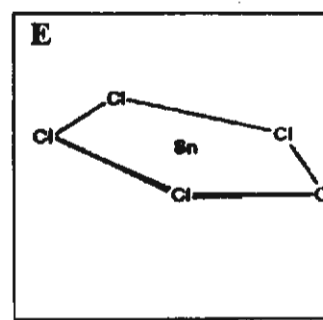
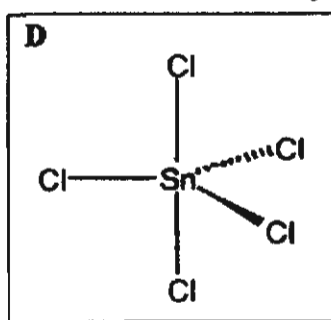
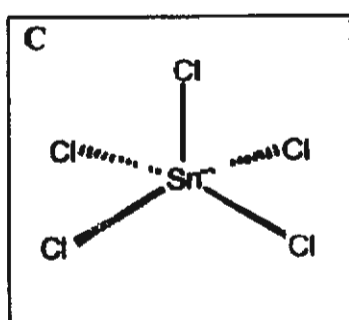
คำตอบ

6-1. เขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตที่เป็นไปได้ 2 แบบของ SnCl_4 ได้ดังนี้



1 คะแนน

6-2. เขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตที่เป็นไปได้ ทั้ง 3 แบบของ SnCl_5^- ได้ดังนี้



1.5 คะแนน

6-3. ใช้ทฤษฎี Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) คาดคะเนโครงสร้างเรขาคณิตที่เหมาะสมที่สุดของ SnCl_5^- คือ

แบบ C

☐

แบบ D

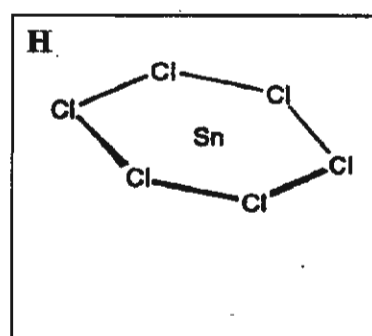
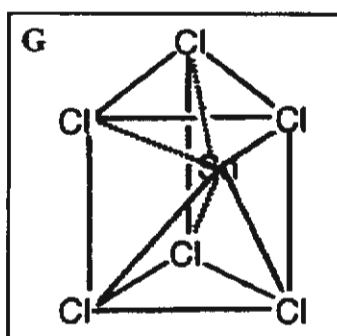
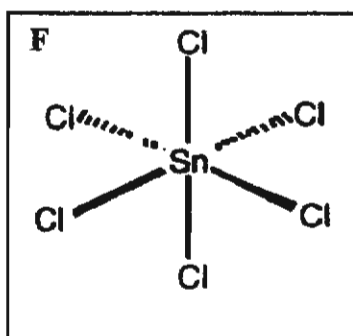
☒

แบบ E

☐

0.5 คะแนน

6-4. เขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตทั้ง 3 โครงสร้างของ SnCl_6^{2-} ได้ดังนี้



1.5 คะแนน

6-5. ใช้ทฤษฎี VSEPR คาดคะเนโครงสร้างเรขาคณิตที่เหมาะสมที่สุดของ SnCl_6^{2-} คือ

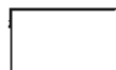
แบบ F



หรือ แบบ G



หรือ แบบ H



0.5 คะแนน

6-6. เขียนสูตรเคมีของสารประกอบไดบุก
ที่อยู่ในสารละลายของ SnCl_6^{2-} (อยู่ในรูป
tetrabutyl ammonium salt) ซึ่งวิเคราะห์โดย
negative ion ESMS ได้ดังนี้



1 คะแนน

6-7. เขียนสูตรเคมีของสารประกอบไดบุก
ที่อยู่ในสารละลายของ SnBr_6^{2-} (อยู่ในรูป
tetrabutyl ammonium salt) ซึ่งวิเคราะห์โดย
negative ion ESMS ได้ดังนี้



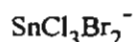
1 คะแนน

6-8. เขียนสูตรของสารเชิงซ้อน 4 ชนิดที่เกิดขึ้นใหม่ และแสดงค่า m/z ตามที่ระบุไว้ได้ดังนี้

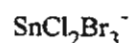
$$m/z = 339$$



$$m/z = 383$$



$$m/z = 427$$



$$m/z = 471$$



4 คะแนน

6-9. เขียนสูตรเคมีของสารเชิงซ้อนของไดบุกที่แสดงสัญญาณ ^{119}Sn NMR 5 แห่ง ได้ดังนี้

$$-912 \text{ ppm}$$



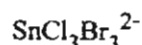
$$-1117 \text{ ppm}$$



$$-1800 \text{ ppm}$$



$$-1322 \text{ ppm}$$

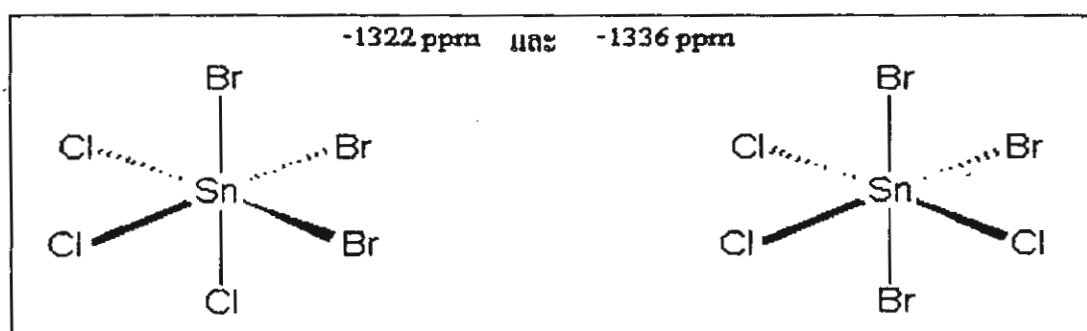
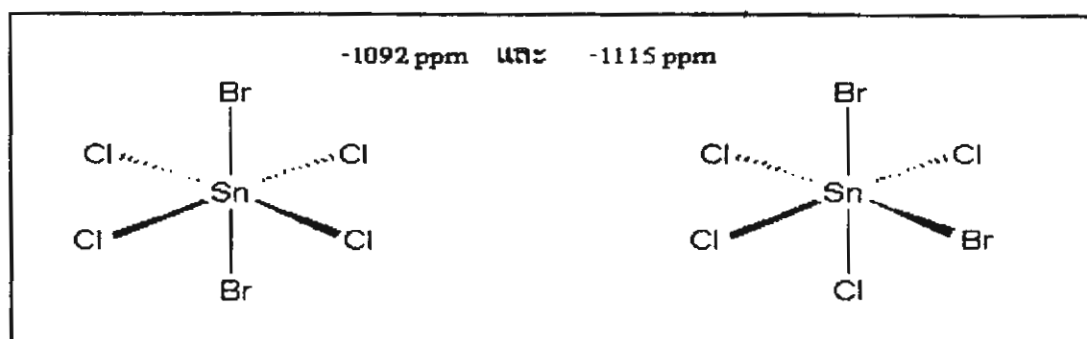


$$-1554 \text{ ppm}$$



5 คะแนน

6-10. เขียนโครงสร้างเรขาคณิตของสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน 4 สาร ที่อยู่ในสารละลายที่ $T = -30^{\circ}\text{C}$ ซึ่งให้สัญญาณ ^{119}Sn NMR ดังที่ระบุไว้ ได้ดังนี้



ตารางที่ 20 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย
สาขา เคมีอนินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รัตนานุกูล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้/ไม่ได้ในตำรา	ความรู้ที่ ต้อง มี เพื่อ ทำ ข้อ สอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือ ความ จำ นวน ที่ ต้อง การ เพื่อ ทำ ข้อ สอบ	วิธี คิด ใน การ ได้ รับ ค่า ตอบ
ข้อสอบเกี่ยวกับสาร SnCl_4 , SnCl_6^{2-} , SnCl_6^{2-} และ SnBr_6^{2-} โดยให้ 1) - หาโครงสร้างทางเรขาคณิตของโคหะคลอไรด์ - อธิบาย mass spectrum และ ^{119}Sn NMR ของสารละลาย SnCl_6^{2-} และ SnBr_6^{2-}	มี	3	1. หนังสือเคมีทั่วไป (ทบทวน, chang แปล โดย นกคณ ไชยคำ และคณะ)	1. ทฤษฎีการผลักคู่อิเล็กตรอน ในวงเวเลนซ์ (VSEPR)	ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์	1. SnCl_4 และ SnCl_6^{2-} เป็น โมเลกุล ที่มีอะตอมกลาง (Sn) ซี่ดอยู่กับอะตอมอื่น (Cl) แบบพันธะเดี่ยว จึงสามารถมีรูปร่างโมเลกุลเป็นแบบ AX_4 (trigonal bipyramidal) และ AX_6 (octahedral)
2) วิเคราะห์โมเลกุล โดยใช้ negative ion electrospray mass spectrometry	ไม่มี	3	2. หนังสือสเปกโตรสโกปี	2. การหาสูตรโมเลกุลโดยใช้ค่า m/z		2. นำค่า m/z ที่กำหนดให้มาหาความเป็นไปได้ของสูตร โมเลกุล โดยใช้ค่าไอโซโทปของสารที่กำหนดให้มาประกอบ

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ การทำข้อสอบข้อนี้ จำเป็นต้องใช้ความรู้ทฤษฎี VSEPR มาใช้ สำหรับการวิเคราะห์โมเลกุลโดยใช้ ESMS
ต้องใช้ความรู้ของสารประกอบเชิงซ้อนมาใช้ในการประกอบด้วย

1. จงคำนวณ เอนทาลปีมาตรฐานของการเกิด (ΔH°_f) ของ Q

การคำนวณ

$$\Delta n_g = 7 - \frac{15}{2} = -0.5 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta U^\circ + RT \Delta n_g \\ &= -3079 + (8.134 \times 10^{-3})(298)(-0.5) \\ &= -3079 - 1 \\ &= -3080\end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ = (7\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) + \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l})) - (\Delta H^\circ_f \text{Q})$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_f \text{ของ Q} &= 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080) \\ &= -532 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

 ΔH°_f ของ Q คือ kJ mol^{-1}

ส่วน B

1-4. จงแสดงการคำนวณว่า Q เป็นโมโนเมอร์ หรือไดเมอร์เมื่ออยู่ในเบนซีน โดยคิดว่า Q เป็นโมโนเมอร์ในน้ำ

คำนวณ

$C_B(\text{mol L}^{-1})$	0.0118	0.0478	0.0981	0.156
$C_w(\text{mol L}^{-1})$	0.00281	0.00566	0.00812	0.0102
Either C_B/C_w	4.20	8.44	12.1	15.3
หรือ C_B^2/C_w	1.49×10^3	1.49×10^3	1.49×10^3	1.50×10^3
หรือ $\sqrt{C_B/C_w}$	38.6	38.6	38.6	38.7
Q ในเบนซีน คือ ☒ ไดเมอร์				

- 1-5. จงคำนวณจุดเยือกแข็ง (T_f) ของสารละลายที่มี Q 0.244 g ในเบนซีน 5.85 g ที่ 1 atm โดยคิดว่า Q มีเพียงแบบเดียวในเบนซีน

การคำนวณ

ถ้า Q เป็นไดเมอร์ในเบนซีน มวลโมเลกุลจะเท่ากับ 244

$$\text{สัดส่วนโมลของ } Q_2 = \frac{2.44 / 244}{\left(\frac{0.244}{244} + \frac{5.85}{78.0} \right)} = 1.32 \times 10^{-2} \text{ (0.01316)} \quad (3)$$

$$\Delta T_f = \frac{(8.314)(278.55)^2}{9.89 \times 10^3} \cdot 1.32 \times 10^{-2} = 0.861 \quad (2)$$

$$T_f = 5.40 - 0.861 = 4.54^\circ\text{C} \quad (1)$$

T_f ของสารละลายคือ

4.54

$^\circ\text{C}$

ตารางที่ 22 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2542 ประเทศไทย
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ นกคณ ไพยคำ

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ ต้องทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้รับคำตอบ
1. กำหนดสารประกอบ Q ซึ่งประกอบด้วย C, H และ O กำหนด ΔH_f° ของ CO_2 และ H_2O 1.1 หาสูตรโมเลกุล	มี	1	เคมีทั่วไป, (สสวท., ทบวงฯ, Chang, Chem One)	ปริมาณสัมพัทธ์	-	1.1 หาอัตราส่วนจำนวนโมลแล้วหาสูตร โมเลกุล 1.2 $q_v = (\text{จำนวนโมลของ Q}) \times (\Delta U)$ และ $C_v = q_v / \Delta T$ 1.3 หา ΔH จาก $\Delta U + RT\Delta n = \Delta H$ แล้ว นำค่าของ ΔH ไปหา ΔH_f° ต่อไป
1.2 คำนวณความจุความร้อน จากข้อมูลการทดลอง 1.3 คำนวณ ΔH_f° จาก ΔH° ของปฏิกิริยา 2. กำหนดการกระจายตัวของ สาร Q ใน $\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$ 2.1 หาว่า Q เป็นนอนเมอร์ หรือไดเมอร์	ไม่มี ไม่มี	2, 3 2, 3		กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โม ไดนามิกส์ กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โม ไดนามิกส์	-	2.1 อัตราส่วน C_g/C_w มีค่าไม่คงที่แต่ $\sqrt{C_g/C_w}$ คงที่ แสดงว่า Q รวม กันเป็นไดเมอร์ 2.2 หาเศษส่วน โมลของ Q แล้วคำนวณ ΔT_f
2.2 กำหนดสูตรหา ΔT_f ให้ คำนวณ T_f ของสาร ละลาย	มี	2	เคมีทั่วไป, (สสวท., ทบวงฯ, Chang)		-	

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ เป็นคำถามที่ดีมาก ครอบคลุมเนื้อหาหลาย ๆ เรื่อง

23. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

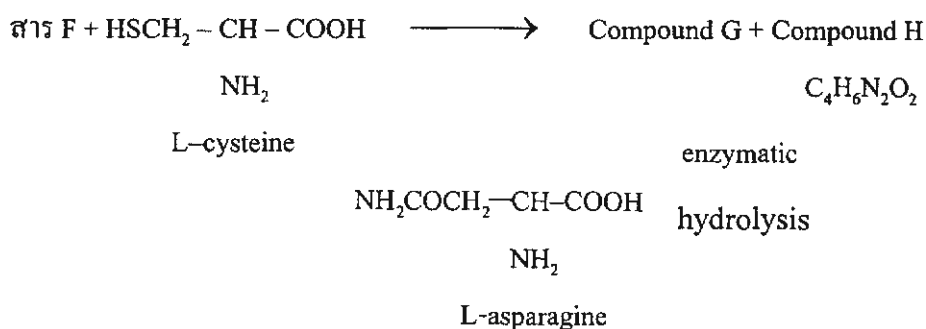
เมล็ดของพืชตระกูล *Rosaceae* มี Glycoside A ($C_{20}H_{27}NO_{11}$) ซึ่งไม่เกิดปฏิกิริยากับสารละลาย Benedicts' หรือสารละลาย Fehling's การย่อย A ด้วยเอนไซม์ได้ (-) B, C_8H_7NO และ C, $C_{12}H_{22}O_{11}$, แต่การย่อยอย่างสมบูรณ์ด้วยกรดได้สาร (+) D, $C_6H_{12}O_6$ and (-) E, $C_8H_8O_3$

สาร C มีพันธะบีต้าไกลโคซิดิก (β -glycosidic linkage) และเกิดปฏิกิริยากับสารละลาย Benedicts' หรือสารละลาย Fehling's หากนำ C มาทำปฏิกิริยา methylation โดยใช้ MeI/Ag_2O ได้สารที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{20}H_{38}O_{11}$ ซึ่งเมื่อย่อยสลายด้วยกรดจะให้ 2,3,4-tri-O-methyl-D-glucopyranose และ 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucopyranose

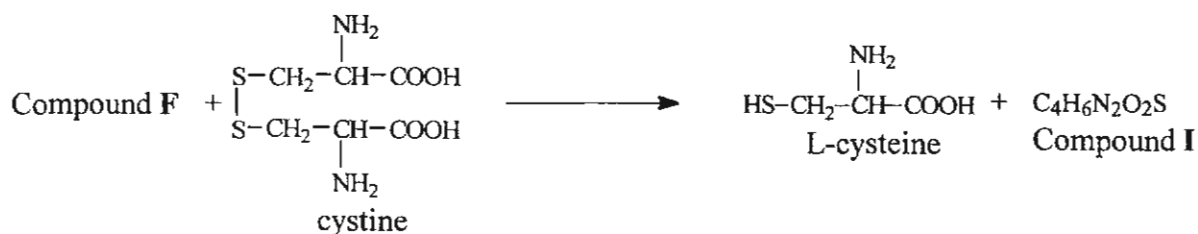
(±) B เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง benzaldehyde, $NaHSO_3$ และ $NaCN$ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรด (acidic hydrolysis) ได้สาร (±) E, $C_8H_8O_3$.

5-1. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสาร A-D โดยแสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมี (stereochemistry) ที่เป็น Haworth projection ยกเว้นสาร B ไม่ต้องแสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมี

Glycoside A เป็นสารมีพิษและเชื่อว่าเป็นผลจากสาร F ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสของสาร A การแก้ความเป็นพิษของสาร F ในพืชเกิดขึ้นดังสมการ (ไม่ได้แสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมีในสมการ)



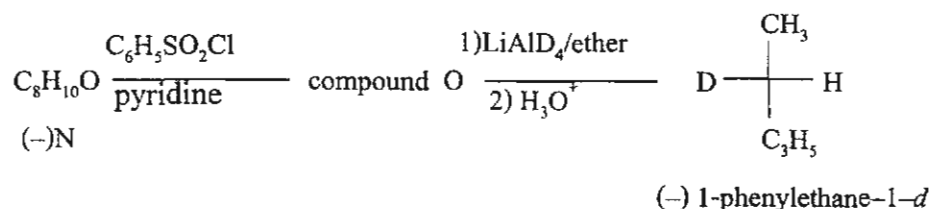
สำหรับสาร F ที่มีอยู่ในร่างกายมนุษย์ในปริมาณน้อยนั้น เชื่อกันว่าจะถูกลดความเป็นพิษลงโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร F กับ cystine เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ L-cysteine และสาร I, $C_4H_6N_2O_2S$ ซึ่งร่างกายจะขับสาร I ออกมาทางปัสสาวะดังสมการ (ไม่ได้แสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมี)



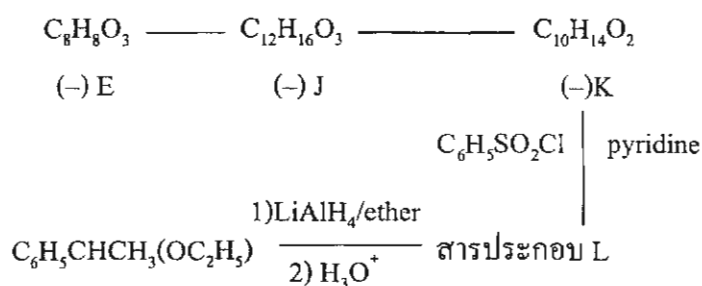
สาร I ไม่ดูดกลืนแสง IR ในช่วง $2150-2250 \text{ cm}^{-1}$ แต่ดูดกลืนที่ 1640 cm^{-1} และยังพบการดูดกลืนของหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group)

5-2. จงเขียนสูตรโมเลกุลของสาร F และ G และสูตรโครงสร้างของสาร H และ I (พร้อมแสดงลักษณะทางสเตอริโอทางเคมีของสาร H ด้วย) ให้นักเรียนใช้ข้อมูลในตารางที่ 5.1 ประกอบการหาโครงสร้างของสาร

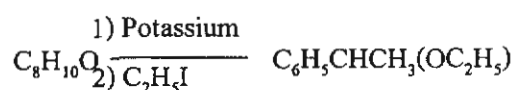
(-) เตรียม 1-Phenylethane-1-d, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$) สามารถเตรียมได้ในรูป optically active และการเบนแสงระนาบเดียว $[\alpha]_D$ ของสารนี้มีค่าเท่ากับ -0.6 .



การจัดเรียงตัวสัมบูรณ์ (absolute configuration) ของ (-) 1-phenylethane-1-d สัมพันธ์กับสาร (-)E แสดงดังปฏิกิริยาข้างล่างนี้



สารประกอบ (-) M เตรียมได้จากสารประกอบ (-) N ดังสมการ



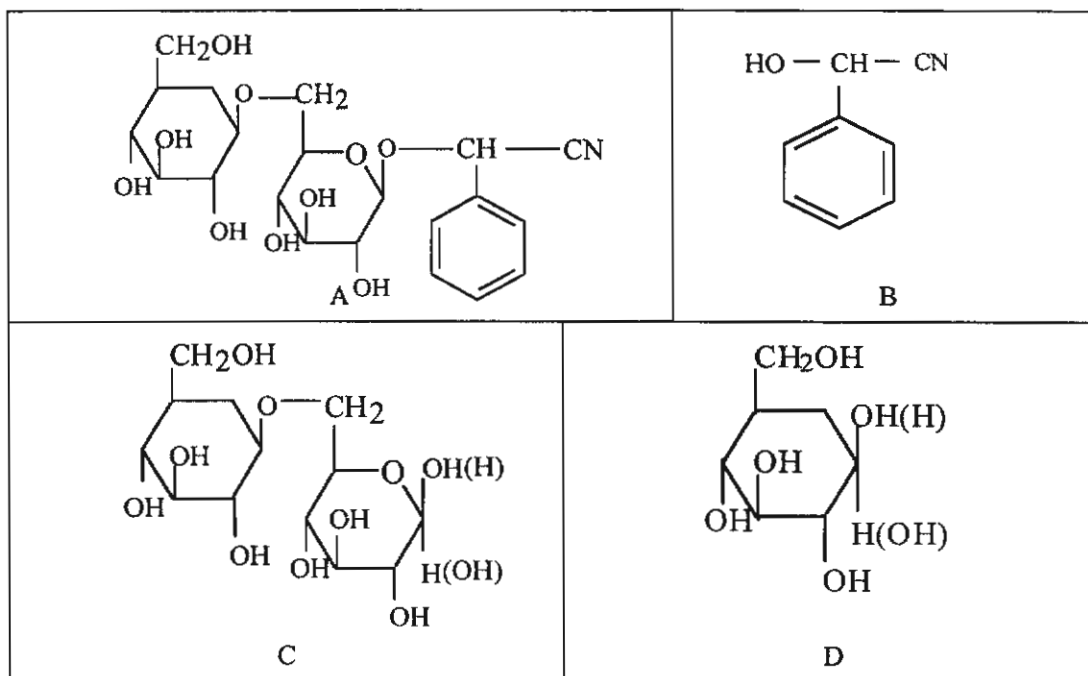
- 5-3. จงหาการจัดเรียงตัวสัมบูรณ์ของสาร (-) E และโครงสร้างพร้อมลักษณะการจัดเรียงตัวของสารมัธยันตร์(intermediate) (J-O) พร้อมทั้งบอกด้วยว่าเป็นการจัดเรียงตัวแบบ R หรือ S ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบ
- 5-4. เลือกกลไกการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาของสาร O ไปเป็น (-) 1-phenylethane-1-d.

ตาราง 5.1 แสดงการดูดกลืนอินฟราเรด

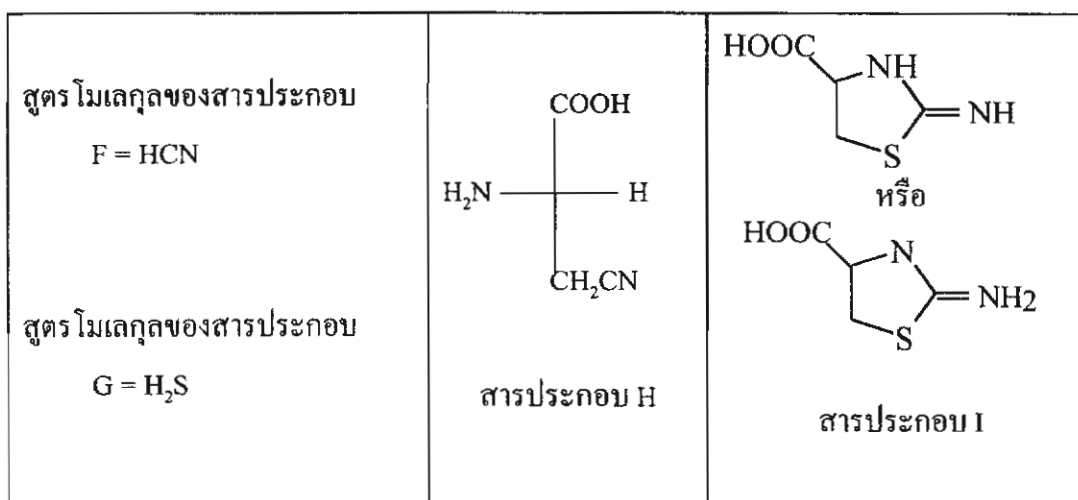
การสั่นแบบยืด	ช่วงเลขคลื่น(cm^{-1})	การสั่นแบบยืด	ช่วงเลขคลื่น(cm^{-1})
C-H (alkane)	2850-2960	O-H (free alcohol)	3400-3600
C-H (alkene)	3020-3100	O-H (H-bonded alcohol)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H (acid)	2500-3100
C-H (alkyne)	3300	C-O	1030-1150
C $\equiv$ C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C-H (aromatics)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromatics)	1500-1600	C=N	1600-1700
C-H (aldehyde)	2700-2775, 2820-2900	C $\equiv$ N	2210-2260
C=O	1670-1780		

คำตอบ

5-1. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสาร A – D โดยแสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมี (stereochemistry) ที่เป็น Haworth projection ยกเว้นสาร B ไม่ต้องแสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมี



5-2. จงเขียนสูตรโมเลกุลของสารประกอบ F และ G และสูตรโครงสร้างของสารประกอบ H และ I พร้อมแสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมี ของสารประกอบ H ด้วย



5-3. จงหาการจัดเรียงตัวสัมบูรณ์ (absolute configuration) ของสาร (-) E และ โครงสร้าง พร้อม
ลักษณะการจัดเรียงตัวของอินเตอมีเดียท(J-O) รวมทั้งบอกด้วยว่าเป็นการจัดเรียงตัวแบบ R
หรือ S

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-)E ☒ R หรือ ☐ S	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-)J	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-)K	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ สารประกอบ L
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-)M ☐ R หรือ ☐ S	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-)N ☐ R หรือ ☒ S	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ สารประกอบ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{D} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-)1-phenylethane-1-d ☒ R หรือ ☐ S

5-4. กลไกการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาของสาร O ไปเป็น (-1) 1-phenylethane-1-d คือ

☐	$\text{S}_{\text{N}}1$
☒	$\text{S}_{\text{N}}2$
☐	$\text{S}_{\text{N}}\text{i}$
☐	E_1
☐	E_2

ตารางที่ 23 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2542 ประเทศไทย
สาขา ชีวเคมี และเคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ ระชนานุกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้/ไม่ได้	ความรู้ที่ ต้องทำข้อสอบ	ความรู้ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้รับคำตอบ
ข้อสอบเป็นการหาสูตร โครงสร้างพร้อม absolute configuration ของผลิตภัณฑ์ของ enzymatic hydrolysis ของ glucoside ข้อสอบมีตาราง IR absorption (เพื่อประกอบการพิจารณา)	ไม่มี	2 & 3	หนังสือชีวเคมี	1. สเตอริโอเคมีของโครงสร้างกลูโคส 2. ปฏิกิริยา nucleophilic addition ของ CN ⁻ อังหมู่คาร์บอนิล ปฏิกิริยารีดักชันด้วย metal hydride ปฏิกิริยา williamson ether synthesis ปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ปฏิกิริยา nucleophilic substitution 3. โมเลกุลที่เป็นไครัลและ absolute configuration ของสาร Haworth projection	1. ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันใน โมเลกุลของกลูโคไซด์ - ต้องมีความชำนาญในเรื่องปฏิกิริยาที่จะเกิด substrate ประเภทใด - ควรทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาประเภทต่าง ๆ - ควรทราบการหาค่า DBE เพื่อใช้ทำนายความเป็นไปได้ของโครงสร้างโมเลกุล 2. การมอง โมเลกุลในลักษณะไครัล	1. การต่อแบบ 1, 6 linkage ในการเขียนโครงสร้างของ glycoside 2. โจทย์ข้อนี้ ส่วนใหญ่เป็นการหาสูตรโครงสร้างของสารที่ต้องใช้ความรู้ในเรื่องของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ ดังนั้นหากทราบปฏิกิริยาว่าเป็นชนิดใดเกิดขึ้นกับ substrate ได้แล้ว ก็จะ ได้คำตอบ
3) สเตอริโอเคมี	มีเป็นบางส่วน	3	หนังสือเคมีอินทรีย์ และสเปกโตรสโกปี	3. โมเลกุลที่เป็นไครัลและ absolute configuration ของสาร Haworth projection	3. ต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาเพื่อทำนาย absolute configuration ของผลิตภัณฑ์ (dynamic stereochemistry)	3. ต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาเพื่อทำนาย absolute configuration ของผลิตภัณฑ์ (dynamic stereochemistry)
4) สเปกโตรสโกปี IR	ไม่มี	3	หนังสือสเปกโตรสโกปี	4. absorption band ของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ใน IR	4. โจทย์ข้อนี้ กำหนดตาราง IR absorption มาให้ ซึ่งใช้ข้อมูลนี้ประกอบการพิจารณาได้	4. โจทย์ข้อนี้ กำหนดตาราง IR absorption มาให้ ซึ่งใช้ข้อมูลนี้ประกอบการพิจารณาได้

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โดยส่วนใหญ่โจทย์ข้อนี้ เป็นการใช้ความคิดในเรื่องของปฏิกิริยาเคมี ที่เกิดขึ้นกับสารต่าง ๆ เพื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างของสาร C₆H₁₂O₆ พร้อมลักษณะทางสเตอริโอเคมี ซึ่งจำเป็นต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ เนื่องจากโจทย์ถามลักษณะทางสเตอริโอเคมีของโครงสร้างต่าง ๆ รวมถึง absolute configuration ที่มีด้วย

24. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 6 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

เพปไทด์ A มีมวลโมเลกุล 1007 การย่อยด้วยกรดแก่อย่างสมบูรณ์ได้กรดอะมิโนดังแสดง ในจำนวนโมลที่เท่ากันคือ Asp, Cystine, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro, และ Tyr (ดูรายละเอียดเกี่ยวกับกรดอะมิโนในตารางที่ 1) เมื่อออกซิไดส์ A ด้วยกรดฟอร์มิค HCO_2OH ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสายเพปไทด์เพียงสายเดียวคือ B เพปไทด์ B มี cysteic acid ซึ่งเขียนย่อว่า Cya อยู่ 2 residues (Cya เป็น cysteine derivative ซึ่งหมู่ thiol ถูกออกซิไดส์เป็น sulfonic acid)

6.1 การออกซิไดส์ disulfide bond ทำให้เกิดหมู่ sulfonic acid ที่หมู่

การย่อย B ได้เพียงบางส่วน (partial hydrolysis) ได้ di-peptides และ tri-peptides หกชิ้นคือ B1-B6 การหา N-terminal amino acid ทำได้โดยใช้ 2,4-dinitrofluorobenzene (DNFB) ทำปฏิกิริยากับเพปไทด์ได้ DNP-peptide หลังจากย่อย DNP-peptide ด้วยกรดแก่ให้เกิดผลอย่างสมบูรณ์ จะได้ DNP-amino acid ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ว่าเป็นกรดอะมิโนใดโดยเปรียบเทียบกับ DNP-amino acids มาตรฐาน

6.2 เมื่อใช้ DNFB ทำปฏิกิริยากับ B1 แล้วย่อยด้วยกรดแก่ได้ผลิตภัณฑ์คือ DNP-Asp แสดงว่า B มี

aspartic acid เป็นกรดอะมิโนตัวแรก ณ N-terminus จงเขียนสูตรโครงสร้างที่สมบูรณ์ (*complete* structure) ของ DNP-Asp ที่มีประจุเป็นศูนย์ (at its isoelectric point) ไม่จำเป็นต้องแสดง stereochemistry

สำหรับกรดอะมิโน ณ ปลายสุด (C-terminal amino acid) หาได้โดยให้สายเพปไทด์ทำปฏิกิริยากับ hydrazine ที่ 100°C ซึ่งจะตัดพันธะเพปไทด์ทุกพันธะพร้อมทั้งเปลี่ยนกรดอะมิโนทุกตัว (ยกเว้นกรดอะมิโน ณ ปลายสุด) เป็น amino acid hydrazides ในการนี้ C-terminal carboxyl group ไม่ว่าจะมียะไรติดอยู่ก็ตามยังมีโครงสร้างเหมือนเดิม

การทดลองข้างต้นทั้งหมดนั้นทำให้ทราบว่า กรดอะมิโน ณ ปลาย N-terminal และกรดอะมิโน ณ ปลาย C-terminal คือตัวใด สามารถหาลำดับกรดอะมิโนของเพปไทด์ B1-B6 ได้ดังแสดงข้างล่าง

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

การย่อย B โดยใช้เอนไซม์จาก *Bacillus subtilis* ได้ B7-B9 ซึ่งมีกรดอะมิโนอยู่ในสายจำนวน 1,4 และ 4 กรดอะมิโนดังแสดงข้างล่าง

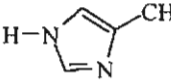
B7	Gly-NH ₂ (Glycinamide)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

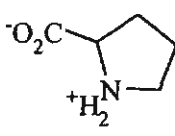
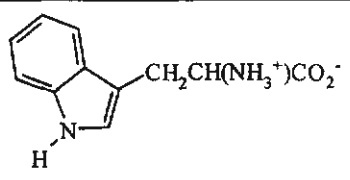
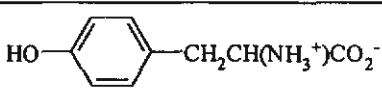
- 6-3. เมื่อให้เปปไทด์ B8 ทำปฏิกิริยากับ DNFB แล้วย่อยด้วยกรดแก่อย่างสมบูรณ์ได้ DNP-Cys เป็นองค์ประกอบตัวหนึ่ง จงเขียนลำดับกรดอะมิโนของ B8
- 6-4. ทำการพิสูจน์ได้ว่าเปปไทด์ B9 มี Asp เป็น N-terminal amino acids และมี Leu เป็น C-terminal amino acids จงเขียนลำดับกรดอะมิโนของ B9
- 6-5. เขียนโครงสร้างของเปปไทด์ A ตั้งต้นให้สมบูรณ์ที่สุดเท่าที่มีข้อมูลถึงขั้นนี้ เวลาเขียนให้ใช้อักษรย่อสำหรับกรดอะมิโนดังแสดงในตารางที่ 1 ให้แสดงพันธะ disulfide ด้วย

เมื่อคำนวณมวลโมเลกุลของเปปไทด์ A จากสายเปปไทด์ที่เขียนข้างต้นพบว่าค่าของมวลโมเลกุลที่คำนวณได้มีค่าสูงกว่ามวลโมเลกุลจริงของ A อยู่ 2 mass units เมื่อพิจารณากระบวนการทดลองให้ดีแล้วจะทราบว่าในตอนแรกที่ย่อยเปปไทด์ A อย่างสมบูรณ์ด้วยกรดแก่ นั้นพบว่า มีแอมโมเนียเกิดขึ้น 3 โมล ในขณะที่ได้กรดอะมิโนอย่างละ 1 โมล

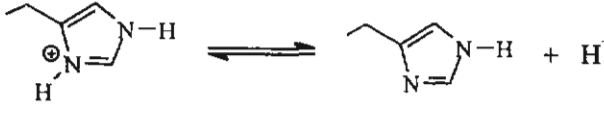
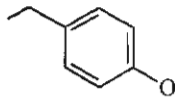
- 6-6. เขียนโครงสร้างของเปปไทด์ A โดยใช้อักษรย่อให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้นโดยใช้ข้อมูลใหม่นี้ พร้อมทั้งเขียนวงกลมล้อมรอบส่วนของเปปไทด์ที่เป็นแหล่งของแอมโมเนียทุกส่วน
- 6-7. จงคำนวณค่า the isoelectric point (pI) ของ A โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ 2

ตาราง 1: สูตรและสัญลักษณ์ของกรดอะมิโนที่ isoelectric point

Name	Formula	Three-letter symbol
Alanine	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ala
Arginine	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Arg
Asparagine	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asn
Aspartic Acid	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asp
Cysteine	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys
Cystine	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-]_2$	-
Glutamic Acid	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu
Glutamine	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gln
Glycine	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	Gly
Histidine	 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	His

Name	Formula	Three-letter symbol
Isoleucine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
Leucine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu
Lysine	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys
Methionine	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
Phenylalanine	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
 Proline		Pro
Serine	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Threonine	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Tryptophan		Trp
Tyrosine		Tyr
Valine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val

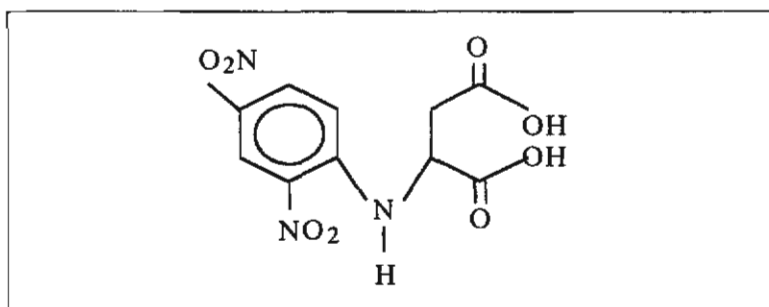
ตาราง 2: pK_a ของ Groups ที่สำคัญในกรดอะมิโน

Groups	Equilibrium	pK_a
Terminal Carboxyl	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	3.1
Asp /or Glu side-chain carboxyl	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	4.4
His side-chain		6.5
Terminal amino	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	8.0
Cys side-chain	$-\text{SH} \rightleftharpoons -\text{S}^- + \text{H}^+$	8.5
 Tyr side-chain		10.0
Lys side-chain Amino	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	10.0
Arg side-chain	$-\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH}_2^+ \rightleftharpoons -\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH} + \text{H}^+$	12.0

คำตอบ

6-1. 2 จำนวนหมู่ sulfonic acid ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ disulfide bond

6-2. สูตรโครงสร้างของ DNP-Asp ที่ isoelectric point คือ



6-3. ลำดับกรดอะมิโนของ B8 คือ

Cys – Tyr – Ile – Glu

6-4. ลำดับกรดอะมิโนของ B9 คือ

Asp – Gya – Pro – Leu

6-5. โครงสร้างของ A คือ

Cys – Tyr – Ile – Glu – Asp – Cys – Pro – Leu – Gly – NH₂

6-6. จงเขียนโครงสร้าง A ที่ปรับปรุงแล้วและวงรอบส่วนที่เป็นแหล่งของแอมโมเนีย

Cys – Tyr – Ile – Glu – Asn – Cys – Pro – Leu – Gly – NH₂

6-7. ค่า isoelectric point ของ A คือ

9

ตารางที่ 24 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2542 ประเทศไทย
 สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผินนิม

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีในตำรา สวท.	ระดับตามโอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ข้อสอบเพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่นๆ หรือความชำนาญที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
กำหนดให้เปปไทด์ A ประกอบด้วยกรดอะมิโน 8 ตัว โดยตัวหนึ่งเป็น cystine เมื่อออกซิไดซ์ยังคงได้เปปไทด์ 1 สาย แต่มี Cys สองหน่วย โจทย์ให้ข้อมูลเพื่อหาโครงสร้างเปปไทด์ คือ ปฏิกิริยาของ DNFB, Hydrazide และการย่อยด้วยเอนไซม์จาก <i>Bacillus subtilis</i> นอกนั้นยังบอกว่าการย่อยเปปไทด์อย่างสมบูรณ์ได้แอมโมเนีย 3 โมลเสร็จแล้วใช้ข้อมูลจากตารางค่า pKa ของกรดอะมิโน หาค่า pI ของ A	ไม่มี	2 และ 3	1. Brown, W.H. (1995) Organic chemistry, Saunders College Publishing, Forth Worth 2. Voet, D. & Voet, J. (1995) Biochemistry John Wiley & Sons, New York	1. สมบัติของกรดอะมิโน การแตกตัวของหมู่ฟังก์ชัน และการเกิดพันธะเปปไทด์ 2. ปฏิกิริยาสำคัญของกรดอะมิโนและเปปไทด์ เช่น การหา amino terminal การหา carboxyl terminal การเกิดแอมโมเนีย จาก glutamine, asparagine และอื่นๆ เมื่อย่อยด้วยกรด	1. นำเปปไทด์ A มี cystine อยู่ด้วย แสดงว่ามี cysteine 2 ตัวแยกกันและเชื่อมด้วย s-s bond 2. เมื่อนำข้อมูลที่ให้มาพิจารณาพบว่า amino terminal คือ cys และ carboxyl terminal คือ glycineamide 3. นำข้อมูลส่วนอื่นมาประกอบกัน ได้สายเปปไทด์ที่มี glu และ asp อยู่ด้วย แต่เมื่อพิจารณาข้อมูลเกี่ยวกับแอมโมเนียแล้ว ต้องเปลี่ยน glu และ asp เป็น glu-NH ₂ และ asp-NH ₂ ตามลำดับ 4. เขียนปฏิกิริยาการแตกตัวของ A แล้วนำค่า pKa ก่อนและหลังประจุศูนย์มาบวกกัน หาค่า pI ได้ค่า pI	วิธีคิดในการได้คำตอบ

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ เป็นการผสมผสานที่ตระหว่างเคมีของกรดอะมิโนและโปรตีน อีกทั้งยังต้องการความรู้เรื่องเอนไซม์อีกเล็กน้อย เป็นข้อสอบที่ค่อนข้างดีเพราะมีพื้นฐานจากงานวิจัยจริง

25. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2534 (ประเทศโปแลนด์)

คำถาม

ปัญหาข้อที่ 2

การหาค่าคงที่ของการเกิดไอออนเชิงซ้อน (Formation Constant หรือ Stability Constant) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

I. อุปกรณ์ประกอบด้วย

1. บีกเกอร์แห้ง 2 ใบ สำหรับคอปเปอร์อิเล็กโทรด และสังกะสีอิเล็กโทรด
2. ขวด 3 ใบ บรรจุสารละลายในน้ำของ CuSO_4 , ZnSO_4 และ NH_3
3. บีกเกอร์บรรจุแถบกระดาษกรองที่ตัดตามยาว เพื่อใช้เตรียมสะพานไอออน (Salt Bridge)
4. บีกเกอร์บรรจุสารละลายในน้ำของ KNO_3
5. ปิเปต 3 อัน สำหรับใช้กับสารละลาย CuSO_4 , ZnSO_4 , NH_3 ตามแถบสีข้างขวด
6. ดิจิตอลโวลต์มิเตอร์ สำหรับวัด EMF
7. สายไฟสีแดง และสีน้ำเงิน สำหรับต่อขั้วของเซลล์กับเครื่องวัด
8. ลูกยางสำหรับใช้กับปิเปตในการดูดสารละลาย
9. แท่งแก้วมีแถบสีตามสารละลายที่จะใช้

วิธีทำ

1. การต่อเซลล์แบบแดเนียล (ดูรูปที่ 1)
 - ในบีกเกอร์แห้ง 2 ใบ ที่มีคอปเปอร์อิเล็กโทรด และสังกะสีอิเล็กโทรด เติมสารละลาย CuSO_4 20 cm³ และสารละลาย ZnSO_4 20 cm³ ลงไปตามลำดับเพื่อให้เกิดครึ่งเซลล์ Cu/Cu^{2+} และ Zn/Zn^{2+}
 - พาดแถบกระดาษบนแท่งแก้วให้ปลายทั้งสองห้อยลงเสมอกัน จุ่มปลายทั้งสองนั้นลงในสารละลาย KNO_3 แล้วให้สารละลายซึมขึ้นบนแถบกระดาษ จนแถบกระดาษเปียกหมด ๆ แล้วยกขึ้น นำปลายหนึ่งจุ่มลงในสารละลาย ZnSO_4 ดังในภาพที่ 2
 - ต่อสายไฟปลายสีแดงเข้ากับขั้วทองแดง สีน้ำเงินเข้ากับขั้วสังกะสี
2. การวัดค่า EMF ของเซลล์แดเนียล (E_A)

จุ่มแท่งแก้วที่คาดด้วยแถบสีแดงลงในสารละลาย CuSO_4 สีน้ำเงินลงในสารละลาย ZnSO_4 แท่งแก้วทั้ง 2 นี้ คงจะจุ่มอยู่ในสารละลายตลอดการทดลอง ใช้แท่งแก้วคนสารละลายในแต่ละบีกเกอร์ให้มีความเข้มข้นสม่ำเสมอ โดยคนอย่างระมัดระวังหลาย ๆ ครั้ง เริ่มวัดค่า EMF โดยต่อปลายสายไฟสีแดงเข้ากับขั้วโวลต์มิเตอร์ (HI) และสีน้ำเงินเข้ากับขั้วลบ (LO) ใช้แท่งแก้วคนจนกระทั่งค่า EMF คงที่ คือ มีค่าเปลี่ยนแปลงไม่เกิน 0.001 โวลต์ จงอ่านและบันทึกค่านั้น ค่าที่ได้ คือ E_A

3. การวัดค่า EMF ของเซลล์ (E_m)

หลังจากเติมสารละลายที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (สารละลาย NH_3)

ลงใน Cu/Cu^{2+} อิเล็กโทรด

ใช้ปิเปตพร้อมลูกยางดูดสารละลายแอมโมเนียขึ้นมา 20 cm^3 แล้ว ถ่ายลง

ในสารละลาย CuSO_4 คนด้วยแท่งแก้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายอยู่แล้วอย่างช้า ๆ

และหลาย ๆ ครั้ง จนกระทั่งได้สารละลายสีน้ำเงินแก่ที่มีความเข้มข้นสม่ำเสมอ

อย่างกแท่งแก้วออกจากสารละลาย วัด EMF ดังข้อ 2 เพื่อบันทึกค่า E_m

4. การวัด EMF ของเซลล์ (E_c)

หลังจากการเติมสารละลาย NH_3 เพื่อไปเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (สาร

ละลาย NH_3) ลงใน Zn/Zn^{2+} อิเล็กโทรด โดยปล่อย $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

ไว้อย่างเดิม เติมสารละลาย NH_3 20 cm^3 ลงใน ZnSO_4 โดยใช้ปิเปต

กับลูกยางดูด NH_3 โดยไม่ทำอะไรกับอิเล็กโทรดเลย วัดค่า EMF ของเซลล์

ตามข้อ 3 จงบันทึกค่าที่

วัดได้ให้เป็นค่า E_c

จงระวัง : ดูด NH_3 ด้วยปิเปตกับลูกยางเท่านั้น (ดูภาพประกอบ)

II. การคำนวณตามทฤษฎี

1. สมการของเนินสต์ แสดงความสัมพันธ์ของค่าเหล่านี้กับอัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลาย

ค่าคงที่สำหรับการคำนวณ กำหนดให้ดังนี้

$$\text{ค่าคงที่ของแก๊ส } R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{ค่าคงที่ฟาราเดย์ } F = 96,487 \text{ คูลอมม์ต่อโมล}$$

2. ความเข้มข้นของ CuSO_4 , ZnSO_4 และ NH_3 (aq) มีหน่วยเป็นโมลต่อกิโลกรัมของสารละลาย ดังนั้น ค่าเหล่านี้ควรจะถูกแปลงให้เป็นหน่วยความเข้มข้น $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ความหนาแน่นของสารละลายเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นดังต่อไปนี้

สำหรับ CuSO_4 คือ ${}^d\text{CuSO}_4 = 1.0923 \text{ (kg} \cdot \text{dm}^{-3}) - 0.0002700 \text{ (kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}) \times T$

สำหรับ ZnSO_4 คือ ${}^d\text{ZnSO}_4 = 1.0993 \text{ (kg} \cdot \text{dm}^{-3}) - 0.0002900 \text{ (kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}) \times T$

สำหรับ NH_3 คือ ${}^d\text{NH}_3 = 1.0740 \text{ (kg} \cdot \text{dm}^{-3}) - 0.0002800 \text{ (kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}) \times T$

3. ในการแปลงค่าความเข้มข้นที่เป็นโมลต่อลิตร (c_i) ให้เป็นค่าที่เหมาะสมของ

ionic activity (a_i) จำเป็นต้องทราบ activity coefficient (f_i) ของ

ไอออนต่างๆ ซึ่งคำนวณได้จากสมการ $a_i = f_i \times c_i$ ค่า f_i ให้ไว้ในกระดาษคำตอบ

ส่วน activity coefficient ของ NH_3 ถือว่าเท่ากับ 1

4. เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้น เราสามารถสรุปได้ว่าหลังจากเติม NH_3 สำหรับทำปฏิกิริยาเชิงซ้อนแล้ว มีไอออนอยู่เพียง 4 ชนิดเท่านั้น คือ $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, และ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
5. ความแตกต่างเนื่องจากการแพร่กระจายผ่านสะพานไอออนระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง ถือว่าน้อยมากจนไม่มีนัยสำคัญ

III. จงตอบคำถามต่อไปนี้

1. คำนวณค่าความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) ของไอออน Cu^{2+} และ Zn^{2+} ในเซลล์แดเนียล ก่อนที่จะเติมสารละลาย NH_3
2. หาค่า EMF มาตรฐาน (ΔE°) ของเซลล์แดเนียลของท่านโดยใช้สมการของเนิร์นสต์
3. คำนวณความเข้มข้นทั้งหมดของสารละลาย NH_3 ในแต่ละครึ่งเซลล์
4. คำนวณความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) ของ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และ ความเข้มข้นของแอมโมเนียอิสระ (NH_3) ที่ยังไม่ได้รวมกับ Cu^{2+} ในเซลล์แบบ B หลังการเติมสารละลาย NH_3 กับสารละลาย CuSO_4 แล้ว
5. คำนวณค่าคงที่ของการเกิด (formation constant) ทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือ ค่าคงที่รวม $\ln \beta_4$ หรือ $\ln K_f$ และ β_4 หรือ K_f สำหรับ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ อีออน
6. คำนวณความเข้มข้น $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และความเข้มข้นของแอมโมเนียอิสระ $[\text{NH}_3]_e$ ในสารละลายของเซลล์แบบ C หลังจากการเติม NH_3 ให้แก่ Zn/Zn^{2+} อิเล็กโทรด
7. จงหาค่า formation constant ทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือ ค่าคงที่รวม $\ln \beta_4$ หรือ $\ln K_f$ และ β_4 หรือ K_f สำหรับ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ อีออน
8. กรอกลงในตาราง

คำตอบ

II

	หน่วย	ค่าที่ตอบ	คะแนน	
T	K	303		
^d CuSO ₄	kg.dm ⁻³	1.0105	0.5	(> 2%) 0
^d ZnSO ₄	kg.dm ⁻³	1.0114	0.5	(> 2%) 0
^d NH ₃	kg.dm ⁻³	0.9891	0.5	(> 2%) 0
^e Cu ²⁺	dm ³ mol ⁻¹	0.17		
^e Zn ²⁺	dm ³ mol ⁻¹	0.24		
^e Cu ²⁺	mol dm ⁻³	0.0909	0.5	(> 5%) 0
^e Zn ²⁺	mol dm ⁻³	0.0048	0.5	(> 5%) 0
^e NH ₃	mol dm ⁻³	0.8023	0.5	(> 5%) 0
E _A	V	1.109		(< 0.01 V) 4 (< 0.02 V) 3 (< 0.03 V) 2 (< 0.04 V) 1 (> 0.04 V) 0
E [*]	V	1.105		(< 0.01 V) 2 (< 0.02 V) 1.15 (< 0.03 V) 1 (< 0.04 v) 0.5 (> 0.04 v) 0
E _B	V	0.916		(< 0.01 V) 4 (< 0.02 V) 3 (< 0.03 V) 2 (< 0.04 V) 1 (> 0.04 V) 0

ตารางที่ 25 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิน วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
1. การทดลองเป็นการวัดศักย์ไฟฟ้า (EMF) ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยใช้ digital voltmeter (DVM) 2. นำค่าศักย์ไฟฟ้าไปหาค่าคงที่สมดุล (formation constant) ของสารเคมีเชิงซ้อนระหว่าง Cu^{2+} และ Zn^{2+} กับ NH_3	มี ไม่มี	1, 2 และ 3 (Nernst equation, $G^0 = -nF\Delta E^0$)	เคมีทั่วไป, ทบทวนมหาวิทยาลัย	Nernst equation นิยามของปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน	สำหรับเซลล์ไฟฟ้าเคมีปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นที่ขั้ว anode ซึ่งกำหนดให้เป็นขั้วลบ (-) และปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่ขั้ว cathode ซึ่งกำหนดให้เป็นขั้วบวก (+) $E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0 \text{ V}$ Nernst equation: $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - (2.303RT/nF) \log ([M^{n+}]_{\text{anode}} / [M^{n+}]_{\text{cathode}})$	สำหรับเซลล์แบบ A จาก Nernst equation $E_A = E_A^0 - (2.303RT/2F) \log [Zn^{2+}]_A / [Cu^{2+}]_A$ $[Zn^{2+}]_A$ และ $[Cu^{2+}]_A$ เป็นค่าที่กำหนดให้ สำหรับเซลล์แบบ B เมื่อเติมสารละลาย NH_3 ลงในสารละลาย CuSO_4 $[Cu^{2+}]$ เดิมจะลดลงจากการเจือจางด้วย สารละลาย NH_3 และจากการเกิดสารเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $E_B = E_A^0 - (2.303RT/2F) \log [Zn^{2+}]_A / [Cu^{2+}]_B$ $[Zn^{2+}]$ ไม่เปลี่ยน แต่ $[Cu^{2+}]$ ในเซลล์แบบ B สามารถคำนวณได้จากค่า E_B และ E_A $E_A - E_B = (2.303RT/2F) \log [Cu^{2+}]_A / [Cu^{2+}]_B$ ในสารละลายของ Cu ที่มี NH_3 มีสมดุลเคมี $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $K = ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] / ([Cu^{2+}](\text{NH}_3)^4)$ ความเข้มข้นรวมของ Cu และ NH_3 หาได้จากความเข้มข้นของสารละลาย CuSO_4 และ NH_3 ที่ใช้ เนื่องจาก $[Cu^{2+}]$ หาได้จาก E_B และ E_A ความเข้มข้นของ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และ NH_3 อิสระก็สามารถคำนวณได้ ซึ่งทำให้เราสามารถหาค่า K ได้ต่อไป

ตารางที่ 25 (ต่อ) วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพนธ์ วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาจุดได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้รับคำตอบ
						ถ้าหวั่นเซลล์แบบ C เมื่อเติมสารละลาย NH_3 ลงในสารละลาย ZnSO_4 $[\text{Zn}^{2+}]$ เดิมจะลดลงจากการเจือจางด้วย สาร ละลาย NH_3 และจากการเกิดสารเชิงซ้อน $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $E_c = E_a^0 - (2.303RT/2F) \log [\text{Zn}^{2+}]_c / [\text{Cu}^{2+}]_p$ $E_g - E_c = (2.303RT/2F) \log [\text{Zn}^{2+}]_c / [\text{Zn}^{2+}]_a$ ในสารละลายของ Zn ที่มี NH_3 มีสมดุลเคมี $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $K = ([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}](\text{NH}_3)^4)$ ความเข้มข้นของสารละลาย Zn และ NH_3 หาได้จาก ความเข้มข้นของสารละลาย ZnSO_4 และ NH_3 ที่ใช้ เนื่องจาก $[\text{Zn}^{2+}]$ หาได้จาก E_g และ E_c ความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และ NH_3 อิสระก็สามารถคำนวณได้ ซึ่งทำให้เรา คำนวณค่า K ได้ต่อไป

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ในการทดลองนี้จำเป็นต้องใช้ DVM ในการวัดศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 2 ขั้วของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ถ้าใช้มาตรวัดแบบเข็ม มาตรจะคิดกระแสไฟฟ้าจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีจนเกิดการเกิดปฏิกิริยา electrolysis ที่ขั้ว ซึ่งจะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าไม่คงที่ โดยทั่วไปขั้วของ DVM จะมีสัญลักษณ์ (+) และ (-) ถ้านำขั้ว cathode ซึ่งเป็นขั้วบวกมาต่อกับขั้วบวกของ DVM และนำ anode ซึ่งเป็นขั้วลบต่อกับขั้วลบของ DVM มาตรวัดจะแสดงศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าบวก ดังนั้นเรา
สามารถทราบว่าขั้วใดในระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีเป็นขั้ว anode หรือ cathode โดยสังเกตเครื่องหมายบนหน้าปัดของ DVM ซึ่งถ้าเครื่องหมายเป็น +
หมายความว่า ขั้ว cathode กำลังต่อกับขั้วบวกของ DVM แต่ถ้าเครื่องหมายเป็น - หมายความว่า ขั้ว anode กำลังต่อกับขั้วบวกของ DVM

26. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 1 ปี 2537 (ประเทศนอร์เวย์)

คำถาม

น้ำแข็งและสารละลาย phenolphthalein ที่ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ ใช้ร่วมกันระหว่างนักเรียน 3 คน หลังจากใช้แล้วให้นำมาไว้ที่เดิมทันที ถ้าอินดิเคเตอร์ใดถูกปนเปื้อน (contaminated) ให้เปลี่ยนขวดใหม่กับผู้คุมสอบ

ของผสมของกรดไขมันไม่อิ่มตัวแบบ monoprotic และ ethyl ester ของกรดไขมันที่อิ่มตัวแบบ monoprotic ซึ่งละลายใน ethanol (โดยสารละลายของของผสมนี้ 2.00 mL ประกอบด้วยกรด และเอสเทอร์ 1.00 กรัม) ของผสมนี้สามารถนำไปไทเทรตเพื่อหาค่า 1. acid number 2. saponification number 3. iodine number สำหรับค่า acid number และค่า saponification number จะนำมาใช้ในการคำนวณหาจำนวน mole ของกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) และเอสเทอร์ที่ปรากฏในสารตัวอย่างหนัก 1.00 กรัม

คำตอบ นักเรียนต้องใช้สารตัวอย่างที่ให้ปริมาณ 12 mL สำหรับการทดลองทั้งหมด ถ้านักเรียนใช้สารตัวอย่างหมดจะไม่ได้รับสารตัวอย่างเพิ่มเติมในการทดลองอีก

1. ค่า acid number หมายถึง มวลของ KOH ในหน่วยมิลลิกรัม ซึ่งใช้พอดีในการทำให้สารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์หนัก 1 กรัมเป็นกลาง (neutralize)
2. ค่า saponification number หมายถึง มวลของ KOH ในหน่วยมิลลิกรัม ซึ่งใช้ในการ saponify ของสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์หนัก 1 กรัม
3. ค่า iodine number หมายถึง มวลของ iodine (I) ในหน่วยกรัม ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์หนัก 100 กรัม

กำหนดค่า มวลอะตอมของ

$$I = 126.90$$

$$O = 16.00$$

$$K = 39.10$$

$$H = 1.01$$

1. การหาค่า acid number

สารเคมีและอุปกรณ์ :

สารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์

สารละลายมาตรฐาน KOH 0.1000 M

อินดิเคเตอร์ (phenolphthalein)

สารละลายผสม ethanol : ether (1:1)

บิวเรต ขนาด 50 mL

ขวดรูปชมพู่ (flask) ขนาด 250 mL 3 ใบ

กระบอกตวง ขนาด 100 mL

ปิเปต ขนาด 2 mL

กรวยแก้ว

วิธีทดลอง ปิเปตสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์ ปริมาณ 2.00 mL ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 mL เติมสารละลายผสมระหว่าง ethanol: ether (1:1) ประมาณ 100 mL จากนั้นเติมอินดิเคเตอร์ จำนวน 5 หยด แล้วทำการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน KOH 0.1000 M

จงคำนวณหาค่า acid number

2. การหาค่า saponification number

สารเคมีและอุปกรณ์ : สารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์
 สารละลายมาตรฐาน KOH ใน EtOH 0.5000 M
 สารละลายมาตรฐาน HCl 0.1000 M
 อินดิเคเตอร์ phenolphthalein
 ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 mL
 ขวดกั่นกลมขนาด 250 mL
 condenser
 บิวเรต ขนาด 50 mL
 ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 mL 3 ใบ
 ปิเปตขนาด 25 mL 10 mL 2 mL
 กรวยแก้ว
 แท่งแก้ว

สำหรับขวดกั่นกลมและ condenser จะเตรียมไว้ให้ในตู้ควัน

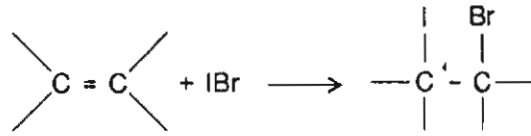
วิธีทดลอง ปิเปตสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์ ปริมาณ 2.00 mL ลงในขวดกั่นกลมขนาด 250 mL จากนั้นให้เติมสารละลายมาตรฐาน KOH ใน EtOH 0.5000 M จำนวน 25.0 mL แล้วทำการ reflux ของผสมนี้ด้วย heating mantle ในตู้ควัน เป็นเวลา 30 นาที (ในการใช้ heating mantle ให้นักเรียนเปิดไปที่หมายเลข 10 เป็นเวลา 7 นาที แล้วให้ลดลงมาเป็นหมายเลข 5) เมื่อ reflux ครบ 30 นาทีแล้ว ให้ปิดเครื่อง heating mantle แล้วนำขวดกั่นกลมขณะร้อนออกจากตู้ควันมาทำให้เย็นด้วยน้ำประปา เมื่อสารละลายเย็นให้เทสารละลายนี้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 mL โดยใช้กรวยแก้ว จากนั้นเติมสารละลาย ethanol : water (1:1) จนถึงขีดบอกปริมาตร

ปิเปตสารละลายที่ได้จากขวดวัดปริมาตร ปริมาณ 10 mL แล้วทำการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน HCl 0.1000 M โดยใช้ phenolphthalein (5 หยด) เป็นอินดิเคเตอร์

จงคำนวณหาค่า saponification number

3. การหาค่า iodine number

สำหรับการทดลองนี้จะใช้ iodobromine ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในกรดไขมันไม่อิ่มตัวดังสมการ



สำหรับปฏิกิริยานี้จะใช้สารละลาย Hanus (เป็นสารละลายของ IBr ในกรดแอซิดิก) เดิมในปฏิกิริยาในปริมาณมากเกินพอ เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ iodobromine ที่เหลือจะทำปฏิกิริยากับ iodide เกิดเป็น I_2 ดังสมการ



ซึ่งปริมาณของ iodine ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา สามารถหาได้โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน thiosulphate

คำเตือน ให้นักเรียนระวังการใช้สารละลาย IBr หากทำหกให้นำสารละลาย thiosulphate ราดลงบน IBr ทันที

สารเคมีและอุปกรณ์ : สารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์
 สารละลาย Hanus 0.2000 M (IBr in AcOH)
 Dichloromethane
 สารละลาย KI ในน้ำกลั่น 15 %
 น้ำกลั่น
 สารละลาย sodium thiosulphate 0.2000 M
 น้ำแป้ง
 ขวดรูปชมพู่ ขนาด 500 mL 3 ใบ
 บิวเรต ขนาด 50 mL
 ปิเปต ขนาด 25 mL และ 2 mL
 กระบอกตวง ขนาด 100 mL และ 10 mL
 แผ่นอะลูมิเนียม (aluminium foil)

วิธีทดลอง ปิเปตสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์ ปริมาณ 1.00 mL ลงในขวดรูปชมพู่ ขนาด 500 mL แล้วเติม dichloromethane ลงไป 10 mL จากนั้นปิเปตสารละลาย Hanus ปริมาณ 25.0 mL ลงในสารละลายตัวอย่างแล้วคลุมขวดรูปชมพู่ด้วย aluminium foil ให้นักเรียนเขียนชื่อปิดไว้บน aluminium foil แล้วนำไปเก็บในที่มืดได้ตู้คว่ำ เป็นเวลา 30 นาที ในระหว่างที่เก็บไว้ได้ตู้คว่ำให้นักเรียนเขย่าขวดรูปชมพู่เป็นครั้งคราว เมื่อครบ 30 นาทีแล้ว ให้นำขวดรูปชมพู่ออกมาเติมสารละลาย KI เข้มข้น 15% ปริมาณ 10 mL แล้วเขย่าให้เข้ากัน เติมน้ำกลั่นปริมาณ 100 mL ลงไป ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย sodium thiosulphate 0.2000 M จนกระทั่งสารละลายเริ่มเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน แล้วเติมน้ำแป้งปริมาณ 3 mL ลงไป ทำการไทเทรตต่อจนกระทั่งสารละลายสีน้ำเงินจางหายไป

จงคำนวณหาค่า iodine number

4. ให้นักเรียนใช้ผลการทดลองที่ได้จากการทดลองที่ 1 และ 2 ทำการคำนวณหาปริมาณของ ester (ในหน่วย mole) ในสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์หนัก 1 กรัม

คำตอบ

นักเรียนนำปริมาตรเฉลี่ยที่ได้จากการไทเทรตในแต่ละการทดลองมาคำนวณ

1) การหา acid number

สมมติให้ปริมาตรเฉลี่ย สารละลาย 0.100 M KOH ที่ใช้ไทเทรตตัวอย่าง 20.4 mL

มวลโมเลกุล KOH = 56.11

mmol ของ KOH ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรด = $0.100 \times 20.4 = 2.04$ mmol

mg ของ KOH ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดในตัวอย่าง 1 g = 2.04×56.11

Acid number = 114.46 mg

(mmol = millimol = 10^{-3} mol สะดวกที่จะใช้กับปริมาตรสารละลายที่เป็น mL และมวลสารที่เป็น mg)

2) การหา Saponification number

ในการทดลองนี้ สมมติให้ใช้ปริมาตร 0.100 M HCl ในการไทเทรต 17.3 mL

mmol KOH ทั้งหมดที่เดิม = $0.5000 \times 25.0 = 12.50$ mmol

mmol HCl ที่พอดีกับ KOH ที่เหลือจากปฏิกิริยา Saponification

$$= (0.1000 \times 17.3) \times \frac{50}{10} = 8.65 \text{ mmol}$$

ดังนั้น mmol KOH ที่ใช้สำหรับปฏิกิริยา Saponification = $12.50 - 8.65 = 3.85$ mmol

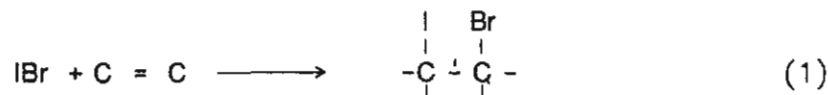
mg ของ KOH ที่ใช้สำหรับปฏิกิริยา Saponification

$$= 3.85 \times 56.11 = 216.0 \text{ mg}$$

Saponification number = 216.0

3) การหา Iodine number

สมมติให้ปริมาตรของสารละลาย 0.2000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ไทเทรต 33.1 mL
 IBr จากสารละลาย 0.2000 M Hanus เข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่

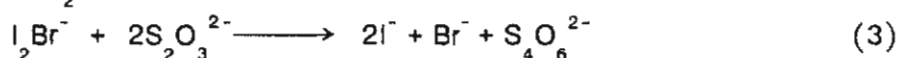


IBr ที่เหลือทำปฏิกิริยากับ I^- จาก KI ได้ไอโอดีน I_2Br^-



(ที่เหลือ)

ไทเทรต I_2Br^- กับโซเดียมไธโอซัลเฟต



$$\text{จาก (2) และ (3) : } \frac{\text{mmol } \text{I}_2\text{Br}^-}{\text{mmol } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{2}$$

$$\text{mmol } \text{I}_2\text{Br}^- = \text{mmol } \text{IBr} = \frac{1}{2} \text{mmol } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \frac{1}{2} (0.2000 \times 33.1)$$

$$= 3.31 \text{ mmol}$$

$$\therefore \text{mmol } \text{IBr} \text{ ที่เข้าทำปฏิกิริยารวมตัวกับพันธะคู่} = (0.2000 \times 25.0) - 3.31 \text{ mmol}$$

$$= 5.00 - 3.31 = 1.69 \text{ mmol}$$

$$\text{mg I ที่เข้าทำปฏิกิริยารวมตัวทั้งหมด} = 1.69 \times 126.9 = 214.5 \text{ mg}$$

$$\% \text{ I ที่เข้าทำปฏิกิริยาในตัวอย่าง} = \frac{214.5 \times 100}{500 \text{ mg}} = 42.9 \%$$

$$\therefore \text{Iodine number} = 42.9 \%$$

4) ให้ใช้ผลจาก 1) และ 2) หาจำนวน mol ของเอสเทอร์ในสารผสมกรดและเอสเทอร์

จำนวน 1 g

$$\text{จำนวน mol ของเอสเทอร์} = \text{จำนวน mol กรดที่แยกออกจากเอสเทอร์}$$

$$= \text{จำนวน mol KOH ทั้งหมดที่ใช้} - \text{จำนวน mol ของกรดไม่อิ่มตัวในตัวอย่าง}$$

$$= 3.85 \times 10^{-3} - 2.04 \times 10^{-3} = 1.81 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{จำนวน mol ของเอสเทอร์ในตัวอย่าง 1 g} = 1.81 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

1. การไทเทรต

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ค่า Acid Number.....

2. การไทเทรต

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ค่า Saponification Number.....

3. การไทเทรต

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ค่า Iodine Number.....

4. จำนวนโมลของเอสเทอร์ในสารตัวอย่างกรดและเอสเทอร์หนัก 1 กรัม

.....

ตารางที่ 26 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีอินทรีย์ ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์
สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี ผู้วิเคราะห์ ธนิต พิวันนัม

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
จากตัวอย่างของผสมของกรดไขมันไม่อิ่มตัวซึ่งมีทั้งรูปอิสระและรูป ethyl ester กำหนดให้ทำการทดลองหา (1) acid number (2) saponification number และ (3) iodine number จากนั้นใช้ข้อมูลจาก (1) และ (2) คำนวณหาปริมาณเอสเตอร์	ไม่มี	บางส่วน (2) คือ การไตเตรท ส่วนอื่นไม่ปรากฏในหลักสูตร	เคมีอินทรีย์ เช่น Morrison & Boyd	1. เคมีของกรดไขมันทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว รวมทั้งการเกิดเอสเตอร์ 2. ปฏิกิริยา saponification ที่เกิดกับเอสเตอร์และปฏิกิริยาที่ halogen ทำกับพันธะคู่ของกรดไขมัน พร้อมทั้งทราบวิธีหาค่า iodine number 3. การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับ acid-base titration และ titration ในระบบอื่นๆ	ทักษะในการใช้สูตร การใช้อินดิเคเตอร์ในกระบวนการไตเตรท	เมื่อทำการทดลองเสร็จแล้ว 1. Acid number หาได้จาก KOH ที่ใช้ในการไตเตรท 2. Saponification number หาได้จาก KOH ที่ใช้ทำปฏิกิริยา ในกรณีนี้หา KOH ที่เหลือโดยไนเตรทกับ HCl 3. Iodine number หาได้จากปริมาณ I ทั้งหมดที่เข้าทำปฏิกิริยา แล้วคิดเป็น %

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ บทเลขที่จัดทำโดยสสวท. สำหรับข้อนี้มีความชัดเจนมากเพราะได้แสดงวิธีคำนวณไว้อย่างละเอียดและเข้าใจง่าย โปรดดูเฉลยที่อยู่พร้อมทั้งโจทย์ในเล่มนี้

27. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2537 (ประเทศนอร์เวย์)

คำถาม

Volumetric Determination of Bromide by Back-titration with Thiocyanate -After Precipitation with Silver Ions in Access (การหาปริมาณโบรไมด์ด้วยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ กับสารละลายไซโอไอโซยานาตหลังจากตกตะกอนด้วยซิลเวอร์ไอออนที่มากเกินไป)

สิ่งที่นักเรียนควรระวัง

นักเรียนจะต้องคำนึงถึงเรื่องของตัวเลขนัยสำคัญที่มีผลต่อการทดลอง

นักเรียนจะต้องทำการทดลองการวิเคราะห์โดยใช้สารละลายตัวอย่าง silver nitrate และ potassium thiocyanate ที่จัดไว้ให้เท่านั้น หากนักเรียนใช้หมดจะไม่ได้รับเพิ่มเติม

นักเรียนจะได้รับปิเปตขนาด 25 mL เพียง 1 อัน

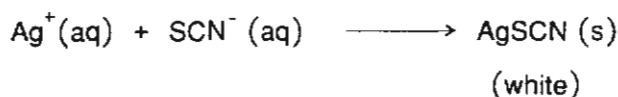
หลักการ

โบรไมด์จะตกตะกอนในรูปของซิลเวอร์โบรไมด์ได้ภายหลังจากการเติมซิลเวอร์ไอออน ที่มากเกินไปลงปดังสมการ

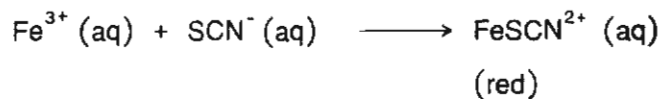


ปริมาณของซิลเวอร์ไอออนที่เกิน จะทำปฏิกิริยากับสารละลาย thiocyanate ที่ทราบ ความเข้มข้นที่แน่นอน (ค่าความเข้มข้นของ thiocyanate ได้จากการเทียบมาตรฐานที่ทำมาก่อนหน้านี้แล้ว)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตระหว่างซิลเวอร์ไอออนที่เกินกับสารละลาย thiocyanate ได้ผลผลิตเป็นตะกอนของ silver thiocyanate ดังสมการ



สารละลายของ Fe (III) ที่เดิมเป็นอินดิเคเตอร์ในปฏิกิริยา จะมีสีแดงเมื่อถึงจุดสมมูล (equivalence point)



a. วิธีทดลอง

นักเรียนจะได้รับขวดสีน้ำตาลที่มีจุกเกลียว ขนาดปริมาตร 0.5 L ซึ่งบรรจุสารละลาย potassium thiocyanate ที่มีความเข้มข้นประมาณ 0.08 M และจะได้รับขวดสีน้ำตาลที่มีจุกเกลียว ขนาดปริมาตร 0.25 L ซึ่งบรรจุสารละลาย silver nitrate เข้มข้น 0.1000 M สำหรับความเข้มข้น ที่ถูกต้องของ potassium thiocyanate

i. การหา bromide ในสารละลายตัวอย่าง

จากสารละลายตัวอย่าง bromide ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 mL เติมน้ำจนถึงขีดบอกปริมาตร

ปิเปตสารละลายตัวอย่างที่เตรียมได้ ครั้งละ 25.00 mL ลงในขวดรูปชมพู่ จำนวน 3 ขวด เติมกรดไนตริก เข้มข้น 6 M ประมาณ 5 mL (โดยใช้กระบอกตวง) ลงในขวดรูปชมพู่ทั้งสาม

ปิเปตสารละลาย ซิลเวอร์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนปริมาณ 25.00 mL และเติม Fe(III) indicator (IND) ประมาณ 1 mL (ใช้กระบอกตวง) ลงในขวดรูปชมพู่ทั้งสาม

จากนั้นทำการไทเทรตสารละลายทั้งสามขวดด้วยสารละลาย potassium thiocyanate จนถึงจุดยุติ โดยสังเกตจากการที่สารละลาย(รวมทั้งตะกอนที่เกิดขึ้น) มีสีน้ำตาลอ่อนที่อยู่ตัว (very faint brownish) ในระหว่างการไทเทรตที่ใกล้ถึงจุดยุติจะต้องเขย่าขวดอย่างแรงและล้างขอบขวดด้วยน้ำกลั่น สีของจุดยุติควรจะเสถียรอย่างน้อย 1 นาที

II. การเทียบมาตรฐานสารละลาย (standardisation) ของสารละลาย potassium thiocyanate

ปิเปตสารละลาย silver nitrate ปริมาณ 25.00 mL ลงในขวดรูปชมพู่ เติมกรดไนตริกเข้มข้น 6 M ประมาณ 5 mL และสารละลาย Fe(III) อินดิเคเตอร์ ประมาณ 1 mL จากนั้นให้เติมน้ำกลั่นอีก 25 mL (โดยใช้กระบอกตวง)

ไทเทรตสารละลายข้างต้นด้วยสารละลาย thiocyanate จนถึงจุดยุติตามวิธีที่ให้ไว้ใน
จงคำนวณหาค่าความเข้มข้นของ potassium thiocyanate ในหน่วย mole/litre
และคำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารละลาย bromide ในหน่วย กรัม/ลิตร

กำหนดให้มวลอะตอมของ Br = 79.90

b. แบบฝึกหัด

ที่จุดสมมูล สารละลายอิ่มตัวด้วย AgBr. และ AgSCN จงคำนวณความเข้มข้นในหน่วย molar (M) ของ free Br⁻ (ส่วนที่ไม่ตกตะกอน) ในสารละลายนี้

$$\text{กำหนดค่า } K_{sp}(\text{AgBr}) = 5.00 \times 10^{-13}$$

$$K_{sp}(\text{AgSCN}) = 1.00 \times 10^{-12}$$

ในการคำนวณไม่ต้องคำนึงถึงผลของ pH และ Fe(III) ที่มีอยู่ในสารละลาย

หมายเหตุ ในกระดาษคำตอบนักเรียนควรแสดงวิธีการคำนวณของการได้มาของคำตอบด้วย

a)

i. การไทเทรตหาปริมาณ bromide

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ii. การไทเทรตหาปริมาณ thiocyanate

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ความเข้มข้นของ สารละลาย KSCN =
(โมลต่อลิตร)

ความเข้มข้นของ สารละลาย bromide ในหน่วย กรัม/dm³
.....

b)

คำตอบ

- a) การเทียบหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไทโอไซยาเนต

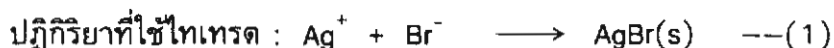
สมมติให้ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลายมาตรฐานไทโอไซยาเนตที่ใช้ไทเทรต 31.21 mL

$$M_{\text{KSCN}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{\text{mmol}}{\text{ML}} = \frac{(0.1000)(25.00)}{31.21} = 0.08010 \text{ mol L}^{-1}$$

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไทโอไซยาเนต 0.08010 M

การหาปริมาณโบรไมด์ในตัวอย่าง

ให้ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย KSCN ที่ใช้ 18.80 mL



จำนวน mol Br^- ในตัวอย่าง

= จำนวน mol รวมของ Ag^+ - จำนวน mol Ag^+ ที่พอดีกับไทโอไซยาเนต

$$= [(0.100 \times 25.00) \times 10^{-3} - (0.08010 \times 18.80) \times 10^{-3}] \times \frac{250}{25} \text{ mol}$$

$$\text{มวล } \text{Br}^- \text{ ในตัวอย่าง} = (2.50 - 1.51) \times 10^{-3} \times \frac{250}{25} \times 79.9 \text{ g}$$

$$= 0.791 \text{ g}$$

$$\text{มวลโบรไมด์ในตัวอย่าง} = 0.791 \text{ g}$$

- b) เนื่องจากมี unknown 3 ตัว :
- Ag^+
- ,
- SCN^-
- ,
- Br^-
- จึงต้องใช้สมการแก้โจทย์

3 สมการเป็นอย่างน้อย

$$\text{สมการสมดุลมวล} : [\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-] \quad \text{--- (1)}$$

$$(\text{หรือสมการสมดุลประจุ} : [\text{H}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-])$$

ซึ่งที่ pH 7 สมการสมดุลมวลและสมดุลประจุเหมือนกันเพราะ $\text{pH} = \text{pOH}$

สมการผลคูณการละลาย

$$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1.00 \times 10^{-12} \quad \text{--- (2)}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5.00 \times 10^{-3} \quad \text{--- (3)}$$

$$\text{จาก (2) } [\text{Ag}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-12}}{\text{SCN}} \quad \text{--- (4)}$$

$$\text{แทนลงใน (3)} : \frac{1.00 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} [\text{Br}^-] = 5.00 \times 10^{-13} \quad \text{--- (5)}$$

และ (1)

$$\frac{1.00 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-] \quad \text{--- (6)}$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{5.00 \times 10^{-13}}{1.00 \times 10^{-12}} [\text{SCN}^-] \quad \text{--- (7)}$$

$$\text{แทนลงใน (6)} : \frac{1.00 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = \frac{[\text{SCN}^-] + 5.00 \times 10^{-13}}{1.00 \times 10^{-12}} [\text{SCN}^-]$$

$$\frac{1.00 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 0.5 [\text{SCN}^-]$$

$$1.00 \times 10^{-12} = 1.5 [\text{SCN}^-]$$

$$[\text{SCN}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-12}}{1.5} = 8.16 \times 10^{-7} \text{ M}$$

แทน $[\text{SCN}^-]$ ลงใน (5)

$$[\text{Ag}^+] \times 8.16 \times 10^{-7} = 1.00 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.23 \times 10^{-6} \text{ M}$$

แทนลงใน (1)

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] - [\text{SCN}^-]$$

$$[\text{Br}^-] = 1.23 \times 10^{-6} - 8.16 \times 10^{-7} = 4.14 \times 10^{-7} \text{ M}$$

หรือถ้าแทนลงใน (3)

$$[\text{Br}^-] = \frac{5.00 \times 10^{-3}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5.00 \times 10^{-3}}{1.23 \times 10^{-6}} = 4.07 \times 10^{-7} \text{ M}$$

(คำตอบทั้งสองแตกต่างกันเล็กน้อย)

ตารางที่ 27 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์
สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนกริกกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. ให้หาปริมาณ โบรไมด์โดย การตกตะกอนด้วย ซิลเวอร์ ไนเตรดที่มากเกินไปแล้ว ทำ back titration หาปริมาณ ซิลเวอร์ที่เกินด้วย ไฮโอไซ- บานตามมาตรฐาน ซึ่งทราบ ความเข้มข้นจากการเทียบ มาตรฐานมาก่อนแล้ว	ไม่มี	2	1. สุกชัย ใช้เทียมวงศ์ ปฏิบัติการเคมี ปริมาณวิเคราะห์ 2. Skoog & West, Fundamentals of Analytical Chemistry	1. ปริมาณสัมพัทธ์ของสาร ที่เข้าทำปฏิกิริยา เพื่อใช้ ในการคำนวณ 2. สมการดุลมวล (mass balance) และสมการดุล ประจุ (charge balance) ค่า Ksp ของตะกอน เพื่อใช้ในการแก้สมการ 3. เลขนัยสำคัญ	1. ความชำนาญในการใช้ อุปกรณ์สำหรับการไทเทรต 2. การสังเกตจุดยุติที่ถูกต้อง (การดูสีของสารละลายขณะ ที่มีตะกอนรวมอยู่ด้วย) 3. ตะกอนซิลเวอร์โบรไมด์ (หรือซิลเวอร์ไฮไดรด์ชนิด อื่นๆ) มีความไวต่อแสง ตะกอนที่ได้จะมีสีคล้ำลงเมื่อ ตั้งทิ้งไว้นาน	1. ใช้ความรู้ทางด้านปริมาณสัมพันธ์เพื่อ คำนวณหาความเข้มข้นของไฮโอไซ- บานและปริมาณของ โบรไมด์โดยใช้ ปฏิกิริยาเคมีที่โจทย์กำหนดให้ และ 2. ปริมาตรที่ได้จากการทดลองใช้สมการ ดุลมวลและสมการดุลประจุ และสมการ ค่า Ksp เพื่อหาคำตอบ
2. ให้คำนวณหาปริมาณของ Br ⁻ ส่วนที่ไม่ตกตะกอน เมื่อ อยู่ในสารละลายอิ่มตัวด้วย AgBr และ AgSCN	ไม่มี	2			หมายเหตุ เลขที่มีในหนังสือ มีข้อผิดพลาดอาจเนื่อง จากการพิมพ์ บรรทัดที่ 6: [SCN ⁻] ที่ถูกต้องเป็น [SCN] ²⁻ บรรทัดที่ 7: [SCN] ต้องเท่ากับรากที่สอง ของค่าที่แสดงไว้จึงจะ = 8.16×10^{-7} บรรทัดที่ 8: แทน [SCN] ลงใน (2) ไม่ใช่ (5)	

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ จากปฏิบัติการเคมีที่โจทย์กำหนดให้ นักเรียนจะต้องสังเกตว่าที่จุดยุติเกิดสารที่มีลักษณะเช่นไร เป็นตะกอนหรือสารละลาย หรือถ้ามีทั้งทั้งสองชนิดจะดูสีของสารใดเพื่อ
จะได้ไม่สับสน ซึ่งทำได้โดยตั้งทิ้งไว้สักครู่เพื่อให้ตะกอนแยกตัวออกจากสารละลายเพื่อสังเกตสีได้ชัดเจน และเนื่องจากตะกอนซิลเวอร์โบรไมด์ไวต่อแสง ดังนั้นใน
การทดลองควรทำที่ละขวด ไม่ควรทำให้เกิดตะกอนทิ้งไว้นานจะสังเกตจุดยุติยาก

28. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

การวิเคราะห์สารผสมที่ประกอบไปด้วยสารเชิงซ้อนของ Co(III)

การเตรียมสารเชิงซ้อนของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ ในห้องปฏิบัติการมักจะมีสาร $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ปนอยู่ด้วยในปริมาณพอควร

การทดลองนี้ นักเรียนต้องหาปริมาณ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ ในสารตัวอย่างที่มี $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ผสมอยู่เท่านั้น โดยใช้การแลกเปลี่ยนไอออนบนวกรเรซิน (resin) ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนบนวกรเป็นชนิด polystyrene ชนิดกรดแก่ซึ่งมีหมู่ $-\text{SO}_3\text{H}$ ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนกับ H^+ สารละลายที่มี M^{n+} 1 โมลทำปฏิกิริยากับเรซินเรซินจะปล่อย H^+ n โมลออกมา ในการทดลองนี้สารละลายที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนของสารเชิงซ้อนโคบอลต์ ที่มีประจุบวกทั้งสองไอออนจะนำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH

การเตรียมเรซินสำหรับใช้แลกเปลี่ยนไอออนบวก

นักเรียนได้รับเรซินเปียกจำนวน 10 กรัม ในรูปของ H^+ นักเรียนต้องทำการล้างเรซินตามขั้นตอนต่อไปนี้เพื่อกำจัดกรดอิสระ (free acid)

1. ถ่ายเรซินจากภาชนะที่ได้รับลงในบีกเกอร์ขนาด 250 cm^3 โดยการใช้น้ำประมาณ 50 cm^3 จะลงมาให้หมด ทั้งให้เรซินนอนกันสัก 2 - 3 นาที
2. รินสารละลายกรดคอนบนของเรซิน ลงในบีกเกอร์น้ำทิ้ง (waste beaker) ระวังอย่าให้เรซินไหลตามลงมา จากนั้นล้างเรซินด้วยน้ำกลั่นครั้งละ 20 cm^3 หลาย ๆ ครั้ง และทดสอบสารละลายที่ล้าง โดยจุ่มปลายแท่งแก้วลงในสารละลาย และทดสอบสารละลายที่ปลายแท่งแก้วด้วยกระดาษวัด pH จนกระทั่งสารละลายมี pH ประมาณ 5 ในการล้างเรซินนี้ไม่ควรใช้น้ำเกินกว่า 200 cm^3
3. รินน้ำเหนือเรซินทิ้งจนเกือบหมด โดยให้เหลือเพียงปิ่มเรซินเท่านั้น

* ข้อควรระวัง ให้ทิ้งสารละลายคอนบนของเรซินทั้งหมดที่ชะล้างออกมาลงในขวดน้ำทิ้งที่ปิดฉลากว่า "acid waste" ห้ามทิ้งลงในอ่างน้ำ และอย่าปล่อยให้เรซินแห้งเด็ดขาด

การเตรียมและการเทียบมาตรฐานสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.0125 M

4. เตรียมสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.0125 M จำนวน 250 cm³ โดยการเจือจางสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.012 M ด้วยน้ำกลั่นและใช้ขวดวัดปริมาตร
5. ไทเทรตสารละลาย NaOH ที่เจือจางในข้อ 1 ครั้งละ 25.00 cm³ ด้วยสารละลายมาตรฐาน HCl เข้มข้น 0.01253 M ที่นักเรียนได้รับ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาเลอินเป็น indicator และให้ทำมากกว่า 1 ครั้ง

ขั้นตอนการวิเคราะห์

นักเรียนได้รับสารละลาย HCl เข้มข้น 0.005000 M ปริมาตรมากกว่า 40 cm³ เล็กน้อย สารละลายกรดนี้มีสารเชิงซ้อนผสมของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ และ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ อยู่ 0.2000 กรัมต่อ 40.00 cm³

6. ใช้ปิเปตกระเปาะแก้วปิเปตสารละลายเชิงซ้อนของโคบอลต์ ที่ผสมในกรด (ข้างต้น) จำนวน 25 cm³ ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 cm³ (บีกเกอร์หมายเลข 1) เติมน้ำลงไปประมาณ 25 cm³
7. ใช้ช้อนพลาสติกตักเรซินเปียกประมาณครึ่งหนึ่งของเรซินเปียกที่เตรียมไว้ (ประมาณ 5 กรัม) ใส่ในสารละลายเชิงซ้อน Co(III) และตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 5 นาที เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและปล่อย H⁺ ออกมาจากเรซิน นักเรียนควรแกว่งบีกเกอร์เบา ๆ เป็นครั้งคราวเพื่อให้กระบวนการการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดได้เร็วขึ้น
8. เทสารละลายกรดที่เกิดขึ้นลงในบีกเกอร์ขนาด 250 cm³ (บีกเกอร์หมายเลข 2) และล้างเรซินในบีกเกอร์หมายเลข 1 ด้วยน้ำกลั่นประมาณ 20 cm³ เทน้ำตอนบนรวมกับสารละลายกรดในบีกเกอร์หมายเลข 2 พยายามอย่าทำให้เรซินไหลลงมารวมด้วย จะสังเกตได้ว่าสารละลายมีสีจางลงมากซึ่งหมายถึงว่าสารเชิงซ้อนโคบอลต์ส่วนใหญ่ได้เกาะกับเรซินแล้ว นักเรียนต้องกำจัด Co(III) ที่เหลือทั้งหมด จากสารละลายโดยใช้เรซินที่ยังไม่ได้ใช้
9. เติมเรซินที่เหลือส่วนใหญ่ (ประมาณ 4 กรัม) ลงในสารละลายในบีกเกอร์หมายเลข 2 และตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 5 นาที เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบวกและปล่อย H⁺ เพิ่มขึ้น เมื่อกระบวนการนี้เสร็จสมบูรณ์แล้ว สารละลายควรจะมีไม่มีสี ถ้ายังมีสีอยู่ให้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนและทำการล้างซ้ำ โดยใช้เรซินที่เหลือส่วนสุดท้าย (ประมาณ 1 กรัม) (นักเรียนอาจจะไม่ได้ทิ้งให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนนานพอก็ได้)
10. กรองเรซินจากทั้งสองบีกเกอร์ผ่านกระดาษกรองที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่นเรียบร้อยแล้วและรวบรวมสิ่งกรองในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 cm³ จะล้างเรซินด้วยน้ำปริมาตรน้อย ๆ หลาย ๆ ครั้ง อย่างระมัดระวัง ลงในขวดวัดปริมาตร โดยระวังอย่าให้ถึงขีดบอกปริมาตร นำเอากรวยกรองออก จากนั้นปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

11. นำสารละลายกรดนี้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH 25.00 cm³ ไว้แล้ว ให้ทำซ้ำอีกหนึ่งครั้ง หรือมากกว่า

จงคำนวณจำนวนโมลของ H⁺ ที่ปล่อยออกมาจากเรซินโดยสารเชิงซ้อนผสม Co(III) 25 cm³ และรายงานปริมาณร้อยละ (โดยน้ำหนัก) ของ [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ ในตัวอย่างที่ได้รับ

มวลอะตอม Co = 58.93 กรัม/โมล

N = 14.01 กรัม/โมล

H = 1.01 กรัม/โมล

Cl = 35.45 กรัม/โมล

O = 16.00 กรัม/โมล

คำตอบ

การเทียบมาตรฐานของสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.0125 M

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน HCl ในขวด	=	0.01253	M
---	---	---------	---

จำนวนครั้งที่ไทเทรต	1	2	3
ปริมาตร NaOH	25	25	25 cm ³
ปริมาตรเริ่มต้น	13.60	17.40	10.35 cm ³
ปริมาตรสุดท้าย	37.75	41.50	34.45 cm ³
ปริมาตรสารละลายมาตรฐาน HCl	24.15	24.10	24.10 cm ³

ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลายมาตรฐาน HCl = $24.12 \text{ cm}^3 \pm 0.03 \text{ cm}^3$ ($\pm 0.12\%$ ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์)

การคำนวณ

$$\begin{aligned}
 [\text{NaOH}] &= (0.01250 \text{ mol/dm}^3) (24.12 \text{ cm}^3) / (25.00 \text{ cm}^3) \\
 &= 0.01026 \text{ mol/dm}^3
 \end{aligned}$$

ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของ NaOH	=	0.01206	M
---------------------------------	---	---------	---

ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง Cobalt complex ที่ใช้สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน : 25 cm³

จำนวนครั้งที่ไทเทรต	1	2	3
ปริมาตรเริ่มต้น	26.25	16.10	3.80 cm ³
ปริมาตรสุดท้าย	48.50	38.40	26.20 cm ³
ปริมาตรสารละลายกรดที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออน	22.25	22.30	22.40 cm ³

การคำนวณ

ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลายกรด = 22.32 cm³ $\pm$ 0.06 cm³ ($\pm$ 0.25% ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์)

$$[\text{H}^+ \text{ ในขนาดขนาด } 100 \text{ cm}^3] = \frac{(0.01206 \text{ mol NaOH/dm}^3) (25.00 \text{ cm}^3)}{(22.32 \text{ cm}^3)}$$

$$= 0.01351 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{จำนวนโมล H}^+ \text{ ทั้งหมด} = \frac{(0.01351 \text{ mol/dm}^3) (100.0 \text{ cm}^3)}{(1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3)}$$

$$= 1.357 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{จำนวนโมล H}^+ \text{ ที่มีอยู่แล้วในสารละลายตัวอย่าง} = \frac{(0.00500 \text{ mol/dm}^3) (25.00 \text{ cm}^3)}{(1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3)}$$

$$= 1.250 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

จำนวนโมล H⁺ ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออน

$$= 1.351 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.250 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$= 1.226 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ให้ X = มวลของ [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ ในสารละลายตัวอย่างโคบอลต์ 25.00 cm³

มวลของผสมที่ได้แลกเปลี่ยนไอออน = (25.00 cm³/40 cm³)(0.2000 g)

$$= 0.1250 \text{ g}$$

ดังนั้น มวล $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ในสารละลายตัวอย่าง = $(0.1250 - X) \text{ g}$
 จำนวนโมล H^+ ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนของ
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ = $2(X \text{ g})/261.00 \text{ g/mol}$
 = $0.007663 \times \text{mol}$
 จำนวนโมล H^+ ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนของ
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ = $3(0.1250 - X) \text{ g}/267.50 \text{ g/mol}$
 = $(0.001402 - 0.011214X) \text{ mol}$
 นั่นคือ $0.007663X + (0.001402 - 0.011214X)$ = 0.001226
 X = 0.04956 g
 $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ = $100 (0.04956 \text{ g}/0.1250 \text{ g})$
 = $39.6 \% \text{ w/w}$
 (5 คะแนน สำหรับการคำนวณที่ถูกต้อง)

ค่า % เกล็ดของ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ ในสารละลายตัวอย่าง = $39.6 \% \text{ w/w}$
--

ตารางที่ 28 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย
สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้/ในตำรา	ความรู้ที่ ต้อง เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้ อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการ ได้รับคำตอบ
หาปริมาณของ $\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}_2$ ที่มี $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ ผสมอยู่ โดยการแลกเปลี่ยนไอออน(ใช้ เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก ในรูป H^+) แล้วไทเทรตหา H^+ ที่หลุดออกจากเรซิน	ไม่มี	ไม่ระบุ	เคมีวิเคราะห์	1. หลักการเรื่องการแลกเปลี่ยนไอออน 2. การไทเทรตกรด-เบส	การใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน	1. ไทเทรตเทียบมาตรฐานสารละลาย NaOH 2. แทนที่ H^+ ในเรซินด้วยไอออนบวก เชิงซ้อนของ Co^{3+} 3. ไทเทรตหา $[\text{H}^+]$ ที่ถูกแทนที่

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ข้อสอบยากปานกลาง ต้องอาศัยทักษะในการทดลองพอสมควร

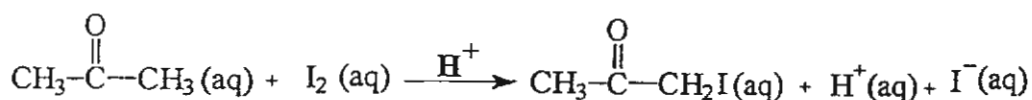
29. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 1 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

การศึกษาจลนพลศาสตร์ (kinetic study) ของปฏิกิริยาระหว่างอะซีโตนและไอโอดีนที่เป็นสารละลายในน้ำ (aqueous solution)

บทนำ

ปฏิกิริยาระหว่างอะซีโตนและไอโอดีนในสารละลายในน้ำซึ่งใช้ H^+ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ในการทดลองนี้เป็นการวัดจลนพลศาสตร์ (kinetic) ของการเติมไอโอดีนเพื่อหาอัตราเร็วของปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วของการสูญเสีย $I_2(aq)$ ดังแสดง

$$Rate = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[CH_3COCH_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

เมื่อ H^+ คือตัวเร่งปฏิกิริยา.

ในการหาค่าคงที่อัตราเร็ว (k) และอันดับของปฏิกิริยา x , y และ z จึงวัดอัตราเร็วเริ่มต้น (initial rate) ของปฏิกิริยา

$$Initial\ rate = k[CH_3COCH_3]_0^x [I_2]_0^y [H^+]_0^z$$

เมื่อ $[]_0$ คือความเข้มข้นตั้งต้นของอะซีโตน, I_2 และ H^+ ตามลำดับ.

ถ้าวัดอัตราเร็วเริ่มต้นเมื่อใช้สารตั้งต้นความเข้มข้นต่าง ๆ กัน จะสามารถหาอันดับของสารตั้งต้นแต่ละชนิดได้

สามารถหาอัตราเร็วเริ่มต้นได้โดยการวัดความเข้มข้นที่ลดลงของ $I_2(aq)$ ในช่วงเวลาสั้น ๆ (7.0 นาที หลังจากเริ่มต้นปฏิกิริยาในการทดลองนี้) หยุดปฏิกิริยาโดยการเติมสารละลายโซเดียมอะซีเตต หลังจาก 7.0 นาที อะซีเตตไอออนจะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับ H^+ ได้กรดอะซีติก ทำให้ความเข้มข้นของ H^+ ลดลงปฏิกิริยาจึงหยุดลงเพราะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหลืออยู่

เนื่องจากการหยุดปฏิกิริยานี้ไม่เป็นการหยุดแบบถาวร จึงต้องไทเทรตทันทีหลังจากการเติมสารละลายโซเดียมอะซีเตต

I_2 (aq) ที่เหลืออยู่ หาได้โดยการไทเทรตกับ $Na_2S_2O_3$. เมื่อเข้าใกล้จุดยุติสารละลายจะมีสีเหลืองอ่อน เติมน้ำแฉ่งและไทเทรตต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป

อุปกรณ์

1. ขวดรูปกรวยมีจุกขนาด 250 mL	5
2. ขวดรูปกรวยขนาด 125 mL	3
3. บิวเรต 25 mL	1
4. บีเปต 5 mL	4
5. บีเปต 10 mL	3
6. ลูกยางพร้อม tip	1
7. บีกเกอร์ขนาด 100 mL	1
8. บีกเกอร์ขนาด 50 mL	3
9. บีกเกอร์ขนาด 250 mL (คิดจลาบ waste disposal)	1
10. กระบอกตวงขนาด 10 mL	1
11. ขวดน้ำกลั่นพลาสติก 500 mL (wash bottle)	1
12. นาฬิกาจับเวลา	1
13. ปากกา	1
14. กระดาษคิปปาย	1

สารเคมี

1. สารละลายไอโอดีนใน 0.4 M KI	80 mL
2. 0.100 M aq. HCl	50 mL
3. 0.50 M aq. CH_3COONa	80 mL
4. สารละลายมาตรฐาน 0.02xxx M $Na_2S_2O_3$ (aq)	200 mL
(ความเข้มข้นที่แน่นอนจะประกาศเมื่อเริ่มต้นการทดลองที่ 1)	
5. อะซีโตนในน้ำ (50% โดยปริมาตร)	50 mL
(ความหนาแน่นของอะซีโตนบริสุทธิ์; 0.787 g/mL, MW. = 58.08)	
6. น้ำแฉ่ง 7 mL	

การใช้นาฬิกาจับเวลา

A = ปุ่ม Mode (ขวาล่าง)

B = ปุ่ม Start/Stop (ขวาบน)

C = ปุ่ม Split/Reset button (บนซ้าย)

Mode ตั้งไว้เรียบร้อยแล้ว ห้ามกดปุ่ม A

1. ตรวจสอบว่าแสดงอยู่ที่เลข 0.0000 ถ้าไม่เป็นดังนี้แจ้งผู้ควบคุม
2. เริ่มจับเวลา กด B
3. หยุดปฏิกิริยา กด B
4. เริ่มใช้นาฬิกาจับเวลาใหม่ กด C

วิธีทดลอง

A. การเทียบมาตรฐานสารละลายไอโอดีน (Standardization of Iodine Solution)

1. เปิดสารละลายไอโอดีน 5.00 mL ลงในขวดรูปกรวยที่สะอาดขนาด 125 mL
2. เติมน้ำกลั่น 10 mL โดยใช้กระบอกตวง
- 3.ไทเทรตไอโอดีนด้วยสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟตมาตรฐานเข้มข้น 0.02xxx M จนกระทั่งสีของสารละลายเป็นสีเหลืองอ่อน อย่าไทเทรตมากเกินไปจนสารละลายใส
4. เติมน้ำแข็ง 3 - 4 หยด และไทเทรตต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป
5. บันทึกปริมาตรตั้งต้นและปริมาตรสุดท้ายของสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต และปริมาตรที่ใช้ลงในกระดาษคำตอบ.
6. ไทเทรตซ้ำที่จำเป็น ถ้ามีเวลาทำ 2 หรือ 3 ครั้ง (คือทดลอง ข้อ 1 ถึง 5)
7. เขียนปริมาตรของสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตลงในกระดาษคำตอบ เพื่อนำไปคำนวณ
8. คำนวณความเข้มข้นของไอโอดีน.

B. การศึกษาจลนพลศาสตร์ (kinetic study) ของปฏิกิริยาระหว่างอะซีโตนและไอโอดีนที่เป็นสารละลายในน้ำ (aqueous solution)

1. คิดป้ายขวดรูปกรวยมีถูกโดยเขียนฉลากขวดหมายเลข I, II, III และ IV.
2. ในแต่ละขวด เติมน้ำกลั่น, 0.100 M HCl และอะซีโตน 50% โดยใช้ปริมาตรดังแสดงในตารางข้างล่างนี้

ปิดจุดทันทีหลังจากการเติมสารละลายอะซีโตน

ขวดหมายเลข.	ปริมาตร (mL)		
	น้ำ	0.100 M HCl	อะซีโตน 50%
I	5.00	5.00	5.00
II	0.0	5.00	5.00
III	0.0	5.00	10.00
IV	0.0	10.00	5.00

3. ตวง 0.50 M aq. CH_3COONa จำนวน 10 mL ด้วยกระบอกตวง.
4. ตั้งนาฬิกาให้แสดงเป็น 0.0000
5. ปิเปตสารละลายไอโอดีน 5.00 mL ลงในขวดรูปกรวยมีจุกหมายเลข I.
เริ่ม จับเวลาทันทีที่ตั้งแต่หยดแรกของการเติมสารละลายไอโอดีน
6. ปิดจุกขวดและแกว่งตลอดเวลา
7. ก่อนถึง 7.0 นาที ขยับจุกขวดให้หลวมเตรียมไว้ให้พร้อม พอถึง 7.0 นาที เทสารละลายโซเดียมอะซิเตด (จากข้อ 3) 10 mL ลงไปในขวดทำปฏิกิริยาทันที เขย่าให้เข้ากันดี
8. โทเทรทไอโอดีนที่เหลืออยู่ด้วยสารละลายมาตรฐานโซอิลเฟท
9. บันทึกปริมาตรสารละลายโซอิลเฟทที่ใช้.
10. ทำเหมือนเดิม (ข้อ 3 ถึง 9) สำหรับขวดหมายเลข II, III และ IV แต่ เติมสารละลาย $\text{I}_2(\text{aq})$ ปริมาตรต่าง ๆ กันดังแสดงข้างล่างในขั้นตอนที่ 5

ขวดหมายเลข II: สารละลายไอโอดีน 10.00 mL

ขวดหมายเลข III: สารละลายไอโอดีน 5.00 mL

ขวดหมายเลข IV: สารละลายไอโอดีน 5.00 mL

การคำนวณ

B-1. คำนวณความเข้มข้นเริ่มต้น (M) ของสารละลายไอโอดีน อะซิโตน และ HCl ในขวดหมายเลข I ถึง IV

B-2. คำนวณความเข้มข้น (M) ของสารละลายไอโอดีนที่เหลืออยู่ในขวดหมายเลข I ถึง IV ที่ 7.0 นาที

B-3. คำนวณอัตราเร็วเริ่มต้นของขวดหมายเลข I ถึง IV เป็น M s^{-1} .

B-4. อัตราเร็วของปฏิกิริยา

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [\text{I}_2]^y [\text{H}^+]^z$$

คำนวณอันดับของปฏิกิริยา x, y และ z จากอัตราเร็วตั้งต้นและความเข้มข้นตั้งต้นของอะซิโตน

ไอโอดีน และ HCl ค่าของ x, y และ z ควรปัดให้เป็นเลขจำนวนเต็มแล้วเติมลงในกระดาษคำตอบเขียนสมการอัตราเร็วหรือกฎอัตรา

B-5. คำนวณค่าคงที่อัตราเร็ว, k, สำหรับขวดหมายเลข I ถึง IV พร้อมหน่วยที่เหมาะสม

B-6. แสดงค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราเร็ว

คำตอบ

การทดลองที่ 1

ผลการทดลอง

A. การเทียบมาตรฐานสารละลายไอโอดีน (Standardization of Iodine Solution)

ความเข้มข้นของสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ในขวด0.02017 M

การไทเทรตครั้งที่	ปริมาตร		
	1	2	3
สารละลาย I_2 (mL)	5.00	5.00	5.00
สเกลบิวเรตเริ่มต้น (mL)	0	*	*
สเกลบิวเรตสุดท้าย(mL)	9.69	*	*
สารละลายมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	9.69	*	*

ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการคำนวณ = 9.69 mL

การคำนวณความเข้มข้นของไอโอดีน

อัตราส่วนของ $\text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} =$ 1 : 2



$$[\text{I}_2] \cdot V_{\text{I}_2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{0.02017 \times 9.69}{2 \times 5.00} = 0.0195 \text{ M}$$

ความเข้มข้นของ I_2 0.0195 M

B. การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างแอซีโตนและไอโอดีนในน้ำเมื่อมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

B-1. การคำนวณความเข้มข้นเริ่มต้น (M) ในสารละลายของผสม

	ความเข้มข้นในขวดหมายเลข			
	I	II	III	IV
$[I_2], M$	0.00488	0.00975	0.00488	0.00488
$[แอซีโตน], M$	1.69	1.69	3.39	1.69
$[HCl], M$	0.0250	0.0250	0.0250	0.0500

B-2. การคำนวณความเข้มข้น (M) ของไอโอดีนที่เหลืออยู่ในขวดหมายเลข I ถึง IV ที่ 7.0 นาที

	ปริมาตรในขวดหมายเลข			
	I	II	III	IV
สเกลบิวเรตเริ่มต้น(mL)	0.00	0.00	0.00	0.00
สเกลบิวเรตสุดท้าย(mL)	7.52	17.35	4.62	5.00
สารละลายมาตรฐาน $Na_2S_2O_3(mL)$	7.52	17.35	4.62	5.00

$[I_2]$ ที่เหลืออยู่ ณ เวลา 7.0 นาที(M)	0.00379	0.00875	0.00233	0.00252
---	---------	---------	---------	---------

B-3. การคำนวณอัตราเริ่มต้นของการหายไปของ I_2 ในขวดหมายเลข I ถึง IV (เป็น Ms^{-1})

$$\text{อัตราเร็วเริ่มต้นของการหายไปของไอโอดีน (Ms}^{-1}\text{)} = - \frac{d[I_2]}{dt}$$

ขวดหมายเลข	I	II	III	IV
การคำนวณอัตราเร็ว				
อัตราเร็วเริ่มต้น	2.60×10^{-6}	2.38×10^{-6}	6.07×10^{-6}	$.62 \times 10^{-6}$

B-4 การคำนวณอันดับของปฏิกิริยา x, y และ z

$$\text{อัตราของปฏิกิริยา} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[CH_3COCH_3]^x[I_2]^y[H^+]^z$$

การคำนวณค่า x	การคำนวณค่า y	การคำนวณค่า z
=	=	=
$2^x = 2.0$	$2^y = 1.0$	$2^z = 1.9$
$x = 1.22$	$y = -0.128$	$z = 1.11$
$x = 1$	$y = 0$	$z = 1$

จงเขียนสมการอัตราหรือกฎอัตรา

$$\text{อัตราของปฏิกิริยา} = k[CH_3COCH_3][H^+]$$

B-5. การคำนวณค่าคงที่อัตราเร็ว, k, สำหรับขบวนการเลข I ถึง IV พร้อมหน่วยที่เหมาะสม

ขบวนการเลข	I	II	III	IV
การคำนวณ				
ค่าคงที่อัตราเร็ว k =	6.15×10^{-5}	5.63×10^{-5}	7.16×10^{-5}	6.65×10^{-5}
หน่วย	$M^{-1}s^{-1}$	$M^{-1}s^{-1}$	$M^{-1}s^{-1}$	$M^{-1}s^{-1}$

$$\text{B-6. ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราเร็ว} = 6.40 \times 10^{-5} \text{ } M^{-1}s^{-1}$$

ตารางที่ 29 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 1 ปี 2542 ประเทศไทย
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณมา เตชะสกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มี คำรา ชสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
กลศาสตร์ของปฏิกิริยา ระหว่างอะไซด์และไอโอดีน โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง ศึกษาโดย ใช้นิวตรอนในการไทเทรต โดย ให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ - สาร - หาอัตราการเกิดปฏิกิริยา เริ่มต้น - หาอันดับของปฏิกิริยา - เขียนสมการอัตรา - หาค่าคงที่อัตรา	มี	1 2 2 2 2	คณาจารย์ภาค วิชาเคมี ปฏิบัติ การเคมีทั่วไป I ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย เกษตรศาสตร์ 2. R. Chang, Chemistry 1998, McGraw- Hill. ฉบับเป็น ภาษาไทย โดย นภดล ไซคำ และคณะ	- เทคนิคการ titrate - ปริมาณสัมพันธ - การคำนวณหาความ เข้มข้นของสารละลาย - กลศาสตร์ของปฏิกิริยา	- ความรู้และความชำนาญ ในการ titrate โดยเฉพาะ - เทคนิคการใช้ บิวเรต และปิเปต - ประสิทธิภาพในการ สังเกตจุดยุติ - การหาค่าคงที่อัตรา	- คำนวณความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร ตั้งต้นแต่ละชนิด โดยอาศัยข้อมูลที่ได้ จากการไทเทรตและข้อมูลที่ได้จาก กำหนด - นักเรียนจะต้องทราบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และเขียนสมการได้ด้วย - คำนวณความเข้มข้นของสารที่เข้าทำ ปฏิกิริยา - คำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นที่ ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อนำไปคำนวณหา อันดับปฏิกิริยาที่ขึ้นกับสารตั้งต้นแต่ละ ชนิด - เขียนสมการหรือกฎอัตราของปฏิกิริยา - คำนวณค่าคงที่อัตรา

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นและตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา วิธีวัดความเข้มข้นของสารที่เปลี่ยนไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง (7.0 นาที) และใช้การไทเทรตในการหาความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหลือในสารละลายหลังจากการทำปฏิกิริยา ดังนั้น นักเรียนจะต้องมีความเข้าใจในการใช้มาติกาจับเวลา ควรมีความชำนาญในการใช้อุปกรณ์การไทเทรต และการดูจุดยุติ นอกจากนี้ก็ต้องมีความรู้เกี่ยวกับกลศาสตร์ของปฏิกิริยาเป็นอย่างดีเพื่อนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าตอบ

โจทย์ข้อนี้ มีปัจจัยที่เป็นปัญหาคือ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะมีผลต่อการทดลอง เนื่องจากสารตั้งต้นที่ไร้ระเหยได้ง่าย นอกจากนี้ สารละลายไอโอดีนและ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้จะต้องเตรียมใหม่ ๆ

30. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

ในการทดลองนี้ นักเรียนจะต้องทำการกลั่นไอน้ำและหาสูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) จากสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ และผลผลิตที่เกิดขึ้น (unknown Y). จากการทำปฏิกิริยาเคมีของน้ำมันหอมระเหยนั้น

สำหรับการหาโครงสร้างของสาร นักเรียนจะต้องทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารอินทรีย์ในการหาหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในสาร โดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่จัดไว้ให้บนโต๊ะปฏิบัติการ รวมถึงนักเรียนจะได้ข้อมูลทาง NMR เพิ่มเติมประกอบการหาสูตรโครงสร้าง เมื่อนักเรียนทำการทดสอบหมู่ฟังก์ชันของสารเรียบร้อยแล้ว

สารเคมีที่กำหนดให้

สารตัวอย่าง Sample (บรรจุอยู่ใน vial จำนวน 1 กรัม)

Unknown Y (บรรจุอยู่ใน vial)

Anhydrous Na_2SO_4 (in a plastic vial)

Dichloromethane

Ceric ammonium nitrate solution

2,4-Dinitrophenylhydrazine (labelled as 2,4-DNP)

2% aq. NH_3

5% aq. AgNO_3

5% aq. HCl

5% aq. NaOH

5% aq. NaHCO_3

1% FeCl_3 in EtOH

0.2% aq. KMnO_4 Decolourised with easily oxidised functional groups.

Acetone (for washing)

อุปกรณ์และเครื่องแก้ว

1. Microscale kit	1 set
2. Round bottomed flask, 25 mL	1
3. Hotplate-stirrer/stand/clamps	1 set
4. Sand bath	1
5. Beaker (250 mL)	1
6. Test tube	16
7. Test tube rack	1
8. Pasteur pipette	8
9. Rubber bulb	1
10. Microspatula	1
11. Rubber tubing (1 m)	2
12. Thermometer	2
13. (ที่วางขวดกันกลม) Wooden ring	2
14. A bag of tissue paper	1
15. A bag of cotton/a piece of paper	1 set
16. Cotton gloves	1 pair
17. Vial (for recovered dichloromethane)	1
18. Wooden stick	1
19. Ice (in a bucket in each lab)	1

วิธีทดลอง

การเตรียมเครื่องมือ: ให้นักเรียนประกอบชุดกลั่น (ตามรูปที่ 1) โดยใช้ขวดก้นกลมขนาด 25 mL สำหรับใส่สารที่จะกลั่นและขวดก้นกลมขนาด 10 mL สำหรับรองรับสารที่กลั่นได้ ให้นักเรียนทำการเปิดแท่นให้ความร้อนสำหรับอ่างทรายจนมีอุณหภูมิประมาณ 150°C ก่อนทำการทดลองต่อไป

การกลั่นไอน้ำ: ผสมสารตัวอย่างที่ทำการบดละเอียดแล้วจำนวน 1 กรัม กับน้ำ 15 mL ในขวดก้นกลมขนาด 25 mL พร้อมใส่แท่งแม่เหล็กสำหรับกวน ทิ้งให้สารตัวอย่างแช่น้ำพร้อมกวนไว้ประมาณ 10 นาที ก่อนทำการกลั่นไอน้ำ เปิดน้ำที่คอนเดนเซอร์แล้วต้มสารตัวอย่าง (ควรให้อ่างทรายมีอุณหภูมิสูงกว่า 170°C ขณะทำการกลั่นเพื่อให้สารกลั่นออกมาอย่างสม่ำเสมอ) จนกระทั่งได้ปริมาณอย่างน้อย 5 mL จากนั้นให้ปิดแท่นให้ความร้อนเมื่อทำการกลั่นเสร็จ นักเรียนควรทำคอนเดนเซอร์ให้แห้งเพื่อใช้ในการทดลองต่อไป (รูปที่ 1)

Q.1) ให้นักเรียนนำ สารที่กลั่นได้ แสดงให้ผู้คุมปฏิบัติการดู พร้อมให้ผู้คุมปฏิบัติการลงลายมือชื่อในกระดาษคำตอบ ก่อนที่นักเรียนจะทำการทดลองต่อไป

การสกัดน้ำมันหอมระเหย: นำสารที่กลั่นได้ถ่ายลงในหลอดฝาเกลียวขนาด 15 mL จากนั้นเติม dichloromethane จำนวน 1 mL เพื่อทำการสกัด ให้นักเรียนทำการสกัดโดยปิดฝาเกลียวให้สนิทพร้อมทั้งเขย่าอย่างรุนแรง จากนั้นแช่ขวดไว้ในน้ำแข็งแล้วปล่อยให้สารแยกชั้น

ใช้ Pasteur pipette ดูดชั้น dichloromethane มายังหลอดทดสอบขนาด 10 mL หลังจากนั้นให้ทำการสกัดอีก 2 ครั้ง ด้วย dichloromethane ครั้งละ 1 mL แล้วนำ dichloromethane ที่สกัดได้มารวมกัน

การทำให้แห้ง: ทำ dichloromethane ให้แห้งโดยการเติม anhydrous Na_2SO_4 ลงไปและทำการกวนเป็นครั้งคราวเป็นเวลา 10 นาที

การระเหย: ให้นักเรียนใช้ Pasteur pipette ที่หุ้มปลายด้วยลวด ดูด dichloromethane ใส่ลงในขวดใสสาร (conical vial) ที่แห้ง ขนาด 5 mL (ให้นักเรียนใช้ความระมัดระวังไม่ให้ Na_2SO_4 ถูกดูดขึ้นมากับ dichloromethane)

ใช้ dichloromethane จำนวนเล็กน้อยล้าง Na_2SO_4 ที่เหลือ แล้วทำการดูด dichloromethane ใส่ลงในขวดใสสารข้างต้นด้วยวิธีเดียวกัน

ทำการกลั่น dichloromethane ที่ได้โดยใช้ชุดกลั่น Hickman และคอนเดนเซอร์ที่แห้ง (ดูรูปที่ 2) จนกระทั่งเหลือปริมาตร 1 mL ใช้ Pasteur pipette หรือ syringe ดูด dichloromethane ที่กลั่นได้ทิ้งลงในขวดใสสาร (vial) ที่เตรียมไว้ใส่ (recovered dichloromethane)

ให้นักเรียนเก็บสารที่เหลือจากการกลั่นไปตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันต่อไป

การตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชัน: ทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันของสารที่เหลือจากการกลั่น (จำนวน 1 mL) ด้วยตัวทำปฏิกิริยาที่จัดเตรียมไว้ให้บนโต๊ะปฏิบัติการ

Tollen's Reagent: เตรียมโดยเติม 5% aq. AgNO_3 จำนวน 1 หยด ลงในหลอดทดสอบขนาดเล็ก จากนั้นเติม in 5% aq. NaOH จำนวน 1 หยด นักเรียนจะได้ตะกอนสีน้ำตาลเกิดขึ้น จากนั้นเติม 2% aq NH_3 ลงในหลอดทดสอบจนกระทั่งตะกอนหายไป นำสารละลายที่ได้ไปใช้ต่อไป

Q.2) ให้นักเรียนแสดงผลการตรวจสอบในกระดาษคำตอบ พร้อมทั้งบอกหมู่ฟังก์ชันที่พบ

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารในน้ำมันหอมระเหย (S): เมื่อนำน้ำมันหอม (S) มาทำปฏิกิริยากับ CH_3I โดยมี K_2CO_3 อยู่ด้วย จะได้สาร X ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$). แต่ถ้านำสาร X มาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปจะได้ Y ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$) เป็นผลผลิตและ CO_2 .

Q.3) ให้นักเรียนตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสาร Y (สารนี้จะอยู่ในขวดใส่สาร (conical vial) โดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่จัดเตรียมไว้บนโต๊ะปฏิบัติการ เขียนผลที่ได้ในกระดาษคำตอบ พร้อมทั้งบอกหมู่ฟังก์ชันที่พบ

เมื่อเสร็จแล้ว ให้นักเรียนเซ็นชื่อและส่งกระดาษคำตอบส่วนที่ I ฉบับผู้คุมปฏิบัติการให้แก่ผู้คุมปฏิบัติการ เพื่อรับกระดาษข้อมูล ^1H NMR และกระดาษคำตอบในส่วนที่ II. ข้อมูลสเปกตรัม ^1H NMR นี้ผู้คุมปฏิบัติการจะมอบให้นักเรียน เมื่อนักเรียนส่งผลการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันเสร็จเรียบร้อยแล้วเท่านั้น

Q.4) ให้นักเรียนเขียนสูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) ที่กลั่นได้จากสารตัวอย่าง พร้อมทั้งให้บอกด้วยว่าสัญญาณ ^1H NMR ในสเปกตรัมเป็นของโปรตอนใดในโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย ให้เขียนคำตอบลงในกระดาษคำตอบ

Q.5) ให้นักเรียนเขียนสูตรโครงสร้างสาร X และ unknown Y พร้อมทั้งให้บอกด้วยว่า ^1H NMR ในสเปกตรัมของ unknown Y เป็นของโปรตอนใดในโครงสร้าง Y

คำตอบ

ตอนที่ 1

- ให้นักเรียนแสดงสารที่ได้จากการกลั่น (ควรมีปริมาณ ≥ 5 mL) แก่ผู้คุมปฏิบัติการเพื่อให้ ผู้คุมปฏิบัติการลงลายมือชื่อ
- การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันหอมระเหยที่กลั่นได้ (S) :
โปรดทำเครื่องหมาย ✓ ลงในช่องที่นักเรียนทดสอบได้

Reagents	Positive test	Negative test
0.2% KMnO_4	✓	
1% FeCl_3	✓	
2,4 -DNP		✓
Ceric ammonium nitrate	✓	
Tollen's Reagent		✓

Functional groups in S	Present	Not present
-C=C-	✓	
-OH(alcoholic)		✓
-OH(phenolic)	✓	
-CHO		✓
-CO-		✓
-COOH		✓

1. การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ Unknown Y:

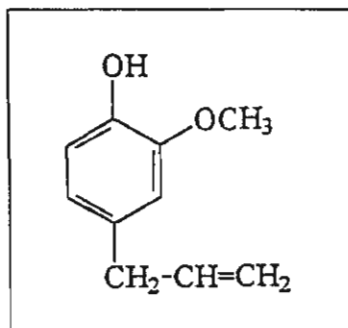
โปรดทำเครื่องหมาย ✓ ลงในช่องที่นักเรียนทดสอบได้

Reagents	Positive test	Negative test
5% HCl		✓
5% NaOH	✓	
5% NaHCO ₃	✓	
0.2% KMnO ₄		✓
1% FeCl ₃		✓
2,4-DNP		✓
Ceric ammonium nitrate		✓
Tollen's Reagent		✓
Functional groups in Unknown Y	Present	Not present
-C=C-		✓
-OH(alcoholic)		✓
-OH(phenolic)		✓
-CHO		✓
-CO-		✓
-COOH	✓	

ตอนที่ 2

1. การวิเคราะห์สูตรโครงสร้าง

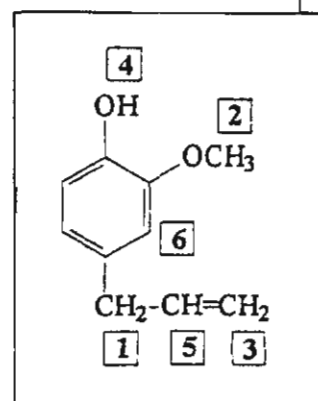
สูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) คือ :



การวิเคราะห์สัญญาณ NMR ของน้ำมันหอมระเหย (S) :

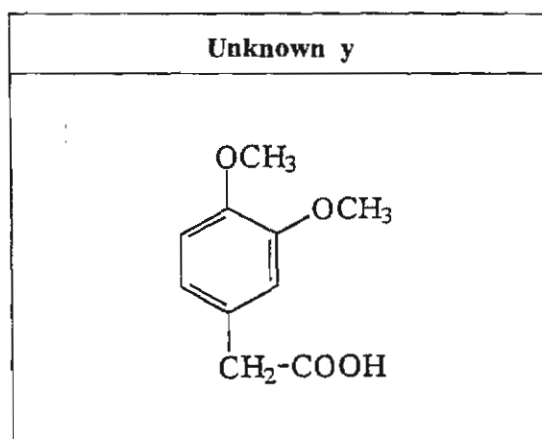
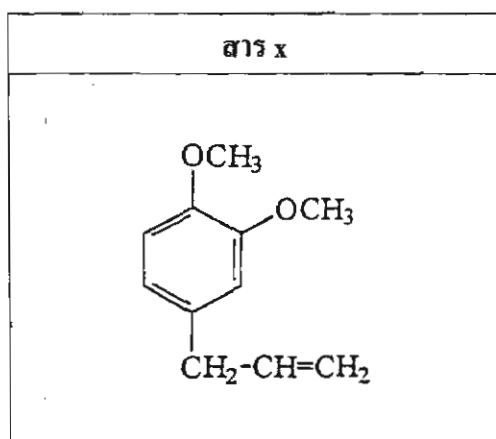
(ให้นักเรียนดูหมายเลขของสัญญาณจากข้อมูลในสเปกตรัม) ^1H NMR

Peak NO.	Chemical shift (δ , ppm)	No. of proton(s)	Multiplicity	^1H NMR Assignment
1	3.31	2H	d	
2	3.84	3H	s	6 หรือ 7
3	5.0 – 5.1	2H	m	หรือ
4	5.6	1H	s	7 หรือ 6
5	5.9-6.0	1H	m	
6	6.7	2H	s d หรือ m	
7	6.87	1H	d	



สูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) และแสดงให้เห็นว่าสัญญาณหมายเลขใดเป็นของโปรตอนใดในสูตรโครงสร้าง

1. สูตรโครงสร้างของสาร x และ unknown y;



สัญญาณ NMR ของ Unknown y :

ให้นักเรียนดูหมายเลขของสัญญาณจากข้อมูลในสเปกตรัม ^1H NMR สัญญาณของโปรตอนที่ labile จะไม่ปรากฏในสเปกตรัม

Peak No.	Chemical shift (δ , ppm)	No. of proton(s)	Multiplicity	การวิเคราะห์สัญญาณ ^1H NMR
1	3.59	2H	s	(สูตรโครงสร้างของ Unknown y และแสดงให้เห็นว่าสัญญาณหมายเลขใดเป็นของโปรตอนใดในสูตรโครงสร้าง)
2	3.86	3H	s	
3	3.88	3H	s	
4	6.81	3H	s d m	

ตารางที่ 30 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2542 ประเทศไทย
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รัตนานุกูล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้ที่ ต้องทำการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
การทดลองเป็นการกลั่นไอน้ำ ของสารตัวอย่างแล้วให้สาร ระเหย และให้ทำนายโครงสร้าง สร้าง โดยการทดสอบหาหมู่ ฟังก์ชัน โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี และ ข้อมูลทาง NMR spectrum ที่แจกให้						
1. การทดสอบหาหมู่ฟังก์ชัน โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี	มีแต่ไม่ครอบคลุม	1	1. ปฏิบัติการเคมี อินทรีย์ทั่วไป (หลักสูตรระดับ ปี 1 ใน มหาวิทยาลัย)	1. สมบัติของหมู่ต่าง ๆ และ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับหมู่ ฟังก์ชันเหล่านั้น	1. ควรมีประสบการณ์การ ทดสอบหาหมู่ฟังก์ชัน และควร ทำการทดลองซ้ำ หากเกิด ข้อสงสัย	1. หมู่ฟังก์ชันบางประเภท ไม่ให้ผลที่ชัดเจน จึงควรหาความเป็นไปได้ของหมู่ฟังก์ชันนั้น และทดสอบตามไปประกอบการพิจารณา
2. เทคนิคการกลั่นไอน้ำ	ไม่มี	3	2. ปฏิบัติการเคมี อินทรีย์ขั้นสูง (หลักสูตรระดับ ปี 2 ใน มหาวิทยาลัย)	2. ควรมีความรู้ในเรื่อง จุดเดือดของสารที่ภายใต้ ความดันต่าง ๆ	2. ควรมีความชำนาญในเรื่อง ของการประกอบชุดกลั่น เทคนิคการให้ความร้อน เพื่อให้การกลั่นเกิดขึ้นได้ไว ไม่เสียเวลา และความระวัง ในเรื่องของความปลอดภัย ในการทดลองเนื่องจากการใช้ ความร้อนสูง	
3. การวิเคราะห์ข้อมูลทาง NMR spectroscopy	ไม่มี	3	3. หนังสือสเปค โทรสโกปี	3. การวิเคราะห์ NMR spectrum	3. ควรมีการคิดโจทย์หรือทำ แบบฝึกหัดที่หาโครงสร้างจาก NMR spectrum	2. ต้องรู้สัญญาณโปรตอนต่าง ๆ รวมถึง เรื่อง splitting pattern เพื่อหาโครงสร้าง ของสาร

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ เป็นโจทย์ปฏิบัติการที่ต้องอาศัยเทคนิคขั้นสูง เพราะมีการกลั่นที่อุณหภูมิสูง และประสบการณ์การทดลอง รวมถึงการตัดสินใจในการทดลอง
มีแนวโน้มจะเสียเวลาในการทำการสอบข้อนี้จน ไม่สามารถเสร็จทันเวลา